



ÉRICA ALVES MARQUES

**DETERMINAÇÃO DO VALOR DE PREVENÇÃO
PARA CROMO EM SOLOS DO ESTADO DE
MINAS GERAIS**

LAVRAS - MG

2015

ÉRICA ALVES MARQUES

**DETERMINAÇÃO DO VALOR DE PREVENÇÃO PARA CROMO EM
SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, Curso Mestrado Profissional, área de concentração em Solos e sua Interfase com o Meio Ambiente, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques

LAVRAS - MG

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Marques, Érica Alves.

Determinação do valor de prevenção para cromo em solos do estado de Minas Gerais / Érica Alves Marques. – Lavras : UFLA, 2015.

93 p. : il.

Dissertação(mestrado profissional)–Universidade Federal de Lavras, 2015.

Orientador: João José Granate de Sá e Melo Marques.
Bibliografia.

1. Elemento-traço. 2. Cromo Hexavalente. 3. Valores orientadores. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

ÉRICA ALVES MARQUES

**DETERMINAÇÃO DO VALOR DE PREVENÇÃO PARA CROMO EM
SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, Curso Mestrado Profissional, área de concentração em Solos e sua Interfase com o Meio Ambiente, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 27 de fevereiro de 2015.

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme UFLA

Dr. Luiz Arnaldo Fernandes UFMG

Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques
Orientador

LAVRAS - MG

2015

A meu pai e minha mãe.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço por todas as oportunidades, pelas coisas e fatos bons e mesmo por aqueles que não foram tão bons, mas que contribuíram para o meu progresso e desenvolvimento.

Agradeço pela minha existência, pelos meus familiares, pelos amigos e por todas as bênçãos recebidas. Em especial ao Prof. João José e Prof. José Roberto por acreditarem no meu trabalho e servirem de exemplo em minha vida.

Aos meus amigos da INCUBACOOOP pelos bons momentos e risadas, e por me ajudarem a crescer como pessoa.

As minhas amigas Cris, Andreísa, Francinele e Alessandra pelas longas conversas e incentivos.

Ao mundo e aos seres de luz que conspiram sempre a meu favor.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

Apesar da essencialidade de alguns dos elementos-traço (ETs) ser comprovada para plantas e animais, quando encontrados acima de limites permissíveis estes podem causar diversos desequilíbrios ecológicos. Dentre os ETs, o Cr é objeto de estudo do presente trabalho, pois quando encontrado em concentrações elevadas e, sobretudo em estado de oxidação diferente de III é potencialmente perigoso à saúde humana e ao equilíbrio ambiental. Nesse sentido esta pesquisa concentra-se nos efeitos do Cr em plantas e classes de solos predominantes do Estado de Minas Gerais, tendo como objetivo estimar um valor de prevenção de Cr no solo que proteja uma população de plantas. O experimento foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras/UFLA, Lavras – MG (44° 55' W; 21° 05' S), segundo as recomendações da Resolução CONAMA 420 de 2009, ISO 11.269-2. Foram selecionadas duas classes de solo do Estado de Minas Gerais consideradas representativas. Os solos foram classificados como Latossolo e Cambissolo. As espécies de plantas foram *Zea mays* e *Phaseolus aureus*. Os tratamentos consistiram de oito doses de Cr (0, 5, 10, 20, 45, 90, 200 e 400 mg kg⁻¹ de solo seco) aplicados em solução sob a forma de dicromato de potássio. Os efeitos dos tratamentos sobre as espécies vegetais foram avaliados por meio da medição da altura de parte aérea, comprimento de raiz, massa seca da parte aérea, massa seca de raiz. Os dados foram submetidos a modelos não lineares por meio do programa STATISTIC 7.0. O valor de VP estimado encontrado neste trabalho foi de 292 mg kg⁻¹. Enquanto que o valor atual preconizado pela legislação é de 75 mg kg⁻¹. Conclui-se que diferentes doses de Cr no solo alteram o desenvolvimento da cultura do milho e do feijão com relação a sua altura e biomassa. Atributos como pH e C orgânico não se alteram com relação ao aumento das doses de Cr adicionadas ao solo. Para CXbd na cultura do milho, VP originado por HC5 é um valor mais restritivo que VP originados de HC50, o valor de 292 mg kg⁻¹ encontrado pode ser usado como ponto de partida para estudos futuros.

Palavras-chave: Elemento-traço. Cromo Hexavalente. Valores orientadores.

ABSTRACT

Despite the proven essentiality of a few trace elements (TEs) for plants and animals, when found above permissible limits, they can cause many ecological imbalances. Among the TEs, Chromium is the object of study of the present paper given that, when found in elevated concentrations and, above all, in state of oxidation different than III, it is potentially dangerous to human health and to environmental balance. In this sense, this research concentrates itself on the effects of Cr over plants and soil classes predominant in the state of Minas Gerais, Brazil, aiming at estimating a prevention value (PV) for Cr in soil able to protect a plant population. The experiment was conducted in a greenhouse of the Soil Science Department of the Universidade Federal de Lavras (UFLA), in Lavras, MG (44° 55'W; 21° 05' S), according to recommendations of CONAMA Resolution 420 of 2009, ISO 11,269-2. We selected two representative soil classes from the state of Minas Gerais. The soils were classified as Oxisol and Cambisol. The plant species were *Zea mays* and *Phaseolus aureus*. The treatments consisted of eight doses of Cr (0, 5, 10, 20, 45, 90, 200 and 400 mg kg⁻¹ of dry soil) applied in solution in the form of potassium dichromate. The effects of the treatments over the plant species were evaluated by means of measuring aerial part height, root length, aerial part dry mass and root dry mass. The data were submitted to non-linear models by means of the program STATISTIC 7.0. The PV value estimated was of 292 mg kg⁻¹, while the current value foreboded by legislation is of 75 mg kg⁻¹. We conclude that different doses of Cr in the soil alter the development of maize and beans regarding height and biomass. Attributes such as pH and organic C do not alter in relation to the increase of Cr doses added to the soil. For CXbd of the maize culture, the PV originated by HC5 is a more restrictive value than that originated by HC50. The established value of 292 mg kg⁻¹ can be used as starting point for future studies.

Keywords: Trace elements. Hexavalent chromium. Orienting values.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Porcentagens de plântulas normais de milho embebidas em concentrações crescentes de K_2CrO_4 e $K_2Cr_2O_7$	40
Gráfico 2	Porcentagens de plântulas normais de feijão embebidas em concentrações crescentes de K_2CrO_4 e $K_2Cr_2O_7$	40
Gráfico 3	Influência da adição de doses de CH_3CO_2K no crescimento do feijoeiro em LVAd	41
Gráfico 4	Influência da adição de doses de CH_3CO_2K no crescimento da cultura do milho em LVAd	42
Gráfico 5	Influência da adição de doses de CH_3CO_2K no crescimento da cultura do milho em CXbd	43
Gráfico 6	Influência da adição de doses de CH_3CO_2K no crescimento da cultura do feijoeiro em CXbd	44
Gráfico 7	Teor do macronutriente Ca encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no LVAd	53
Gráfico 8	Teor do macronutriente Ca encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no LVAd	54
Gráfico 9	Teor do macronutriente Ca encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no CXbd	55
Gráfico 10	Teor do macronutriente Ca encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no CXbd	55

Gráfico 11	Teor do macronutriente K encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no CXbd	56
Gráfico 12	Teor do macronutriente K encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no CXbd	57
Gráfico 13	Teor do macronutriente K encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no LVAd.....	57
Gráfico 14	Teor do macronutriente K encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no LVAd.....	58
Gráfico 15	Teor do micronutriente Fe encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no LVAd.....	59
Gráfico 16	Teor do micronutriente Fe encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no LVAd.....	59
Gráfico 17	Teor do micronutriente Fe encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no CXbd	60
Gráfico 18	Teor do micronutriente Fe encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no CXbd	60
Gráfico 19	Teor do micronutriente Mn encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no LVAd.....	61

Gráfico 20	Teor do micronutriente Mn encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no LVAd.....	61
Gráfico 21	Teor do micronutriente Mn encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no CXbd	62
Gráfico 22	Teor do micronutriente Mn encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no CXbd	63
Gráfico 23	Influência da adição de doses de Cr no crescimento da cultura do feijoeiro em LVAd	64
Gráfico 24	Influência da adição de doses de Cr no crescimento da cultura do milho em LVAd	65
Gráfico 25	Influência da adição de doses de Cr no crescimento da cultura do milho em Cxbd	66
Gráfico 26	Influência da adição de doses de Cr no crescimento da cultura do feijoeiro em CXbd.....	67
Gráfico 27	Diferentes concentrações de Cr na parte aérea e raiz para a cultura do milho cultivados em LVAd.....	71
Gráfico 28	Diferentes concentração de Cr na parte aérea e raiz para a cultura do feijão cultivados em LVAd	72
Gráfico 29	Diferentes concentração de Cr na parte aérea e raiz para a cultura do milho cultivados em CXbd.....	73
Gráfico 30	Diferentes concentração de Cr na parte aérea e raiz para a cultura do feijão cultivados em CXbd.....	73
Gráfico 31	Distribuição da sensibilidade das espécies para EC50 (concentração efetiva que causa danos a 50% das espécies) para CXbd	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores orientadores para Cr total e hexavalente (mg kg^{-1} peso seco).....	29
Tabela 2	Espécies Teste usadas na metodologia ISO 11269-2: 2012	31
Tabela 3	Características químicas de amostras de material dos solos utilizados (camada de 0 a 0,2 m de profundidade).....	36
Tabela 4	Valores de textura e classificação textural (CT) de CXbd e LVAd, retiradas na camada de 0 a 20 cm de profundidade.....	37
Tabela 5	Características químicas da amostra de material dos solos utilizados, tratados com (- CaCO_3 -) e (- MgCO_3 -) e adubados com (-KCl-) e (- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -).	38
Tabela 6	Atributos químicos do LVAd cultivados com milho e feijão durante 21 dias	51
Tabela 7	Atributos químicos do CXbd após o cultivo com milho e feijão durante 21 dias	51
Tabela 8	Média da produção da massa seca (mg kg^{-1}) da parte aérea e raiz de milho e feijão de plantas cultivadas em LVAd sob diferentes concentrações de Cr.....	69
Tabela 9	Média da produção da massa seca da parte aérea e raiz de milho e feijão de plantas cultivadas em CXbd sob diferentes concentrações de Cr	69
Tabela 10	Média das concentrações finais de Cr encontradas no LAVd após o cultivo de milho e feijão	75
Tabela 11	Média das concentrações finais de Cr encontradas no CXbd após o cultivo de milho e feijão	75
Tabela 12	Valores de EC50 para LVAd e CXbd	77
Tabela 13	Valores de HC5 e HC50 para CXbd na cultura do milho	80

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Justificativa	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	O cromo	17
2.2	Cromo no solo	18
2.3	Cromo em plantas	21
2.4	Risco a saúde humana e ambiental por cromo	23
2.5	Valores orientadores para solos contaminados	25
2.6	Determinação dos valores para prevenção da qualidade do solo	29
2.7	Objetivo geral	32
2.8	Objetivos específicos	32
2.9	Hipótese	33
3	MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1	Tratamento dos solos	37
3.2	Teste preliminar para escolha da fonte de Cr (VI)	39
3.3	Ensaio preliminar para observação do comportamento das culturas na presença de acetato de potássio (CH₃CO₂K)	41
3.4	Ensaio com plantas	44
3.5	Delineamento experimental e tratamentos	45
3.6	Avaliações	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Determinação do valor estimado de VP	77
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de pesquisa na área agrícola e ambiental tem reconhecido o importante papel do solo no meio ambiente. Estabeleceu-se a percepção deste como componente ativo, atuando não somente como um filtro e/ou dreno para contaminantes, mas também como um tampão natural controlando o transporte de elementos químicos e diversas outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biosfera (KABATA-BENDIAS, 2011).

Neste aspecto, trabalhos científicos vêm sendo desenvolvidos buscando conhecer a dinâmica dos contaminantes no sistema solo e efeitos tóxicos em plantas, como meios de monitorar e gerenciar áreas contaminadas e mitigar impactos ambientais (GONÇALVES, 2014).

Agências e órgãos ambientais utilizam-se de análises técnicas e valores orientadores para tomada de decisões a respeito do gerenciamento de áreas contaminadas ou suspeitas de contaminação, possibilitando ações legais para o controle do aporte de substâncias químicas no solo (FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE, 2010). Dentre estes órgãos, a Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) têm como função executar a política de proteção, conservação e melhoria da qualidade ambiental no que diz respeito à prevenção, correção da poluição ou da degradação ambiental provocada pelas atividades antrópicas, promovendo e realizando estudos e pesquisas sobre a poluição e qualidade do ar, água e solo.

Um importante instrumento para prevenção e controle da contaminação e gerenciamento de áreas contaminadas são os valores orientadores que servem como norteadores para a qualidade do solo e de águas subterrâneas, que são divididos em três categorias: Valor de Referência de Qualidade ou *background* (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Intervenção (VI), regulamentados

pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 02, de 08/09/2010 e pela Deliberação Normativa COPAM-MG nº 166, de 29/06/2011 (MINAS GERAIS, 2010).

A resolução CONAMA 420/2009 estabelece critérios e valores orientadores referentes à presença de substâncias químicas para a proteção da qualidade do solo em decorrência de atividades antrópicas. Neste documento, o órgão ambiental confirma a necessidade de uma seleção prévia dos solos de cada unidade da federação em função do seu material de origem, relevo e clima, objetivando o estabelecimento de um conjunto representativo da geomorfologia, pedologia e geologia locais (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009). No entanto, ainda é inexistente um padrão metodológico que sirva como base para a determinação de valores de prevenção para solos do Estado de Minas Gerais. As plantas, que são importantes indicadores para determinação desses valores, absorvem elementos da solução do solo, dependendo da sua disponibilidade, sejam eles benéficos ou tóxicos, e as características de absorção variam de planta para planta (FERNANDES, 2006).

Apesar da essencialidade dos elementos-traço (ETs) ser comprovada para plantas e animais, quando encontrados acima de limites permissíveis estes podem causar diversos desequilíbrios ecológicos. Esses limites são definidos pela legislação para que a qualidade do solo seja mantida, sendo necessário o conhecimento dos teores naturais destas substâncias e de sua variabilidade em solos, ou seja, do teor destes sem introdução via atividade antrópica para o monitoramento de áreas potencialmente contaminadas (PELOZATO, 2008).

Os ETs formam um grupo de substâncias químicas com particularidades relevantes e de ocorrência natural em rochas e no ambiente, podendo haver um incremento pelas atividades antrópicas. Estes, apesar de associados à toxicidade, exigem tratamento diferencial em relação aos poluentes orgânicos, pois não são modificados nem degradados (BIONDI, 2010).

Dentre os elementos-traço no solo, o Cr é objeto de estudo do presente trabalho, pois quando encontrado em concentrações elevadas e, sobretudo em estado de oxidação diferente de III é potencialmente perigoso à saúde humana e ao equilíbrio ambiental (NRIAGU; NIEBOER, 1988).

Para o gerenciamento da qualidade dos solos, a FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente) desenvolveu o Programa Solos de Minas que estabeleceu critérios e valores orientadores para a prevenção e controle da presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas em solos e águas subterrâneas do Estado. Minas Gerais é o segundo Estado brasileiro a apontar valores de referência de qualidade próprios para orientação sobre a condição da qualidade do solo.

Nesse sentido esta pesquisa concentra-se nos efeitos do Cr em plantas e classes de solos predominantes do Estado de Minas Gerais, tendo como objetivo estimar um valor de prevenção de Cr no solo que proteja uma população de plantas.

1.1 Justificativa

Para que os impactos causados pelas ações antrópicas seja mais bem avaliado, juntamente com o intuito de prevenir a contaminação de solos por ETs, torna-se necessário o conhecimento de seus teores naturais, de sua dinâmica nos solos e seus efeitos quando em concentrações tóxicas para as plantas, o que possibilitaria a utilização de práticas preventivas e/ou mitigadoras mais eficientes de forma a gerenciar a disponibilidade destes elementos.

A determinação do Valor de Prevenção (VP) é de grande importância para o gerenciamento de áreas contaminadas, sendo de caráter preventivo, utilizado para indicar alterações da qualidade do solo que possam prejudicar sua funcionalidade, e regular a introdução de substâncias químicas. Dessa forma,

torna-se importante a definição de valores orientadores para cada estado, em virtude de suas peculiaridades geomorfológicas, pedológicas e geológicas, em concordância com a Resolução nº 420 do CONAMA.

Assim, esta proposta visa à investigação dos valores de prevenção para Cr em duas classes de solos representativas do Estado de Minas Gerais, como subsídio para a revisão de critérios regionais de prevenção.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O cromo

O químico francês Louis Vauquelin descobriu o elemento cromo, ou crômio, em 1797, quando estudava o mineral crocoíta: PbCrO_4 . O nome do elemento vem do grego, *kechroma*, que significa cor. O Cr foi isolado em 1854, por Busen, e pertence ao grupo VI-B da tabela periódica, de símbolo Cr, com número atômico 24, peso atômico de 51,996 e peso específico de $7,18 \text{ kg L}^{-1}$, comumente considerado um elemento-traço. Pode ocorrer em vários estados de oxidação, como a maioria dos metais de transição, sendo mais comum encontrá-los nas formas III e VI (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2008). O Cr (VI) ocorre geralmente associado com o oxigênio na forma de oxianions como o cromato (CrO_4^{2-}) ou dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e o Cr (III) é encontrado em ambientes aquáticos na forma de Cr^{3+} ligado principalmente à matéria orgânica do solo. O Cr pode ser considerado relativamente abundante, com uma concentração média de 100 mg kg^{-1} e está presente principalmente em rochas ultramáficas e máficas. Uma das principais fontes de cromo é o mineral cromita (FeCr_2O_4), muito usado na fabricação de sal cromado (Na_2CrO_4) com diversas finalidades em indústrias. Este mineral contém entre 40% e 50% de óxido de Cr (Cr_2O_3) (SHANKER et al., 2005). O cromato de Na é um sólido amarelo, muito solúvel em água, e um agente oxidante forte. É um produto químico de base intermediária, a partir do qual todos os outros compostos de Cr são produzidos. Atualmente, existem mais de 70 compostos de cromo comercial em uso. No entanto, apenas alguns destes compostos são produzidos em grandes quantidades, como é o caso do cromato e o dicromato de Na, cromato e dicromato de K, ácido crômico, óxido de Cr e sulfato básico de Cr (DETTMER et al., 2010).

O comportamento do Cr^{3+} assemelha-se ao do Fe^{3+} e Al^{3+} em muitos aspectos. Como o Al^{3+} , o Cr^{3+} é anfótero, ou seja, pode se comportar como um ácido ou como uma base, e seu raio iônico é igual a 0,063 nm, situado entre o do Fe^{3+} (0,064) e o do Al^{3+} (0,051). Normalmente, o Cr apresenta-se na forma trivalente Cr^{3+} e sua conversão de Cr (III) a Cr (VI) é termodinamicamente favorecida (STERNA et al., 2010).

2.2 Cromo no solo

É consenso na comunidade científica de que os teores naturais de elementos-traço no solo são reflexos dos teores do material de origem e dos processos pedogenéticos. Por isso, a influência do material de origem sobre os teores de elementos-traço tem sido relatada por diversos pesquisadores como sendo determinante para a distribuição desses elementos nos solos de diversas regiões (ALLEONI; BORBA; CAMARGO, 2005; ALLOWAY, 1990; BIONDI et al., 2011; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Biondi (2010), ao estudar os teores naturais de elementos-traço em solos do Estado de Pernambuco, verificou que somente o Cu, Ni e Co podem ser diretamente relacionados ao material de origem, e que os teores naturais dos demais elementos-traço não podem ser inferidos diretamente do material de origem dos solos, visto que os processos pedogenéticos parecem ser um fator decisivo nos teores de Fe, Mn, Ba, Cr, Zn, Pb, Cd, As e Hg. A distribuição e biodisponibilidade do Cr nos solos dependem de três tipos de reações: oxidação/redução, precipitação/dissolução, e adsorção/dessorção. Estas reações basicamente estão ligadas à capacidade de transformação e biodisponibilidade do material (SALEH et al., 1989).

O comportamento do Cr nos solos é objeto de vários estudos. Autores como Kabata-Pendias (2004) citaram que a maioria do Cr contido no solo ocorre na forma trivalente (Cr^{3+}) dentro da estrutura dos minerais e óxidos de

Fe^{3+} , e a conversão de Cr (III) a Cr (VI) geralmente não é termodinamicamente favorável em condições ambientais, exceto sob condições de oxidação tais como as fornecidas por altos teores de dióxidos de Mn no solo. Com relação ao comportamento do Cr no estado de oxidação VI, este é um ânion que apresenta maior solubilidade e mobilidade no solo e nos sistemas aquáticos, sendo muitas vezes mais tóxico que o Cr (III) (ZHANG; WANG; MA, 2010). Griffin, Au e Prost (1977) verificam que a adsorção de Cr nas argilas é altamente dependente de pH. Enquanto a adsorção de Cr (VI) decresce com o incremento de pH, a adsorção de Cr(III) aumenta nessas mesmas condições. Os ânions de Cr (VI) no solo competem com os demais ânions em solução por sítios de troca na superfície de óxidos ou outros coloides de carga superficial positiva. A adsorção do íon cromato (CrO_4^{2-}) ocorre de forma similar a do HPO_4^{2-} , ambos fortemente retidos por sítios de troca, caracterizando a adsorção específica, enquanto o dicromato (CrO_7^{2-}) apresenta comportamento similar ao H_2PO_4^- , retido com menor intensidade. Entretanto o Cr (VI) é muito instável no solo, sendo solúvel tanto em solos ácidos quanto alcalinos, porém principalmente nos alcalinos, nos quais sua mobilidade é maior.

Dessa maneira o comportamento do Cr no solo pode ser alterado por complexos orgânicos, na medida em que os quelatos solúveis formados entre o metal e os ligantes orgânicos podem reduzir as concentrações desse metal na solução. Senesi e Sposito (1989) descrevem que os metais derivados da aplicação de resíduos orgânicos foram seletivamente adsorvidos nos ácidos húmicos do solo, sendo que o Cu, Ni, Zn, Fe e Cr foram mais fortemente adsorvidos em comparação ao Mn, V, Ti e Mo.

A matéria orgânica atua também como fonte de elétrons na redução do Cr (VI) para Cr (III). Por isso, a aplicação de adubos orgânicos pode diminuir os efeitos tóxicos em solos poluídos por Cr. Essa redução é favorecida pela acidez do meio, sendo mais lenta em solos alcalinos. Embora a redução do Cr (VI) seja

comum, a oxidação do Cr (III) tem sido observada aparentemente como um efeito da capacidade de oxidação de compostos contendo Mn (BARTLETT; KIMBLE, 1980).

Bartlett e Kimble (1980) realizaram um experimento para avaliar a oxidação do Cr (III) a Cr (VI) por óxidos de Mn e verificaram que ela não ocorreu em solos com baixos valores de pH, ou seja, em condições nas quais o Mn encontrava-se preferencialmente na forma reduzida. Os autores verificaram que a oxidação foi menor em solos submetidos à secagem e ao armazenamento e que as amostras secas, pulverizadas, peneiradas e armazenadas, após serem misturadas a outras amostras frescas e incubadas na capacidade de campo por dois meses, tiveram a oxidação de Cr^{3+} aumentada. Do mesmo modo, as amostras de solo com baixos valores de pH, após receberem calcário e serem incubadas a capacidade de campo, apresentaram aumento na quantidade de Cr oxidado.

No complexo sortivo do solo, várias espécies podem estar presentes influenciando a adsorção do Cr^{3+} e a oxidação por óxidos de Mn. Íons metálicos, particularmente o Al, inibem a oxidação do Cr^{3+} por óxidos de Mn, pelo fato de serem adsorvidos por estes óxidos à medida que aumenta o pH. Outro íon trivalente, o Fe^{3+} , é também capaz de inibir a oxidação do Cr^{3+} por MnO_2 (SHANKER et al., 2005).

Fendorf, Sparks e Fendorf (1994), estudando a competição de íons na oxidação do Cr^{3+} por MnO_2 , verificaram que somente o Al afetou a oxidação de Cr^{3+} a pH ≥ 4 e a pH 5. A oxidação de Cr^{3+} a Cr^{6+} pode ser influenciada pelas condições de ácido-base do meio. Em solução ácida, o produto desta oxidação é o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), enquanto em solução básica, íons cromato (CrO_4^{2-}) são produzidos.

Quando adicionado ao solo, o Cr é geralmente acumulado na camada superficial, Reginato (1978), estudando o movimento vertical do Cr em solos,

verificou que, em condições de laboratório, nas quais o elemento foi adicionado a solos de baixo teor de matéria orgânica, parte do Cr (VI) permaneceu retido nas camadas superficiais, e sua maior parte foi lixiviado.

2.3 Cromo em plantas

A absorção de Cr pelas plantas está associada às características da cultura e do meio onde a planta se desenvolve. Nesse sentido, o estado de oxidação do elemento no solo exerce importante papel. Na forma hexavalente, o Cr apresenta-se como cromato, é solúvel, penetra facilmente através da membrana celular e apresenta uma ação tóxica aguda por ser um forte agente oxidante. O Cr (III), por sua vez, é solúvel somente a valores de pH menores que 5 ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular e que têm pouca mobilidade através da membrana celular (MARTINES-LLADO et al., 2008).

O Cr pode ser absorvido pelas plantas tanto nas formas trivalente como hexavalente. Entretanto a toxicidade para as plantas é rara, devido a maior ocorrência natural do Cr na forma trivalente, caracterizada como de baixa mobilidade no solo e por restrito movimento através da membrana celular. A reação do Cr (III) com proteínas e outros coloides forma compostos com alto peso molecular, que possuem baixa permeabilidade em membranas, razão pela qual mais de 85% do Cr (III) permanecem à distância de 1 mm da superfície da raiz (QUADRO, 2008).

Na maioria das plantas, o Cr é absorvido e acumulado pelas raízes juntamente com o Fe (III), sendo pouco translocado para a parte aérea. A concentração de Cr na parte aérea das plantas é cem vezes menor que nas raízes, independentemente da espécie de Cr. Na raiz, preferencialmente, há a possibilidade de ocorrer a oxidação de Cr (III) para Cr (VI) (MARTINS, 2009).

O Cr parece ser mais tóxico para as raízes do que para a parte aérea, resultando em intensa redução do crescimento radicular. Os sintomas iniciais de toxidez são: murchamento severo e clorose nas folhas novas. O excesso de Cr nas plantas pode provocar inibição no crescimento da planta e da raiz, clorose nas folhas, desequilíbrio nutricional, indução de estresse oxidativo pela produção de espécies ativas de oxigênio, alterações na germinação das sementes, inibição enzimática e mutagênese, afetando seu crescimento e desenvolvimento, sendo esses processos essenciais à vida e à propagação da espécie (SHANKER et al., 2005).

Pelo fato do Cr não ser essencial para o desenvolvimento das plantas, elas não possuem um sistema de transporte específico para o Cr. A absorção de Cr se dá através de carreadores próprios para os elementos essenciais. Sabe-se que Fe, S e P competem com o Cr por sítios de ligação. Assim como os efeitos de toxicidade nas plantas, a absorção, a translocação e o acúmulo de Cr dependem da valência do metal (SHANKER et al., 2005).

Observando o crescimento das plantas através da germinação de sementes, Zeid (2001) notou a ocorrência da hidrólise de proteínas e do amido, formando aminoácidos e açúcares. Com teores altos de Cr, foi observada a diminuição de α e β -amilases, o que é um dos fatores para a inibição da germinação de muitas plantas, tendo em conta a insuficiência de abastecimento de açúcar para o desenvolvimento dos eixos embrionários.

Os teores de Cr em plantas de solos não contaminados são comumente menores que 1 mg kg^{-1} , raramente excedendo 5 mg kg^{-1} , e tipicamente na ordem de $0,02 - 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Em condições naturais, este elemento é raramente tóxico para as plantas, tornando-se tóxico em solos altamente básicos ou na presença de rochas que naturalmente possuem concentrações elevadas de Cr (ADRIANO, 1986).

Hossner et al. (1998) afirmam que o Cr (VI) é tóxico para a maioria das culturas em níveis que variam de 5 a 100mg kg⁻¹ em solos. Neste contexto, a proteção do solo deve ser realizada de maneira preventiva, a fim de garantir a manutenção da sua qualidade e das águas subterrâneas, e de maneira corretiva, a fim de não prejudicar suas funções, de acordo com a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2010 do Estado de Minas Gerais. Segundo Biondi (2010), a qualidade do solo pode ser definida como a capacidade que este tem de cumprir suas funções dentro de um ecossistema natural ou cultivado, sustentando a produtividade biológica e promovendo a saúde das plantas, dos animais e do homem.

Uma opção ambiental para garantir a funcionalidade do solo e a proteção dos efeitos do elemento-traço nas plantas é a determinação do valor de referência para substâncias químicas que previna os solos das alterações, por meio de testes de fitotoxicidade e/ou ecotoxicidade.

2.4 Risco a saúde humana e ambiental por cromo

A toxicidade do Cr depende da forma como ele se apresenta, sendo a forma hexavalente mais tóxica do que a trivalente, para humanos. Mas ambas as formas de Cr podem ser potencialmente tóxicas em grandes concentrações (JORDÃO et al., 1999).

Setores industriais tais como produção de ligas resistentes à corrosão, mineração, cromagem eletrolítica, adição de Cr a tijolos refratários, produção de óleos lubrificantes, curtimento de couro, e produção de pigmentos de Cr, são algumas das fontes de exposição e contaminação. Entretanto, a contaminação por Cr não é um problema que se restringe apenas aos limites industriais ou aos que trabalham diretamente com os compostos, mas é também um problema

ambiental, por ser acumulativo nos organismos vivos e em toda a cadeia alimentar (FERREIRA, 2002).

A toxicidade pode ocorrer com apenas uma única dose ou exposição, seja após contato oral, nasal ou dermal. Praticamente todos os compostos de Cr (VI) apresentam grande poder mutagênico, ou seja, são capazes de causar mutação nas células, devido ao seu acesso direto e por ser um grande oxidante. Nesse caso, pode causar coceiras e espirros, seguidos de úlceras e buracos no septo nasal. Vale destacar que, quando ingerido em grandes quantidades, o Cr pode provocar também danos aos rins, náuseas, irritações gastrointestinais, úlceras estomacais, convulsões e morte. Em contato com a pele, pode causar úlceras na região dérmica e reações alérgicas diversas, pois é um metal altamente alergênico (PELLERIN; BOOKER, 2000).

Existem diversas opiniões contrárias em relação aos efeitos do Cr (VI) para a saúde humana, uma vez que há várias rotas de exposição à forma hexavalente. Segundo a Agência Internacional para a Pesquisa do Câncer (IARC), o Cr (VI), quando ingerido, é largamente convertido a Cr (III) no estômago.

Estudos realizados por Flora (2000) apresentam estimativas da capacidade de vários órgãos humanos, populações de células e fluidos em reduzir o Cr (VI). Costa (1997) constatou que, em seres humanos, até 10% de Cr (VI) pode ser absorvido pela exposição oral. Além disso, demonstrou que pessoas expostas ao Cr (VI) permaneceram com o elemento metálico no organismo, mesmo após cinco anos de exposição. Por possuir alta semelhança estrutural com o fosfato, o Cr é absorvido e transportado por todos os tipos de células do organismo humano. Uma vez na célula, o Cr (VI) é transformado quimicamente em Cr (III), uma forma considerada mais estável. Entretanto, isso não significa que a célula esteja completamente livre dos efeitos adversos desse metal.

Um dos principais argumentos para classificar o Cr (III) como sendo de baixa toxicidade baseia-se no fato de possuir uma baixa capacidade de penetrar na célula, diferentemente do Cr (VI). Porém, no interior da célula, o Cr (VI) pode provocar mutações no DNA, uma vez que pode substituir e mimetizar os fosfatos dessa macromolécula. Nesse caso, um indivíduo exposto ao Cr (VI), mesmo após sua absorção e redução a Cr (III) em nível celular, poderá desenvolver câncer, em virtude dessas mutações. Uma vez no corpo humano, o Cr pode ser encontrado na urina, no plasma e no sangue. A determinação da concentração de metais tóxicos é realizada comumente no sangue e urina (PELLERIN; BOOKER, 2000). Atualmente, o Cr (III) é reconhecido como um elemento essencial ao metabolismo de carboidratos e de lipídeos em seres humanos. A sua atividade biológica está relacionada com a potencialização dos efeitos da insulina na conversão de glicose em CO_2 ou em lipídeos (FERREIRA, 2002). A maioria dos efeitos tóxicos causados pelo Cr ocorre no trato respiratório. Os efeitos ocupacionais em indivíduos expostos a elevados níveis de Cr incluem ulceração e perfuração do septo nasal, irritações respiratórias, possíveis efeitos cardiovasculares, gastrointestinais, hepatológicos, entre outros (SILVA, 2007). Os níveis máximos tolerados para o Cr no ambiente geral são, no ar urbano, 50 mg/m^3 ; para água em rios, 10 mg/m^3 ; água marinha, 5 mg/m^3 ; solo, 125 mg kg^{-1} , em média na alimentação, a ingestão diária não deve exceder $0,03 - 0,1 \text{ mg dia}^{-1}$ (DEMI, 2012).

2.5 Valores orientadores para solos contaminados

A grande preocupação com a qualidade e degradação ambiental vem motivando a implantação do desenvolvimento sustentável. Neste sentido, os teores de metais pesados encontrados nos solos, a determinação da adsorção em laboratórios e a avaliação da toxicidade a plantas agrícolas em casa de vegetação

são informações valiosas como subsídio para a determinação dos valores de referência para a qualidade dos solos (GONÇALVES, 2003).

A contaminação do solo é um fator de muita relevância ambiental e de saúde pública. Funcionando como um filtro, o solo tem a capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas. A migração dos poluentes através do solo para as águas subterrâneas e superficiais constitui uma ameaça para a qualidade das águas, principalmente as utilizadas para abastecimento público (PELOZATO, 2008).

Servindo como orientação para avaliar a qualidade do solo e de águas subterrâneas, os valores orientadores são concentrações de substâncias químicas usadas como referência para prevenção e controle da contaminação investigação e gerenciamento de áreas contaminadas sob investigação (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009). Dentro dos valores orientadores, existem três divisões estabelecidas: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), que serve como subsídio para interpretação de estudos ambientais de contaminação e de poluição, principalmente, no estabelecimento dos valores de prevenção (VP) e de investigação (VI), conforme preconiza o Conselho Nacional do Meio Ambiente (COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO, 2005).

Os valores de referência de qualidade (VRQ), ou *background*, representam a medida da concentração natural de elementos com pouca ou nenhuma influência humana, podendo ser estabelecidos a partir da determinação de teores naturais desses elementos no solo, com base em interpretações estatísticas de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solo (CHEN; MA; HARRIS, 1999).

O valor de prevenção (VP) é um valor entre VRQ e VI e define que a concentração no solo de uma determinada substância não pode estar acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água

subterrânea. Esse valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade da água subterrânea (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009).

O valor de intervenção é a concentração de determinada substância no solo e na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais diretos e indiretos à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. A área será classificada como contaminada e sob investigação, quando houver constatação da presença de substâncias no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos valores de intervenção (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009). A Holanda foi pioneira em criar sua lista de valores orientadores, e atualmente apresenta uma metodologia já consolidada de avaliação de risco, fundamentada em critérios científicos, denominada C-Soil. Esta lista foi desenvolvida pelo VROM - Ministerie Van Volkshuisvesting Ruimtelijk Ordering em Milieubeheer e, mais tarde, passou a ser denominada de STI - Streefwaarde, Toetsingswaarde e Interventiewaarde que significam referência, alerta e intervenção, conforme Crommentuijn (1997). A partir de 2002, na União Europeia, passou a vigorar a “Estratégia Temática para Proteção do Solo” que estabelece bases e regulamentações para manutenção ou melhoria da qualidade do solo. Esta iniciativa impulsionou diferentes grupos a reportar o estado de conservação dos solos, impactos e pressões, assim como recomendações para criação de uma política de proteção para o solo nos níveis da União Europeia (MICÓ et al., 2007). Van Camp et al. (2004) enfatizou a necessidade de se quantificar os teores de elementos-traços em solos para identificar os valores orientadores e, conseqüentemente, estabelecer padrões de qualidade do solo, como por exemplo, os VPs e VIs.

No Brasil, O Estado de São Paulo, através da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) foi o primeiro estado a estabelecer os VRQs para solos, para elementos-traço e compostos orgânicos e valores de

investigação para solos e água subterrânea, os quais foram regulamentados no ano de 2001 e atualizados no ano de 2005 por meio da Decisão de Diretoria N° 195-2005-E, de 23 de novembro, sendo o estado brasileiro que mais se aprofundou nestas pesquisas. Os valores orientadores de São Paulo (VP e VI), com exceção do VRQ, foram os adotados na Resolução Conama - Conselho Nacional do Meio Ambiente, N° 420 de 28-12-2009 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009) sendo sugerido aos demais estados brasileiros que adotassem os valores estabelecidos nessa Resolução até que sejam estabelecidos valores orientadores regionais para solos e água subterrânea. Destaca-se que ficou estabelecido o prazo de quatro anos para que cada estado da federação estabeleça seus respectivos VRQs, a contar da data da publicação daquela Resolução (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2005). No Estado de Minas Gerais, os valores orientadores de qualidade do solo e das águas subterrâneas são regulamentados pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG n° 02, de 08-09-2010 e pela Deliberação Normativa COPAM-MG n° 166, de 29-06-2011 (Minas Gerais, 2010; 2011). Minas Gerais, por meio da Fundação Estadual de Meio Ambiente (FEAM) e convênio com as universidades mineiras (UFLA, UFV, UFOP e CETEC) foi o segundo estado a estabelecer VRQ. Minas Gerais, até o momento, regulamentou a DN. 166 de 2011 estabelecendo valores de referência de qualidade para substâncias inorgânicas (MINAS GERAIS, 2011). Os valores orientadores utilizados no Brasil, para o gerenciamento da qualidade de solos contaminados ou suspeitos de contaminação pelo elemento Cr, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Valores orientadores para Cr total e hexavalente (mg kg^{-1} peso seco)

Estado	VRQ	VP	VI		
			Agrícola	Residência	Industrial
São Paulo					
Cr Total	40	75	150	300	400
Cr (VI)	-	-	0,4	3,2	10
Minas Gerais					
Cr Total	75	75	150	300	400
Cr (VI)	-	-	-	-	-

Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001).

2.6 Determinação dos valores para prevenção da qualidade do solo

Os Valores de Prevenção representam um limite para adição de metais no solo, seja por tratamento e/ou disposição de resíduos sólidos, aplicação de lodo de estações de tratamento, aplicação de efluentes tratados, aplicação de insumos agrícolas fabricados a partir de resíduos industriais, avaliação de solos utilizados em terraplanagem e avaliação de fonte de contaminação por deposição atmosférica de material particulado (COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO, 2001). As áreas agrícolas são os principais alvos para o gerenciamento ambiental por meio do Valor de Prevenção.

No Estado de São Paulo, antes de 2005, o Valor de Prevenção (VP) era denominado “Valor de Alerta”. O VA foi baseado em ensaios químicos e estabelecido como a média dos valores de VRQ e VI. O resultado indicava o limite a partir do qual o monitoramento da área deveria ser executado (COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO, 2001). No relatório de 2001, a CETESB informa que os valores de alerta foram derivados considerando a menor concentração de metais que cause fitotoxicidade, por considerar que os

contaminantes, quando disponíveis em solução, podem ser absorvidos pelas plantas ou migrar para as águas subterrâneas. Para embasar o relatório, foram utilizados dados de literatura referentes às concentrações máximas permitidas para aplicação de lodo em solos agrícolas, pelos autores Kabata e Pendias (1984), Malavolta (1976), International Council on Metals and the Environment (1997).

Em 2005, a CETESB, com o objetivo de validar o VA, publicado em 2001, para substâncias inorgânicas, optou por derivar os VAs com base em fitotoxicidade. A CETESB realizou ensaios fitotoxicológicos, seguindo critérios metodológicos adotados pela Holanda por meio da sua agência ambiental: RIVM (VERBRUGGEN et al., 2001). Esta metodologia é consagrada na Holanda, assim como em toda a União Europeia, e em diversos outros países. Consiste em calcular as concentrações de adição máxima permitida (AMP). A AMP é a adição máxima no solo de substâncias inorgânicas, por atividade antropogênicas, que não cause efeitos adversos em 95% das espécies ou dos processos do solo. Para determinar a concentração que será o VP para substâncias inorgânicas, a CETESB adotou o seguinte procedimento: Considere-se VP igual à Máxima Concentração Permitida (MCP), que é calculada pela somatória do MAP com o valor da concentração de *background* do solo (CROMMENTUIJN et al., 2000). Para plantas, a ISO 11269-2 prevê a realização de testes de 14 a 21 dias de duração com plântulas de pelo menos duas espécies teste diferentes, e o mínimo de cinco concentrações do contaminante, para que seja possível uma análise de regressão. São avaliadas a emergência e o crescimento inicial, sintomas de fitotoxicidade e biomassa no final do teste. Os resultados de emergência são expressos em EC50 (dose que causa 50% de morte em relação ao controle). A Tabela 2 mostra as espécies a serem utilizadas segundo esta metodologia.

Tabela 2 Espécies Teste usadas na metodologia ISO 11269-2: 2012

Espécies Teste		
Categoria 1 – Monocotiledôneas	Nome Científico	Família
Arroz	<i>Oryza sativa L.</i>	Poaceae
Aveia	<i>Avena sativa L.</i>	Poaceae
Trigo	<i>Triticumaestivum L.</i>	Poaceae
Cevada	<i>Hordeum vulgare L.</i>	Poaceae
Sorgo	<i>Sorghum bicolor (L.) Moench,</i>	Poaceae
Milho	<i>Zea mays L.</i>	Poaceae
Categoria 2 – Dicotiledôneas		
Mostrada branca	<i>Sinapis alba</i>	Brassicaceae
Canola	<i>Brassica napus (L.) ssp.</i>	Brassicaceae
Rabanete	<i>Raphanus sativa L.</i>	Brassicaceae
Nabo	<i>Brassica rapa ssp. Rapa (DC.)</i>	Brassicaceae
Alface	<i>Lactuca sativa L.</i>	Asteraceae
Tomate	<i>Lycopersicon esculentum Miller</i>	Solanaceae
Feijão	<i>Phaseolus aureus Roxb</i>	Fabaceae

Fonte: Adaptado International Organization for Standardization (2012).

Outra metodologia é a norma europeia ISO 22030 de 2011, editada pela ISO 22030 de 2011 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2011), que descreve um método para determinar a inibição do crescimento e da capacidade reprodutiva de plantas superiores por solos sob condições controladas. A duração do teste deve ser suficiente para incluir fitotoxicidade crônica que demonstre a capacidade reprodutiva das plantas avaliadas. O teste é aplicável para avaliar a qualidade do solo, especialmente sua função como *habitat* para plantas e permite ensaios do ciclo de vida completo do

vegetal. Busca-se com o estudo de fitotoxicidade por Cr no solo, portanto, a obtenção de uma ferramenta que possa servir para auxiliar a determinação de um valor orientador preventivo no solo, que já vem sendo utilizado com sucesso em alguns países, para a detecção de Cr em concentrações nocivas ao meio, ou para aprimorar informações sobre o gerenciamento de áreas contaminadas por Cr.

Destaca-se por fim que, na literatura nacional, existem diversos estudos de caso relacionados à fitorremediação, bioacumulação, ecotoxicidade, fitotoxicidade e fitodisponibilidade de elementos-traço, inclusive o Cr (ANDRADE, 1999; ANJOS, 1999; MARQUES, 1996; OLIVEIRA, 1995; OLIVEIRA, 2000), porém sem padronização metodológica que sirva como modelo para a determinação de valores de prevenção para solos do Estado de Minas Gerais.

2.7 Objetivo geral

Avaliar a funcionalidade do solo pela presença do Cr por meio de teste de fitotoxicidade e fornecer uma primeira aproximação do Valor de Prevenção para este elemento em solo de Minas Gerais.

2.8 Objetivos específicos

- a) Identificar o comportamento das espécies de plantas monocotiledôneas e dicotiledôneas em diferentes concentrações de Cr no solo;
- b) Obter um valor ou faixa de valores que não prejudique a produção de massa de vegetais plantados no solo.

2.9 Hipótese

Diferentes doses de Cr no solo alteram o desenvolvimento de plantas de espécies superiores, em diferentes classes de solo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras/UFLA, Lavras – MG (44° 55 W; 21° 05 S), segundo as recomendações da Resolução CONAMA 420 de 2009, ISO 11.269-2. Foram selecionadas duas classes de solo do Estado de Minas Gerais consideradas representativas. Estes solos foram selecionados usando como base o mapa de solos do Estado de Minas Gerais (FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE, 2010) e os relatórios do Projeto Solos de Minas da FEAM, para os parâmetros classe de solo e mineralogia.

Os solos selecionados para serem utilizados no experimento foram escolhidos por apresentarem os seguintes critérios: baixo teor de metais (abaixo do valor de VRQ); baixo teor de matéria orgânica (conteúdo de C orgânico não excede 15 g kg⁻¹); mineralogia similar à mineralogia predominante no Estado de Minas Gerais; textura média; pH adequado de modo a minimizar os efeitos de adsorção de Cr no solo. Seguindo tais diretrizes, foram utilizados os horizontes superficiais dos seguintes solos:

- a) Latossolo Vermelho Amarelo distrófico A moderado textura média fase floresta tropical subperenifólia (LVAd) proveniente do Município de Itumirim – MG (coordenadas UTM, SAD 69, Zona 23K, 521.209 mE, 7.646.209 mN a 874 m de altitude);
- b) Cambissolo Háptico Tb distrófico típico A moderado textura argilosa (CXbd) (coordenadas UTM 23K 501.439 mE e 7.652.434 mN a 881 m de altitude) proveniente do campus da Universidade Federal de Lavras – Lavras, MG.

As amostras de solos foram coletadas na camada de 0-0,20 m de profundidade, sob vegetação natural não antropizada, livre de adubação com fertilizantes ou agroquímicos pelo menos nos últimos cinco anos. Essas amostras foram destorroadas, secas ao ar e passadas em peneira com malha de 5 mm de abertura. Posteriormente, foram retiradas subamostras dos diferentes materiais de solos, passadas em peneira de 2 mm de abertura e realizada a caracterização química da fração terra fina seca ao ar (TFSA).

O pH em água, Ca, Mg, Al, P, K, Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados conforme Embrapa (1997), sendo o Ca, Mg e Al extraídos com KCl 1 mol L⁻¹, e P, K e os micronutrientes catiônicos pelo HCl 0,05 mol/L + H₂SO₄ 0,0125 mol/L (Mehlich 1). Também foi determinada a acidez potencial (H+Al), conforme Van Raij et al. (1987). O P remanescente foi determinado conforme Alvarez et al. (2000). A Tabela 3 mostra os teores médios dos parâmetros químicos para os solos estudados.

Tabela 3 Características químicas de amostras de material dos solos utilizados (camada de 0 a 0,2 m de profundidade)

Características*	LVAd	CXbd
pH (H ₂ O)	4,80	5,30
P mehlich (mg/dm ⁻³)	1,71	2,60
P-rem (mg/dm ⁻³)	19,58	5,31
K (mg dm ⁻³)	22	34
Ca (cmol _c dm ⁻³)	0,50	4,50
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0,07	0,23
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,60	0,20
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	7,04	2,90
SB (cmol _c dm ⁻³)	0,69	4,92
C orgânico	0,88	2,22
V(%)	9,01	34
t (cmol _c dm ⁻³)	1,30	5,16
T (cmol _c dm ⁻³)	7,74	7,86
m (%)	46,15	3,88
S (mg dm ⁻³)	15,21	16,31
Zn (mg dm ⁻³)	1,46	1,56
B (mg dm ⁻³)	0,28	0,16
Fe (mg dm ⁻³)	119,20	102,3
Mn (mg dm ⁻³)	11,56	18,6
Cu (mg dm ⁻³)	1,98	2,10

*Análises realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo do Departamento de Ciência do Solo da UFLA.

A granulometria dos solos foi determinada pelo método da pipeta (DAY, 1965) empregando-se NaOH 0,1 mol L⁻¹ como dispersante químico e agitação rápida, sendo a fração areia (2- 0,03 mm) separada por meio de peneira. Os resultados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 Valores de textura e classificação textural (CT) de CXbd e LVAd, retiradas na camada de 0 a 20 cm de profundidade

	LVAd	CXbd
Argila (g kg ⁻¹)	260	460
Areia (g kg ⁻¹)	700	350
Silte (g kg ⁻¹)	40	190
CT	Textura Média	Argila Arenosa

*Análises realizadas no Laboratório de Física do Solo do Departamento de Ciência do Solo da UFLA.

A concentração do Cr foi determinada de acordo com o método USEPA 3051 A (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999), conforme requerido na Resolução Conama 420 de 2009. As amostras de solo foram suavemente trituradas com um almofariz de porcelana. Neste método, quatro repetições de 0,5 g de solo foram digeridas em 5 mL de HNO₃ concentrado e 5 mL de água tridestilada, em frascos de Teflon hermeticamente fechados, aquecidos em forno de micro-ondas por 10 minutos. Para a caracterização do solo, foi realizada leitura do elemento Cr determinado em espectrofotômetro de absorção atômica em chama de ar-acetileno.

O teor médio do Cr para o LVAd é de 16,96 mg kg⁻¹ de solo seco e para o CXbd é de 23,10 de solo seco, valores estes certificados do padrão Montana I Soil 2710a.

3.1 Tratamento dos solos

Após a caracterização química dos solos, foi realizada a correção aplicando-se CaCO₃ e MgCO₃ na relação Ca/Mg 3:1, segundo as recomendações da 5ª Aproximação (RIBEIRO; GUIMARÃES; ALVEZ, 1999). O solo ficou incubado por 20 dias. Posteriormente, foi realizada uma adubação básica,

respeitando o nível crítico requerido para solos do Estado de Minas Gerais (5ª aproximação) e os níveis mínimos requeridos para adubação em vasos por Malavolta (1980).

Foram fornecidos aos solos, via solução nutritiva, os nutrientes K e P, respectivamente nas seguintes quantidades: 150 mg kg⁻¹ e 200 mg kg⁻¹ via KCl e NH₄H₂PO₄. A Tabela 5 traz as características químicas dos solos usados no experimento após correção química.

Tabela 5 Características químicas da amostra de material dos solos utilizados, tratados com (-CaCO₃-) e (-MgCO₃-) e adubados com (-KCl-) e (-NH₄H₂PO₄-).

Características*	LVAd	CXbd
pH (H ₂ O)	5,30	5,60
P mehlich (mg/dm ⁻³)	1,71	2,60
P-rem (mg/dm ⁻³)	19,58	5,31
K (mg dm ⁻³)	38	64
Ca (cmol _c dm ⁻³)	0,50	4,50
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0,10	0,30
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,60	0,20
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	7,04	2,90
SB (cmol _c dm ⁻³)	0,70	4,96
C orgânico	0,88	2,22
V(%)	9,01	34
t (cmol _c dm ⁻³)	1,30	5,16
T (cmol _c dm ⁻³)	7,74	7,86
m (%)	46,15	3,88
S (mg dm ⁻³)	15,21	16,31
Zn (mg dm ⁻³)	1,46	1,56
B (mg dm ⁻³)	0,28	0,16
Fe (mg dm ⁻³)	119,20	102,3
Mn (mg dm ⁻³)	11,56	18,6
Cu (mg dm ⁻³)	1,98	2,10

*Análises realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo do Departamento de Ciência do Solo da UFLA.

3.2 Teste preliminar para escolha da fonte de Cr (VI)

Mediante o exposto por Zeid (2001), foi realizado um teste de germinação de semente com o intuito de observar se estas cresciam com altas concentrações de Cr durante sua germinação.

Para escolha da fonte de Cr (VI) a ser trabalhada no ensaio fitotoxicológico e avaliação do comportamento de germinação das sementes de milho (*Zea Mays*) e feijão (*Phaseolus vulgaris* cv Carioquinha), foram realizados testes de germinação de sementes no Laboratório de Análises de Sementes do Departamento de Agricultura da UFLA, conforme as Regras para Análises de Sementes (BRASIL, 2009), submetidas a diferentes concentrações de Cr. As fontes de Cr utilizadas foram o cromato de K (K_2CrO_4) e o dicromato de K ($K_2Cr_2O_7$), em 64 subamostras com 50 sementes cada.

Semeadas em papel *germitest*, umedecidos com soluções de concentrações crescentes de Cr (0,5,10, 20, 45, 90, 200 e 400 mg L⁻¹) equivalentes a 2,5 vezes seu peso seco e com água deionizada na testemunha, as sementes foram colocadas entre duas folhas, embrulhadas em forma de rolos e levadas para câmara germinadora em posição vertical durante sete dias para sementes de milho e nove dias para as de feijão com temperatura de 25 °C.

Foi feita a contagem e classificação final das plântulas em: normais (mostram potencial para continuar seu desenvolvimento e dar origem a plantas normais), anormais (não mostram potencial para continuar seu desenvolvimento e dar origem a plantas normais) e sementes mortas (sementes que no final do teste não germinam) após o tempo necessário de germinação das culturas (BRASIL, 2009). Os resultados seguem expressos nos Gráficos 1 e 2 em porcentagens de plântulas normais.

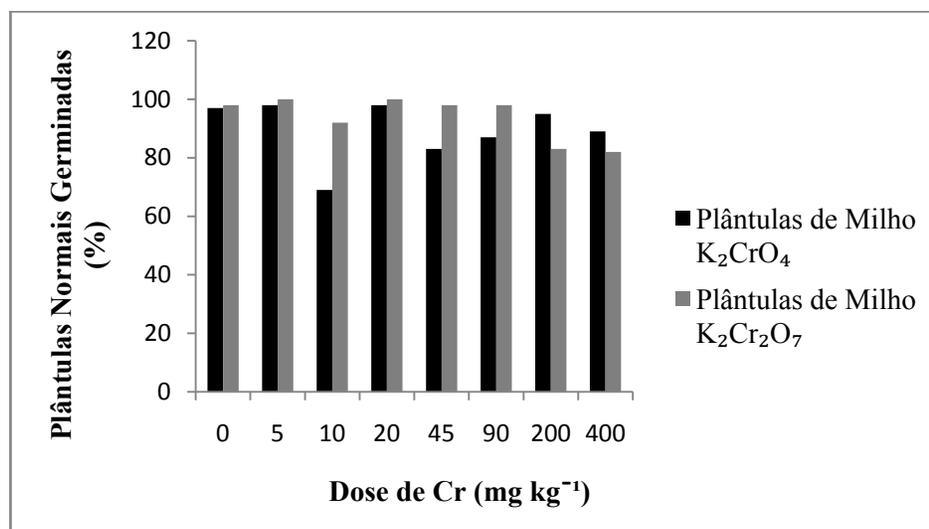


Gráfico 1 Porcentagens de plântulas normais de milho embebidas em concentrações crescentes de K₂CrO₄ e K₂Cr₂O₇

*Análises realizadas no Laboratório de Análises de Sementes do Departamento de Agricultura da UFLA.

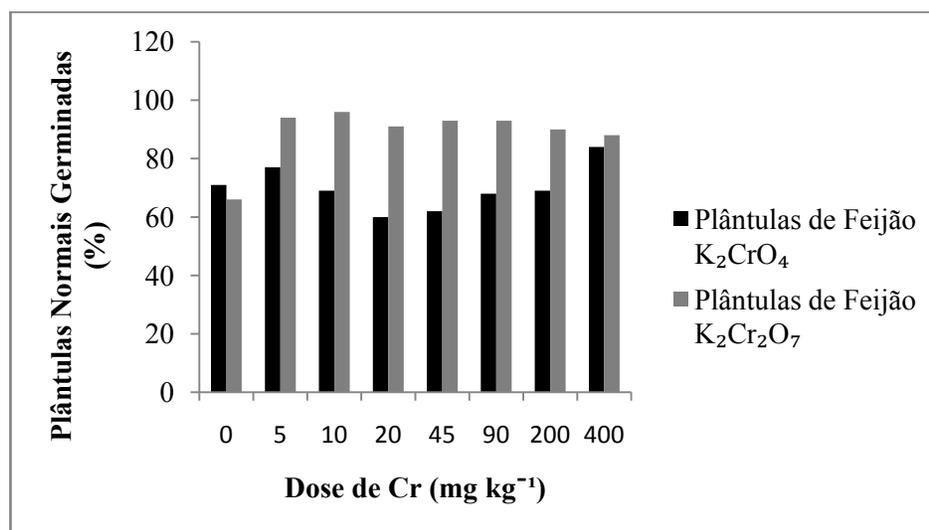


Gráfico 2 Porcentagens de plântulas normais de feijão embebidas em concentrações crescentes de K₂CrO₄ e K₂Cr₂O₇

*Análises realizadas no Laboratório de Análises de Sementes do Departamento de Agricultura da UFLA.

De acordo com os Gráficos 1 e 2, as plântulas de milho e feijão apresentaram melhores porcentagens de germinação na presença do $K_2Cr_2O_7$, sendo por este motivo selecionada como fonte de Cr (VI) utilizada no ensaio fitotoxicológico.

3.3 Ensaio preliminar para observação do comportamento das culturas na presença de acetato de potássio (CH_3CO_2K)

No Gráfico 3, é apresentada a influência da adição de doses de CH_3CO_2K no crescimento da cultura do feijoeiro em LVAd.

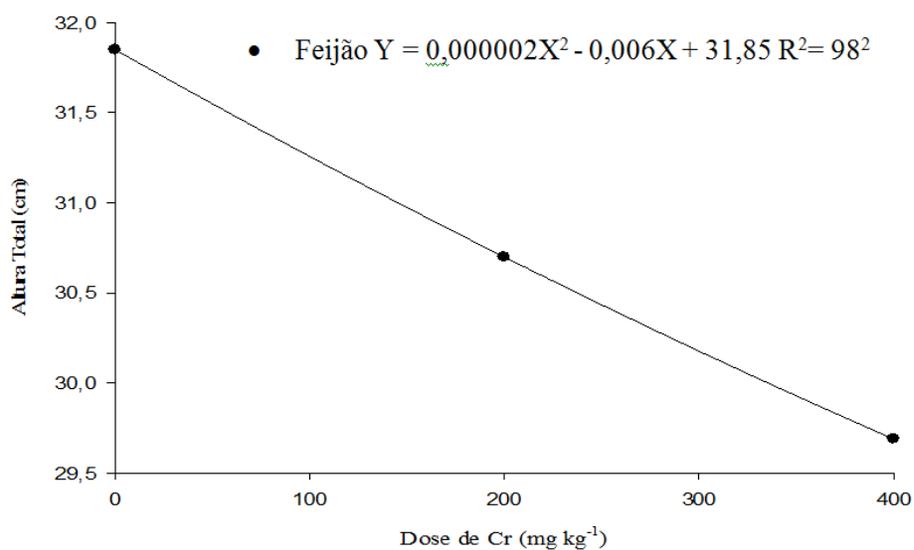


Gráfico 3 Influência da adição de doses de CH_3CO_2K no crescimento do feijoeiro em LVAd

No Gráfico 4, é apresentada a influência da adição de doses de CH_3CO_2K no crescimento da cultura do milho em LVAd.

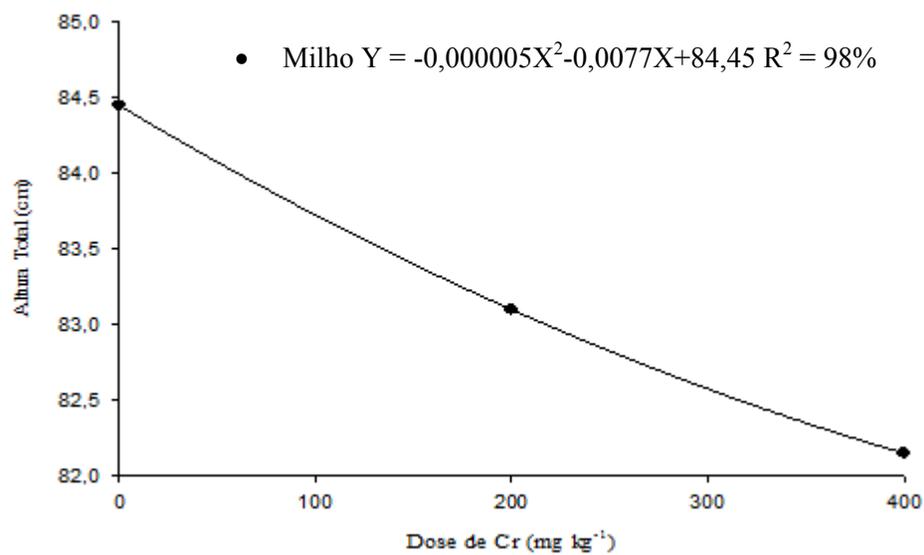


Gráfico 4 Influência da adição de doses de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ no crescimento da cultura do milho em LVAd

No Gráfico 5, é apresentado a influência da adição de doses de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ no crescimento da cultura do milho em CXbd.

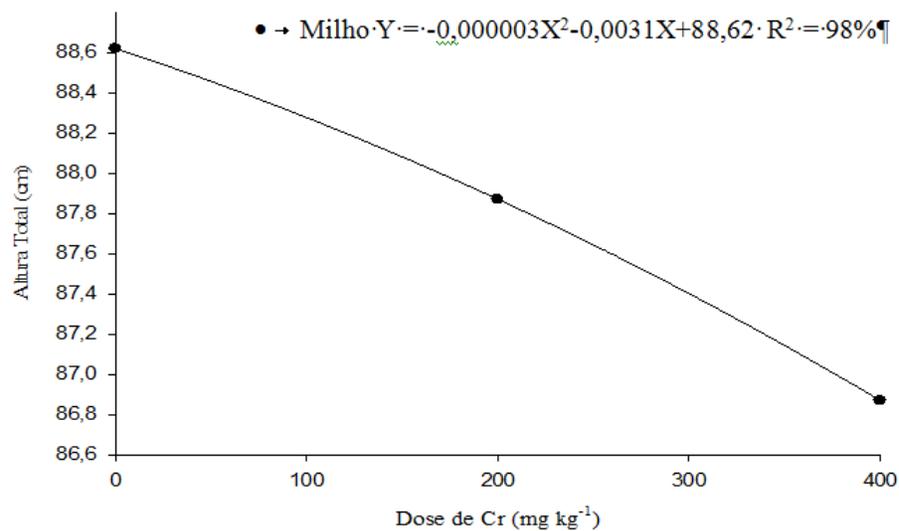


Gráfico 5 Influência da adição de doses de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ no crescimento da cultura do milho em CXbd

No Gráfico 6, é apresentada a influência da adição de doses de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ no crescimento da cultura do feijão em CXbd.

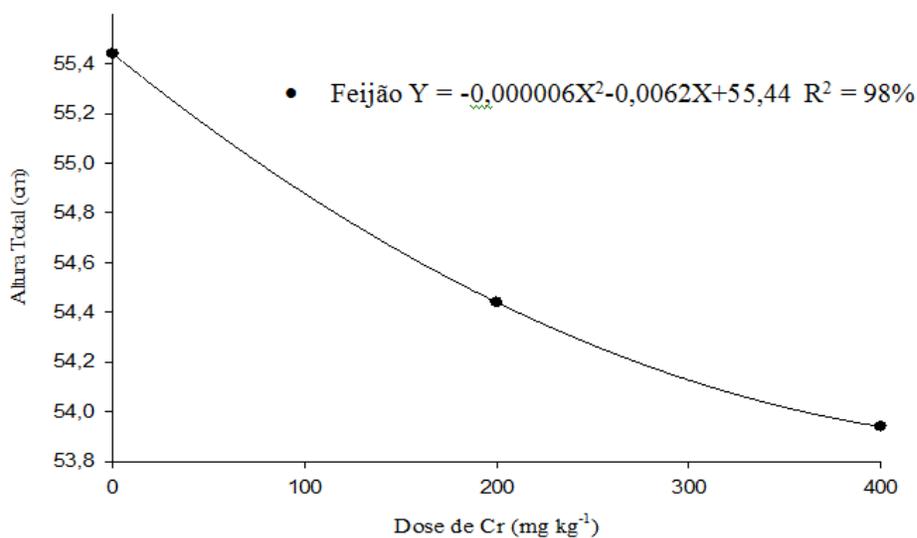


Gráfico 6 Influência da adição de doses de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ no crescimento da cultura do feijoeiro em CXbd

Os Gráficos 3 e 4 para o LVAd, cultura do feijão e milho e os Gráficos 5 e 6 para o CXbd, também para cultura do milho e feijão de acordo com a equação de regressão e diferença significativa ($p < 0,001$), mostram um pequeno decréscimo no crescimento das culturas com relação à concentração 0, demonstrando que de fato as culturas foram afetadas pelo acréscimo de Cr e não pela presença do $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$. Foram usadas as maiores concentrações 200 e 400 por estas servirem de referência para apresentarem possíveis efeitos mais drásticos.

3.4 Ensaio com plantas

O ensaio fitotoxicológico foi realizado conforme a norma ISO 11.268-2:1998 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1998). Duas espécies de plantas superiores foram selecionadas a partir da lista

1998). Duas espécies de plantas superiores foram selecionadas a partir da lista de espécies sugeridas pela ISO 11268-2: a espécie monocotiledônea milho (*Zea mays*) e dicotiledônea feijão (*Phaseolus aureus* cv Carioquinha). As sementes de ambas as plantas foram adquiridas a partir de fontes comerciais. Estas foram escolhidas, dentre outros fatores, por serem plantas de ciclo anual e de rápido crescimento, além de amplamente cultivadas em todo o Brasil.

3.5 Delineamento experimental e tratamentos

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado (DIC). Cada unidade experimental (parcela) foi constituída por um vaso com cinco plantas com capacidade de 600 dm³ de solo. Foram usadas quatro repetições.

Os tratamentos foram constituídos de oito doses de Cr (0, 5, 10, 20, 45, 90, 200, 400 mg kg⁻¹) e os valores estabelecidos são aproximadamente múltiplos de 1,8 conforme sugestão da ISO 11268-2. As concentrações foram disponibilizadas por meio de solução de dicromato de K para duas classes de solo LVAd e CXbd. Com o solo devidamente corrigido, foram adicionadas soluções aquosas de dicromato de K cujas concentrações variaram de acordo com o tratamento. Após 24 horas da incorporação do dicromato de K, 10 sementes foram semeadas. A dose de K foi parcelada no primeiro e no décimo dia do experimento para evitar uma possível salinização.

A irrigação de cada vaso foi feita por capilaridade com utilização de água destilada. Para isso, o recipiente contendo o solo com 50% da capacidade de retenção de água foi furado no fundo e por ele passado uma corda de seda trançada que foi imersa em outro recipiente contendo água. Assim, a água sobe por capilaridade pela corda até o recipiente contendo solo. Com este método, foi possível reduzir o período de rega e manter o fornecimento de água homogêneo para as plantas. O teor de umidade de cada repetição foi verificado a cada três

dias, pesando recipientes de ensaio e restaurando a perda de água. A massa de plantas foi assumida ser insignificante em comparação com a massa do solo (ALEXANDRINO, 2014).

Os recipientes de ensaio foram distribuídos aleatoriamente e rearranjados a cada cinco dias, para evitar efeitos ambientais desiguais (iluminação, temperatura, vento, etc.).

3.6 Avaliações

Ao final de 21 dias após a emergência de 70% do grupo controle, foram avaliadas as seguintes variáveis: altura da parte aérea, comprimento de raiz, massa seca da parte aérea e massa seca de raiz. A altura das plantas foi medida por paquímetro, a massa seca da parte aérea e da raiz foi obtida após serem secas em estufa a 75 °C por 16h, momento no qual se obteve peso constante.

Ao final do experimento, foram coletadas amostras de solo de cada parcela experimental:

- a) **Fertilidade**- pH em água, Ca, Mg, Al, P, K, Cu, Fe, Mn e Zn determinados conforme Embrapa (1997);
- b) **Cr Semitotal** - determinado por digestão com ácido nítrico concentrado em forno micro-ondas, sendo as leituras efetuadas em espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama, conforme o método USEPA 3051 (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998).

Para as amostras de massa seca da parte aérea e massa seca da raiz de cada repetição, foram realizadas as seguintes análises:

Macro e micronutrientes - A digestão das amostras foi feita por via úmida pesando-se 0,1 g do material seco e moído e adicionando-se 4 mL de Ácido Nítrico e 2 mL de Ácido Perclórico. Levou-se ao bloco digestor até uma temperatura de 200 °C. A determinação do teor total dos micronutrientes, Ca e Mg foi realizada utilizando espectrofotômetro de absorção atômica.

Para a determinação do teor total de K utilizou-se um fotômetro de chama. A determinação do teor total de P e S foi feita pelo método colorimétrico utilizando-se Espectrofotômetro UV/VIS.

Para análise de B, pesou-se 0,1 g do material vegetal, incinerou-se em forno Muffla a 550 °C, em seguida a cinza foi dissolvida em 10 mL de solução de Ácido Clorídrico 0,1 mol L⁻¹. Para sua determinação, o extrato foi misturado em uma solução de Ácido Oxálico-Curcumina e levou-se ao Banho Maria até evaporação. Após esfriar, adicionou-se Álcool Etilico e realizou-se a leitura no Espectrofotômetro UV VIS. A determinação do N foi feita pelo método Kjeldahl (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

Cr Semitotal - determinado por digestão com ácido nítrico concentrado em forno micro-ondas, sendo as leituras efetuadas em espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama, conforme o método USEPA 3051 (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998).

Os dados obtidos nos ensaios com as plantas foram analisados utilizando o programa Estatística Stat Scott 7.0. As variáveis massa seca e altura de plantas foram analisadas estaticamente por análise ANOVA *one-way*, seguindo o teste de regressão. Os valores de EC50 foram calculados utilizando os modelos log exponencial, modelo Gompertz, modelo Hormesis e modelo Logistic, sendo utilizado o modelo que apresentou o melhor valor de R² e significância em 95% (VAN VLAARDIGEN, 2004). Estes modelos estatísticos foram utilizados

apenas para o conjunto de dados caracterizado por tendências decrescentes dos valores de ECx. ECx é definida como a concentração que reduz a taxa de reprodução em uma determinada porcentagem em relação ao controle. O modelo logístico, exponencial, hormesis e gompertz foram os que mais se adequaram e também os mais recomendados para explicar o comportamento dos dados de EC50 e EC5, as equações desses modelos são as seguintes:

$$\text{EC50: Variável Resposta} = t / (1 + (\text{conc}/X)^b)$$

$$\text{EC5: Variável Resposta} = t / (1 + (0,2/0,8) \times (\text{conc}/X)^b)$$

(1) Modelo Logistic

$$\text{EC50: Variável Resposta} = a \times \exp(\log((a - a \times 0,5 - b \times 0,5) / a) \times (\text{conc}/X)) + b$$

$$\text{EC5: Variável Resposta} = a \times \exp(\log((a - a \times 0,2 - b \times 0,8) / a) \times (\text{conc}/X)) + b$$

(2) Exponencial

$$\text{IC50: Variável Resposta} = (t \times (1 + h \times \log \text{conc})) / (1 + ((0,5 \times (\log \text{conc}) / 0,5) \times (\log \text{conc}/X)^b))$$

$$\text{IC5: Variável Resposta} = (t \times (1 + h \times \log \text{conc})) / (1 + ((0,25 \times (\log \text{conc}) / 0,75) \times (\log \text{conc}/X)^b))$$

(3) Modelo Hormesis

$$\text{EC50: Variável Resposta} = g \times \exp((\log(0,5)) \times (\text{conc}/X)^b)$$

$$\text{EC5: Variável Resposta} = g \times \exp((\log(0,8)) \times (\text{conc}/X)^b)$$

(4) Modelo Gompertz

Em que:

b = Parâmetro estimado entre 1 e 4

X = ICP para um conjunto de dados

log conc = concentração de exposição, transformada em log

a, g ou t = interseção y (resposta do controle)

Para obter o valor de prevenção para solos, deve-se encontrar valores de EC50 e EC5 para cada concentração teste em solos do Estado de Minas Gerais, utilizando plantas e organismos do solo recomendados pelas normas internacionais e que ao mesmo tempo sejam representativos no estado. Após os EC50 serem determinados, o valor de HC5 e HC50 pode ser calculado para cada meio avaliado. Como os valores de HC5 são mais protetores que os de HC50, os primeiros se tornam mais recomendáveis para se estabelecer o valor de VP. Após os HC5 estabelecidos, estes serão somados ao valor de referência de qualidade (VRQ) por meio das equações 1 ou 2:

$$VP = VRQ + HC5 \text{ (produzido por EC50)} \quad (1)$$

$$VP = VRQ + HC5 \text{ (produzido por EC20)}. \quad (2)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como apresentado no Quadro 1, os solos selecionados foram usados neste trabalho por apresentarem concentração de Cr com valor abaixo dos limites legais, ou seja, do VRQ da Deliberação Normativa 02 de 2010 do Estado de Minas Gerais.

Amostra	Cr
	--- mg kg ⁻¹ de solo seco ⁽¹⁾ ---
LVAd	2,9
CXbd	4,7
VRQ ⁽²⁾	75

Quadro 1 Análise do teor de Cr (USEPA 3051A) das amostras

⁽¹⁾ Valores certificados do padrão Montana I Soil 2710a.

⁽²⁾ Valor de Referência de Qualidade.

Fonte: Minas Gerais (2010).

A concentração natural de Cr presente no solo foi considerada o ponto inicial para adição de Cr por meio do dicromato de K. Das oito concentrações de Cr, cinco (0, 5, 10, 20 e 45 mg kg⁻¹) estão abaixo do valor de intervenção agrícola e duas (200 e 400 mg kg⁻¹) ultrapassam o limite estabelecido da Deliberação Normativa nº 2 de 2010 (MINAS GERAIS, 2010) para o cenário agrícola (VI agrícola). Os valores acima de VI fazem com que as áreas sejam classificadas como áreas contaminadas e se tornem inadequadas para a utilização em campos agrícolas.

Estudos relatam que o nível crítico para a toxidez na solução do solo, seja para Cr (III) ou Cr (VI), dentre várias espécies entre 1 e 5 mg L⁻¹ (MALAVOLTA, 2006). Kabata-Pendias (2011) apresenta as concentrações totais de elementos consideradas excessivas do ponto de vista fitotóxico e teores de 75 - 100 mg kg⁻¹ para Cr já são considerados extremamente agressivos para

plantas. Por estes fatores, o presente estudo trabalhou com faixas de doses de Cr consideradas inadequadas para campos agrícolas e também consideradas fitotóxicas. A Tabela 6 e Tabela 7 mostram os atributos químicos do LVAd e CXbd após o cultivo com milho e feijão durante 21 dias.

Tabela 6 Atributos químicos do LVAd cultivados com milho e feijão durante 21 dias

Dose de Cr (mg kg ⁻¹)	pH em água		M.O (dag kg ⁻¹)	
	Milho	Feijão	Milho	Feijão
0	6	6	2,6	2,6
5	6	6	2,2	2,8
10	6	5,7	2,6	2,6
20	5,7	5,8	3	2,8
45	5,7	5,8	3,1	2,6
90	5,6	5,7	3,1	2,8
200	6	5,8	3,2	2,8
400	5,6	5,7	2,1	2,6

*Análises realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo do Departamento de Ciência do Solo da UFLA.

Tabela 7 Atributos químicos do CXbd após o cultivo com milho e feijão durante 21 dias

Dose de Cr (mg kg ⁻¹)	pH em água		M.O (dag kg ⁻¹)	
	Milho	Feijão	Milho	Feijão
0	6	5,9	3	1,3
5	6	5,9	3,4	1,4
10	5,7	5,8	3,1	1,2
20	5,7	5,7	3	1,2
45	5,7	5,6	3,1	1,4
90	5,6	5,6	3	1,3
200	5,7	5,5	3	1,3
400	5,7	5,5	3	1,3

*Análises realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo do Departamento de Ciência do Solo da UFLA.

O pH é um dos mais importantes fatores no controle do comportamento de Cr; mudanças neste parâmetro alteram a distribuição do Cr entre os componentes do solo (MATOS et al., 2008). Foi observada redução nos valores de pH no LVAd na maior concentração de Cr cultivado com milho (pH com valor 6 no controle para 5,6 na concentração de 400 mg kg⁻¹) e no LVAd, cultivado com feijão (pH com valor 6 no controle para 5,7 na concentração 400 mg kg⁻¹).

Para o CXbd cultivado com milho (pH com 6 no controle para 5,7 na concentração 400 mg kg⁻¹) e CXbd cultivados com feijão (pH 5,9 no controle para 5,5 mg kg⁻¹ na concentração 400 mg kg⁻¹), também se observou redução nos valores de pH.

Estudos anteriores realizados por Martins (2009) em lodo de curtume contendo doses de até 500 mg kg⁻¹ relatam que esta faixa de variação estreita no pH não interfere no comportamento do solo. Ribeirinho et al. (2012) testando lodo de esgoto não tratado com cal, contendo concentrações de até 800 mg kg⁻¹ de Cr, considerou as variações de pH similares aos encontrados no CXbd cultivado com feijão não relevantes e não significativas.

Com relação aos solos controle, não houve variação de M.O para as diferentes doses de Cr nos dois solos avaliados (LVAd e CXbd). Observou-se que o Cr, indiferente da sua concentração, não exerceu efeito sobre a matéria orgânica. Ribeirinho et al. (2012) testando lodo de esgoto não tratado com cal, contendo concentrações de até 800 mg kg⁻¹ de Cr, também não observou diferença nos teores de M.O entre as doses de Cr.

As equações de regressão ajustadas para os teores dos macronutrientes (K e Ca) e micronutrientes (Fe e Mn) na raiz e parte aérea para as culturas do milho e feijão no LVAd e CXbd, em função das doses de Cr aplicadas, mostram que este elemento-traço afeta de forma sempre inversamente proporcional para cada parte da planta, no teor dos referidos macronutrientes e micronutrientes

independentemente do tipo de solo e da cultura variando apenas os valores encontrados.

Os Gráficos 7 e 8 para o LVAd, cultura do milho e feijão e os Gráficos 9 e 10 para o CXbd, também para cultura do milho e feijão de acordo com a equação de regressão e diferença significativa ($p < 0,001$), mostram um decréscimo no teor de Ca conforme as doses de Cr foram aumentando.

Os resultados obtidos confirmam as observações de Gussarson (1994) e Gussarson et al. (1996), que trabalharam com *Betula pendula*. Eles observaram que o teor de Ca diminuiu com a aplicação de Cd, sendo este de comportamento muito semelhante ao do Cr, principalmente na raiz da planta, mas sendo notado também na parte aérea.

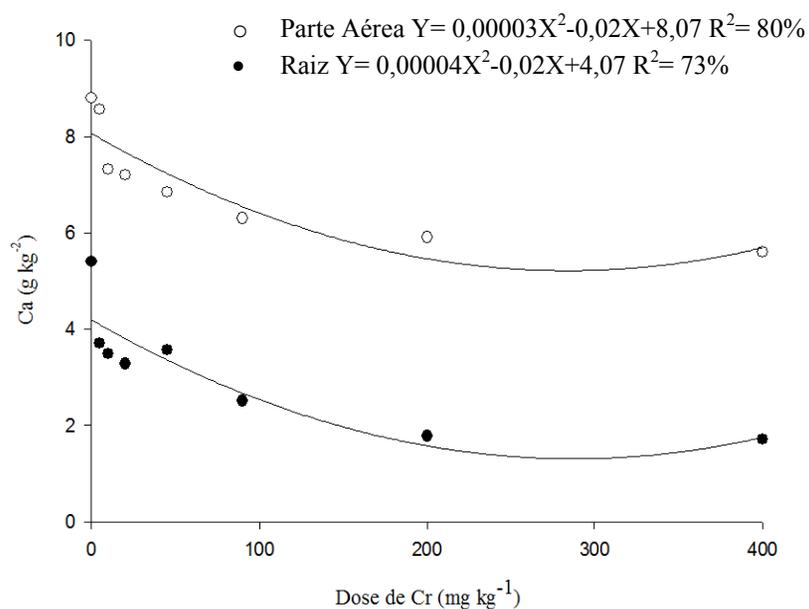


Gráfico 7 Teor do macronutriente Ca encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no LVAd

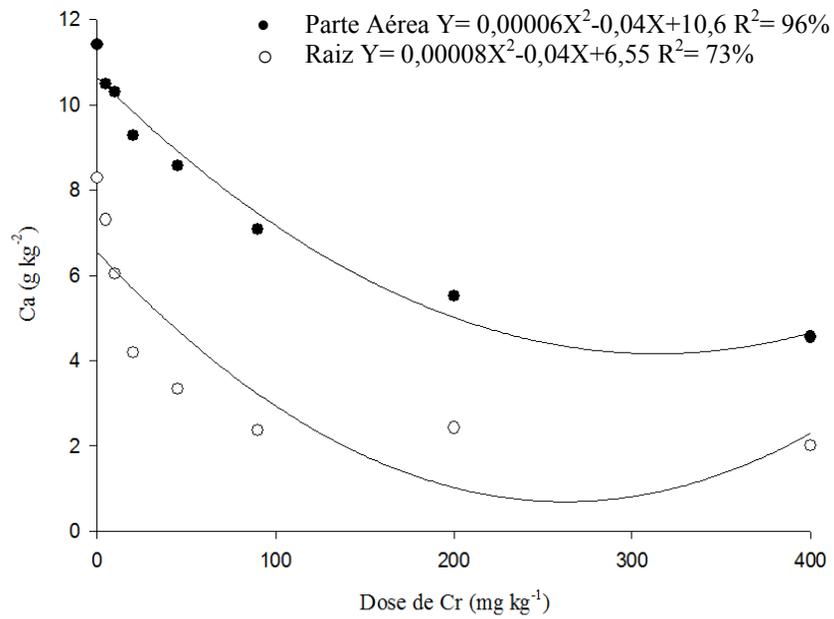


Gráfico 8 Teor do macronutriente Ca encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no LVAd

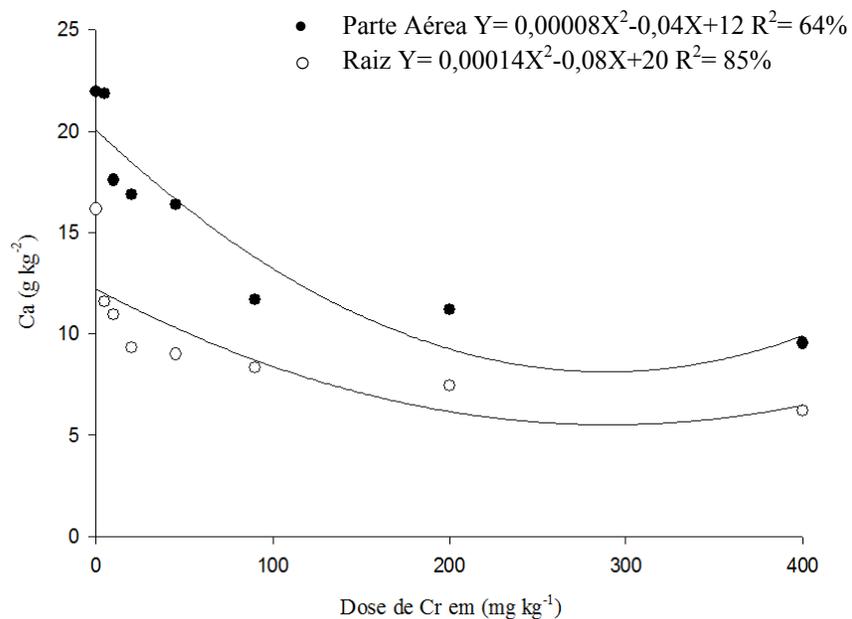


Gráfico 9 Teor do macronutriente Ca encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no CXbd

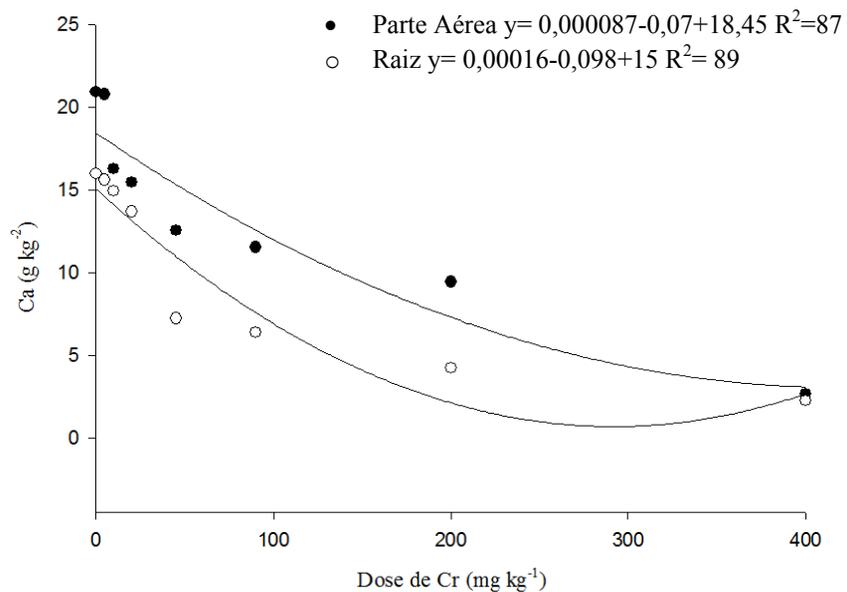


Gráfico 10 Teor do macronutriente Ca encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no CXbd

Nos Gráficos 11, 12, 13 e 14, estão os teores de K analisados nas plantas de milho e feijão para LVAd e CXbd onde se observa ao nível de 5% de significância uma diminuição na absorção de K tanto nas raízes quanto na parte aérea. De acordo com Kabata-Pendias (2004), adições de Cr resultam em diminuição da concentração de K presente principalmente na raiz das principais culturas.

Tal situação também foi observada por Castilhos, Vidor e Tedesco (2001) ao analisar plantas de soja. Ele relata que a absorção dos macronutrientes pela presença do Cr (VI) provocou significativa redução das quantidades de N, P, K, Ca e Mg e aumento de Cr, absorvido pelas plantas principalmente nas dosagens superiores a 5 mg kg⁻¹.

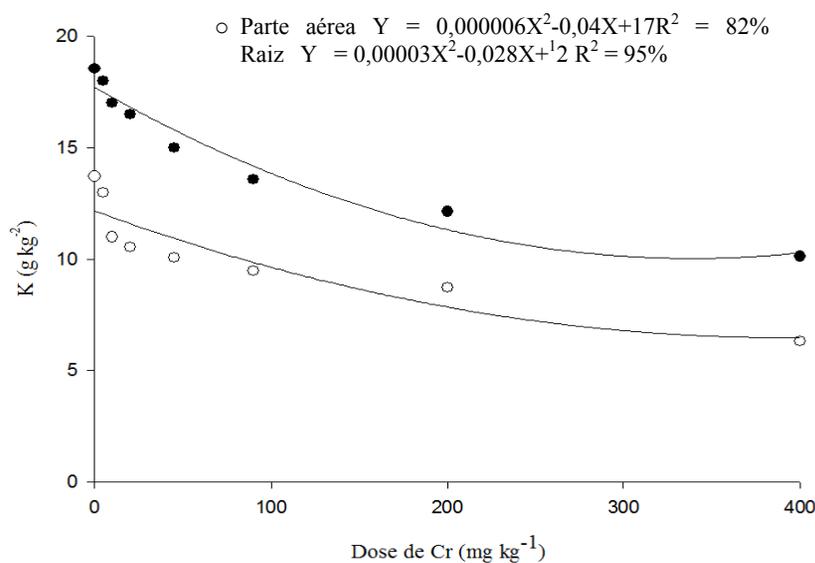


Gráfico 11 Teor do macronutriente K encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no CXbd

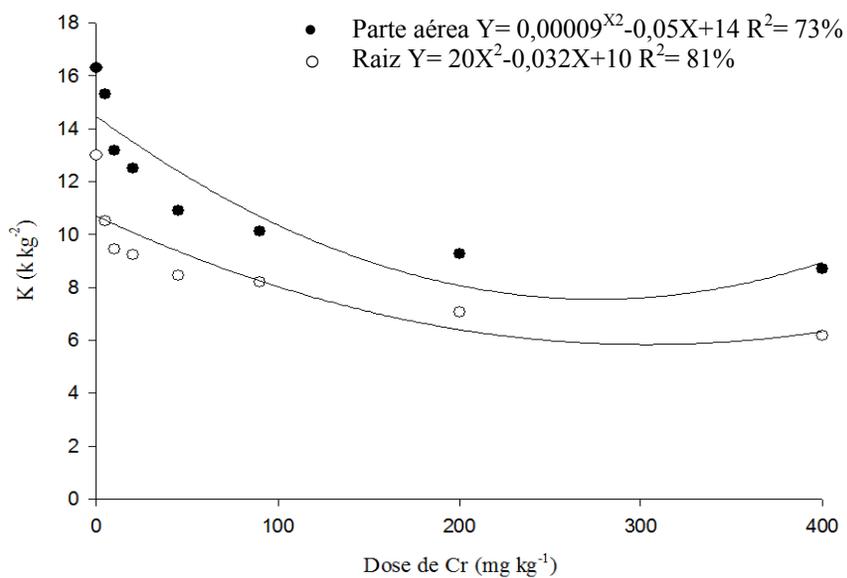


Gráfico 12 Teor do macronutriente K encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no CXbd

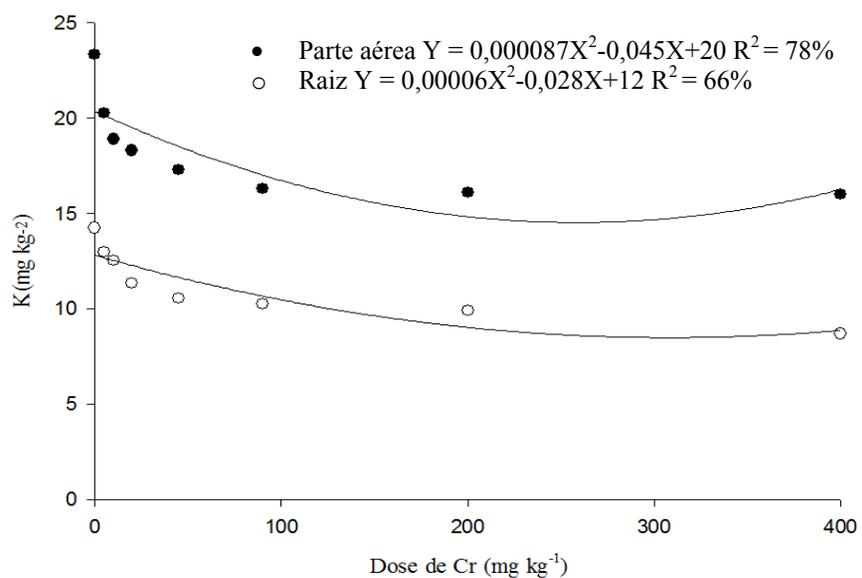


Gráfico 13 Teor do macronutriente K encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no LVAd

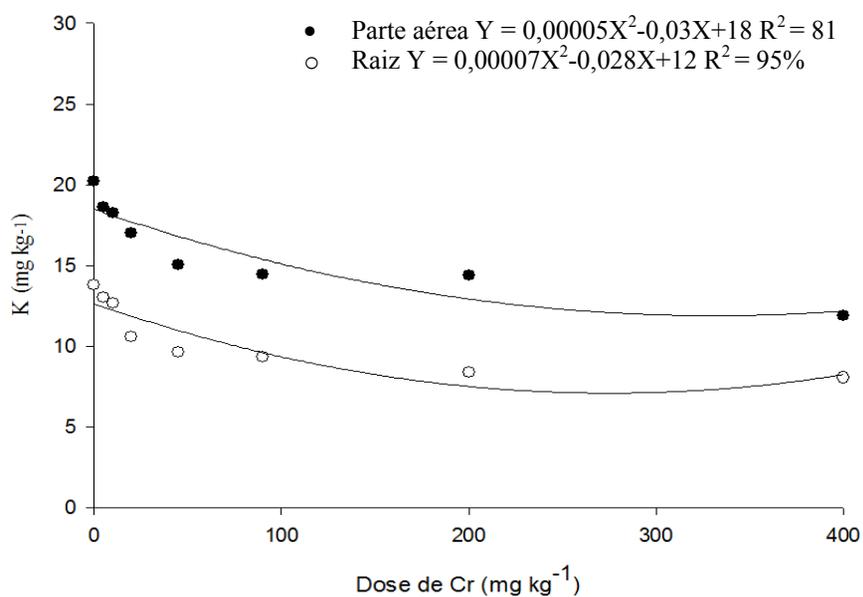


Gráfico 14 Teor do macronutriente K encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no LVAd

Os Gráficos 15, 16, 17 e 18 mostram os resultados para o micronutriente Fe e os Gráficos 19, 20, 21, e 22 para o micronutriente Mn. Nota-se que, independentemente da cultura e do tipo de solo, quanto maior a concentração de Cr menor a presença do Fe e Mn na raiz e parte aérea das plantas. Castilhos, Vidor e Tedesco (2001) também observaram a redução na absorção de Mn em diferentes espécies, com a aplicação de elementos-traço. De acordo com Kabata-Pendias (2004), o aumento da concentração de Cr gera como resultado a redução de grande parte dos principais nutrientes essenciais dentre eles o K, P, Fe e Mg.

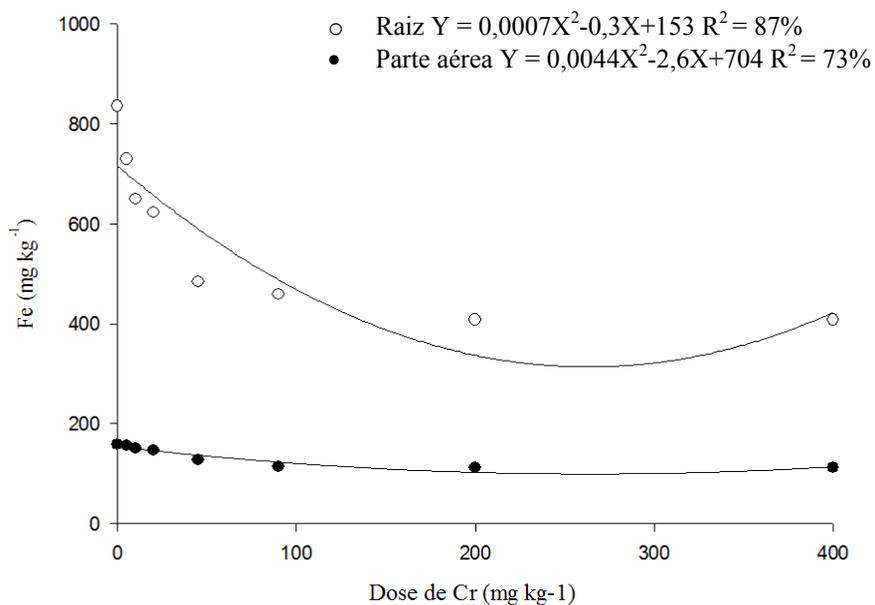


Gráfico 15 Teor do micronutriente Fe encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no LVAd

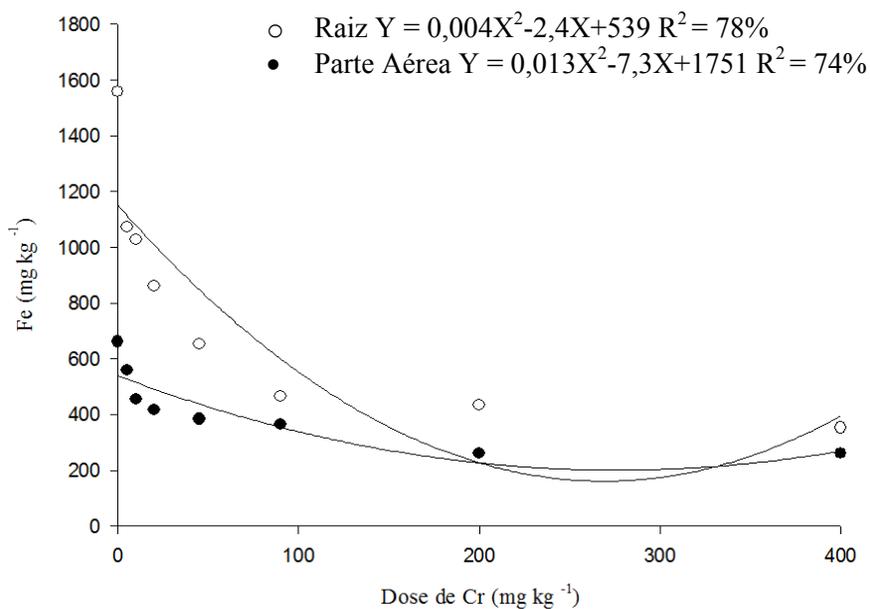


Gráfico 16 Teor do micronutriente Fe encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no LVAd

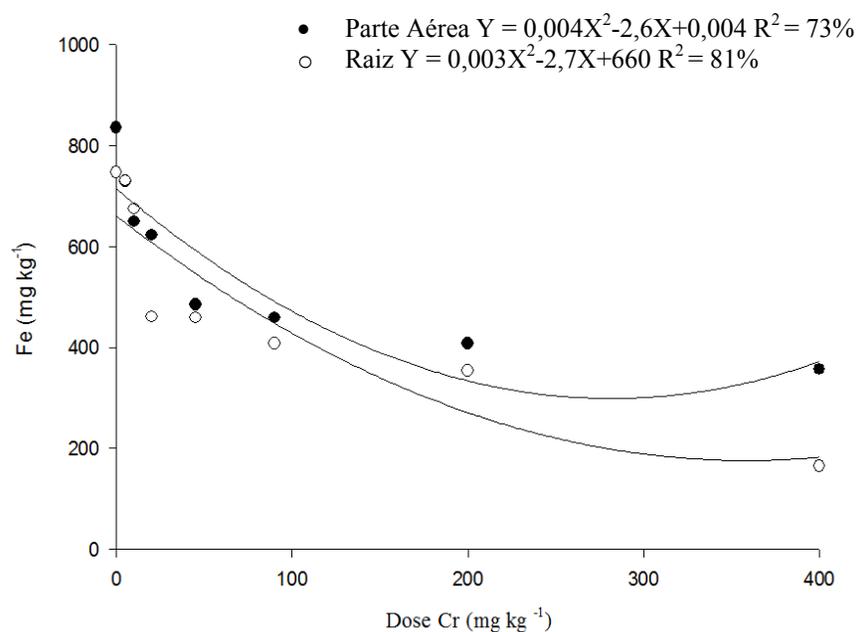


Gráfico 17 Teor do micronutriente Fe encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no CXbd

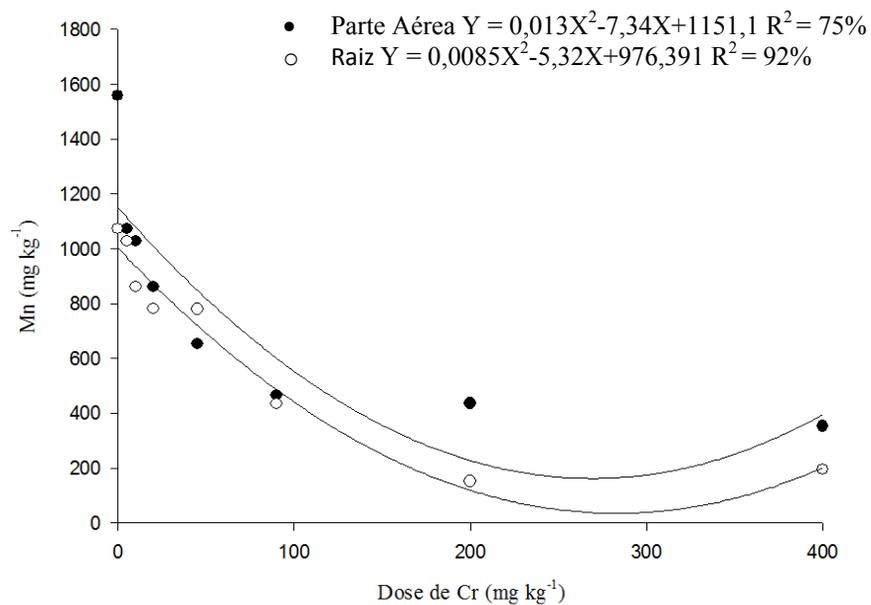


Gráfico 18 Teor do micronutriente Fe encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no CXbd

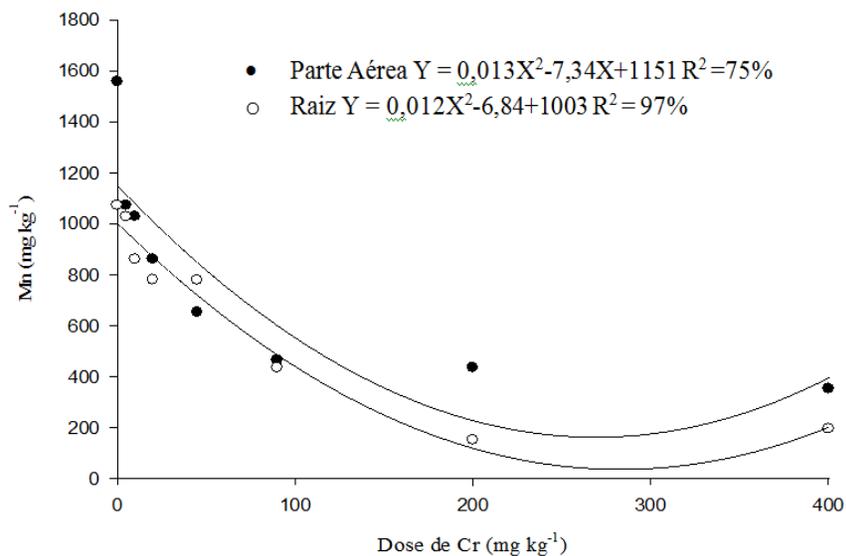


Gráfico 19 Teor do micronutriente Mn encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no LVAd

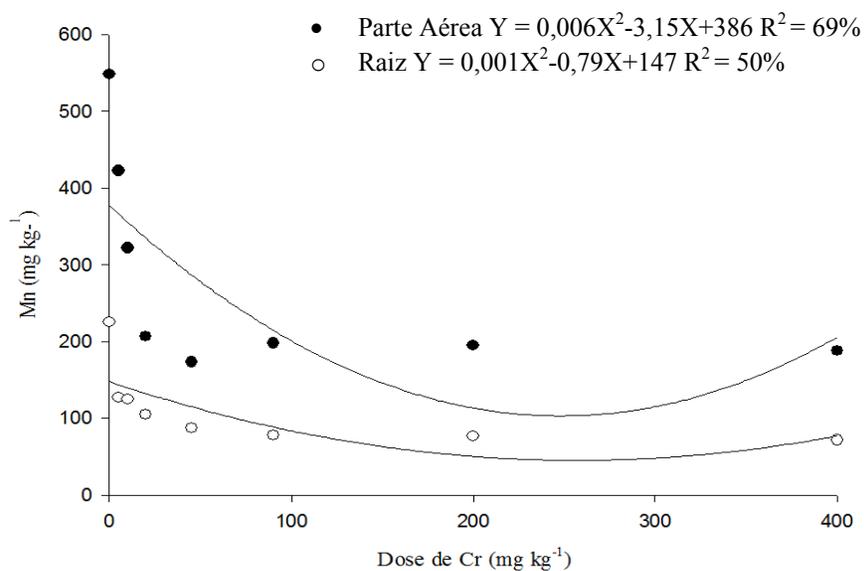


Gráfico 20 Teor do micronutriente Mn encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no LVAd

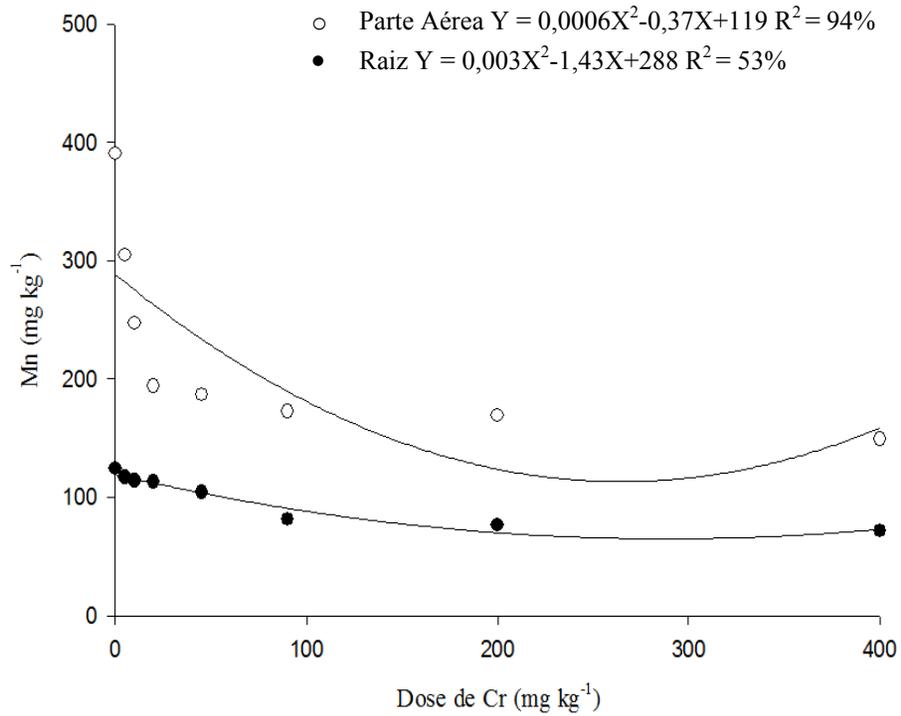


Gráfico 21 Teor do micronutriente Mn encontrado na parte aérea e raiz de plantas de milho, em função de doses crescentes de Cr no CXbd

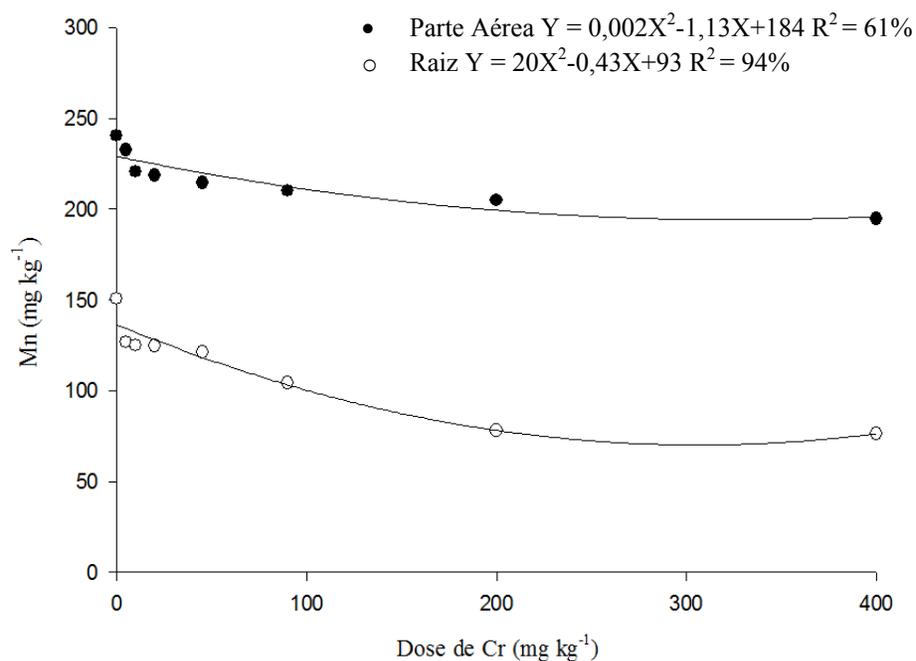


Gráfico 22 Teor do micronutriente Mn encontrado na parte aérea e raiz de plantas de feijão, em função de doses crescentes de Cr no CXbd

No Gráfico 23, é apresentada a influência da adição de doses de Cr no crescimento da cultura do feijoeiro em LVAd.

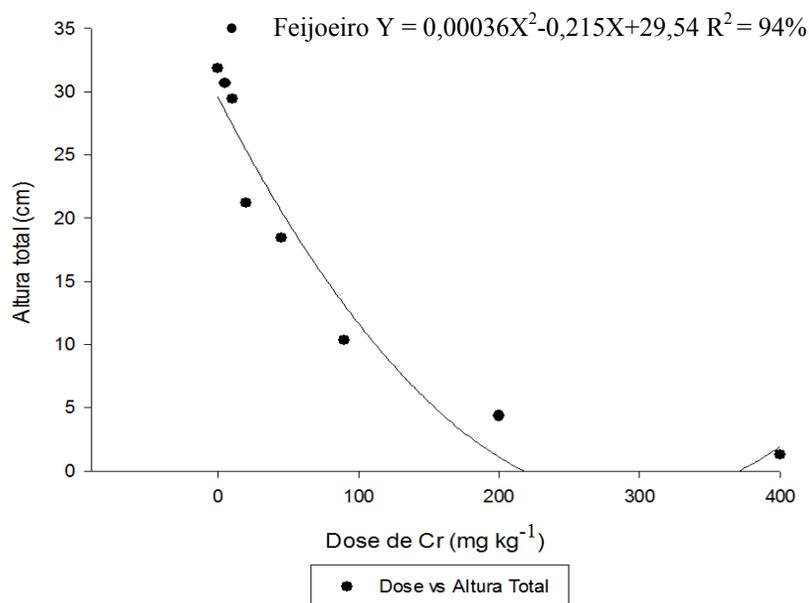


Gráfico 23 Influência da adição de doses de Cr no crescimento da cultura do feijoeiro em LVAd

A equação quadrática ajustada entre as concentrações de Cr (VI) equação ($Y = 0,00036X^2 - 0,215X + 29,54$) apresentou um coeficiente $R^2 = 94\%$ significativo ao nível de 1%, demonstrando que a altura total das plantas foi negativamente afetada pelo aumento da concentração de Cr (VI). Nota-se que quanto maior a concentração de Cr no solo, menor a altura das plantas.

Estudos de Parr e Taylor Júnior (1998) demonstram que com níveis de até 400 mg kg⁻¹, o crescimento e altura do feijão foram significativamente afetados. Castilhos, Vidor e Tedesco (2001), estudando doses crescentes de Cr no solo na cultura da soja, pertencente à mesma família do feijão (Fabaceae) também encontraram redução na altura das plantas.

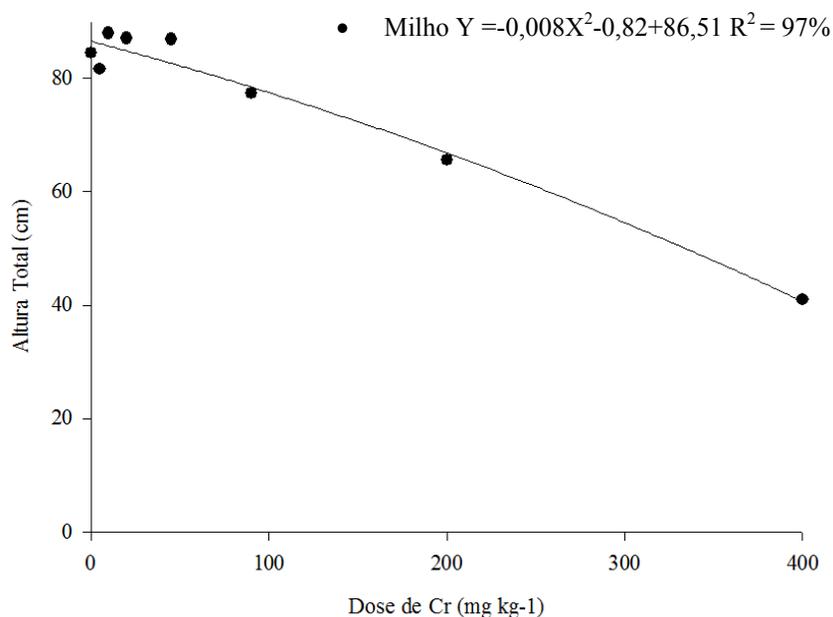


Gráfico 24 Influência da adição de doses de Cr no crescimento da cultura do milho em LVAd

No Gráfico 24 para cultura do milho com análise de regressão quadrática e equação ($Y = -0,008X^2 - 0,82 + 86,51$), o R^2 foi de 97%, significativo ao nível de 1%. As concentrações 5, 10, 20 e 45 mg kg⁻¹ apresentaram altura superior à concentração 0 mg kg⁻¹.

Hossner et al. (1998) indicam que pequenas concentrações de elementos-traços podem estimular o desenvolvimento dos vegetais. E Marchiori Júnior (2002) mostraram que o Cr produz algum efeito estimulante para o crescimento das plantas, sendo desta forma visto em algumas culturas com Cr alturas superiores as de plantas sem a presença deste elemento-traço.

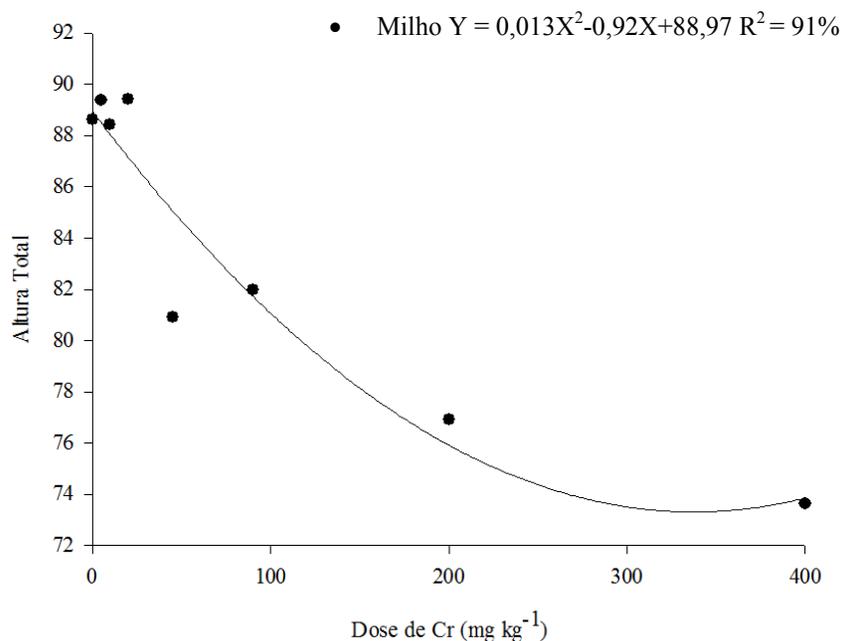


Gráfico 25 Influência da adição de doses de Cr no crescimento da cultura do milho em Cxbd

Ao observar o Gráfico 25, é possível verificar que as plantas de milho cultivadas no Cxbd para análise de regressão quadrática equação ($Y = 0,013X^2 - 0,92X + 88,97$) indicou um coeficiente $R^2 = 91\%$ significativo ao nível de 1%. As concentrações 5 e 10 mg kg⁻¹ apresentaram alturas superiores com relação à concentração 0 mg kg⁻¹, podendo tal efeito também ser explicado por Hossner et al. (1998) e Marchiori Júnior (2002).

As concentrações 20, 45, 90, 200 e 400 mg kg⁻¹ tiveram alturas decrescentes e inferiores quando comparadas com a concentração 0 mg kg⁻¹. Chang, Warneke e Page (1992) verificaram que teores no tecido acima de 5,9 mg kg⁻¹ causaram 50% de retardamento no crescimento de plantas de milho, como as observadas no Gráfico 25.

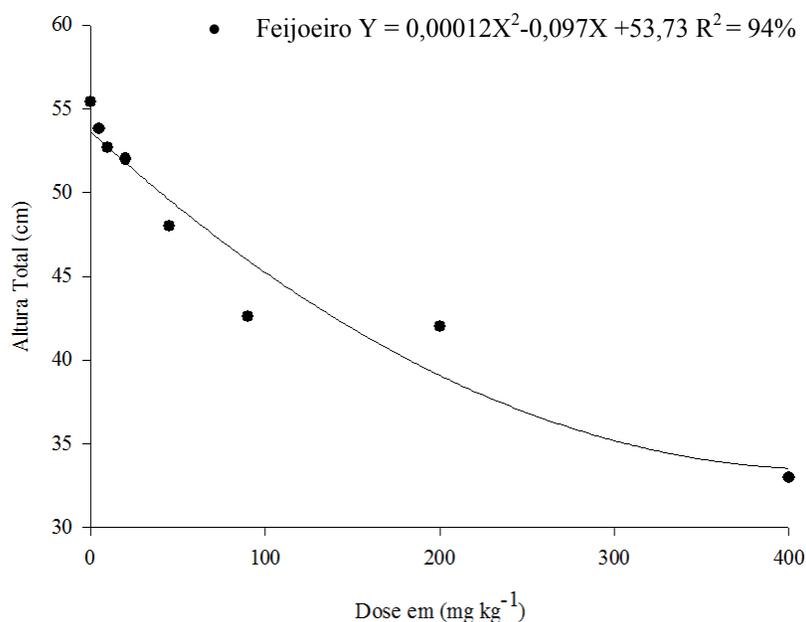


Gráfico 26 Influência da adição de doses de Cr no crescimento da cultura do feijoeiro em CXbd

No Gráfico 26, nota-se que a cultura do feijão apresentou para análise de regressão quadrática equação ($Y = 0,00012X^2 - 0,097X + 53,73$) e $R^2 = 94\%$ significativo ao nível de 1%.

Nota-se que quanto maior a concentração de Cr no solo menor a altura das plantas. Tsutiya et al. (2002) também observaram tal efeito negativo no crescimento da cultura do feijão.

Com relação ao desenvolvimento das culturas de milho e feijão em altura, independentemente da classe de solo, pode-se observar que estas apresentaram comportamento semelhante. Na cultura do feijão, conforme as doses de Cr foram aumentando sua altura foi decrescendo, apresentando uma relação inversamente proporcional.

Shanker et al. (2005) afirmam que o Cr pode reduzir a altura das plantas possivelmente devido ao contato das raízes com o alto teor do metal em solução

no solo, inibindo o crescimento radicular e conseqüente redução na absorção e na translocação de água e nutrientes devido à incapacidade das raízes de absorção ou devido ao impacto no metabolismo das células na parte aérea da planta ou quando presente no interior das células vegetais, inibindo sua divisão e alongamento celular.

Han, Sridhar e Monts (2004) também ressaltam o efeito de redução em altura devido à diminuição do parênquima paliçádico de células das folhas e aumento do número de vacúolos ao longo das paredes do xilema e floema. Santana (2007) acrescenta ainda que tais efeitos de redução da altura das plantas também podem ser explicados pelo fato do Cr (VI) ser mais tóxico à planta, podendo causar alterações nas trocas gasosas foliares, na composição química e na morfologia interna da planta.

No entanto, Santana (2007) não verificou decréscimo de altura entre as plantas de jenipapo que continham Cr em pequenas concentrações, mas sim uma leve estimulação do seu desenvolvimento, como também pode ser observado na cultura do milho no LVAd e no CXbd. Freier, Malavasi e Malavasi (2006), aplicando doses crescentes de lodo de esgoto, contendo Cr e outros metais, também observaram o crescimento em altura superior ao controle no *Eucalyptus citriodora* avaliados aos 100 e 203 dias de idade nas menores concentrações.

Tabela 8 Média da produção da massa seca (mg kg^{-1}) da parte aérea e raiz de milho e feijão de plantas cultivadas em LVAd sob diferentes concentrações de Cr

Parte da Planta	Dose de Cr (mg kg^{-1})							
	0	5	10	20	45	90	200	400
Milho (mg kg^{-1})								
Aérea	0,23	0,25	0,27	0,26	0,27	0,16	0,12	0,1
Raiz	0,18	0,19	0,22	0,21	0,20	0,13	0,08	0,05
Biomassa Total	0,41	0,44	0,49	0,47	0,47	0,29	0,2	0,15
Feijão (mg kg^{-1})								
Aérea	0,37	0,32	0,31	0,3	0,26	0,22	0,12	0,1
Raiz	0,17	0,15	0,13	0,11	0,12	0,09	0,07	0,04
Biomassa Total	0,54	0,47	0,44	0,41	0,38	0,31	0,19	0,14

Tabela 9 Média da produção da massa seca da parte aérea e raiz de milho e feijão de plantas cultivadas em CXbd sob diferentes concentrações de Cr

Parte da Planta	Dose de Cr (mg kg^{-1})							
	0	5	10	20	45	90	200	400
Milho								
Aérea	0,42	0,35	0,33	0,32	0,29	0,28	0,25	0,24
Raiz	0,21	0,18	0,17	0,16	0,16	0,15	0,13	0,12
Total	0,63	0,53	0,5	0,48	0,45	0,43	0,38	0,36
Feijão								
Aérea	0,37	0,39	0,41	0,37	0,33	0,32	0,31	0,29
Raiz	0,17	0,19	0,19	0,15	0,15	0,14	0,13	0,11
Total	0,54	0,58	0,60	0,52	0,48	0,46	0,44	0,4

A biomassa (massa seca da parte aérea + massa seca de raiz) das plantas de milho e feijão no LVAd e CXbd apresentaram valores em mg kg^{-1} pequenos ocasionados pelo pouco tempo do período do experimento (21 dias após a germinação de 50% das plantas do controle). Na lavagem das raízes, algumas se perdem, reduzindo ainda mais estes valores.

As biomassas foram proporcionais ao desenvolvimento em altura, na cultura do milho para o LVAd (Tabela 8). As concentrações 5, 10, 20 e 45 (mg kg^{-1}) apresentaram valores de massas secas de raiz e parte aérea em valor superior à concentração 0. Para CXbd (Tabela 9), as concentrações 5 e 10 (mg kg^{-1}) também apresentaram valores de massas secas de raiz e parte aérea maiores que a concentração 0, tais valores elevados podem ser atribuídos ao fato das plantas de milho terem maior altura.

A cultura do feijão no LVAd e CXbd e a cultura do milho nas concentrações 90, 200 e 400 (mg kg^{-1}) no LVAd e 10, 20, 45, 90, 200 e 400 (mg kg^{-1}) no CXbd, apresentaram valores de biomassa total menores em relação à concentração 0. Nagajyoti, Lee e Sreekanth (2010) afirmam que plantas que crescem em solos contaminados por elementos-traço, na forma biodisponível e em níveis excessivos, podem sofrer alterações no seu metabolismo, na sua taxa de crescimento, na produção de biomassa e na acumulação do metal afetando seus processos fisiológicos e biológicos. Marques, Melo e Marques (2002) também afirmam que de forma geral, plantas submetidas à toxidez por Cr apresentam redução na produção de biomassa tanto da parte aérea quanto da raiz e que os sintomas atingem o limbo foliar por completo levando a folha à senescência. Pode-se notar também que as massas secas de raízes em ambos os solos e culturas foram menores quando comparadas com suas respectivas partes aéreas. Hossner et al. (1998) explicam que o Cr parece ser mais tóxico para as raízes do que para as partes aéreas resultando em intensa redução do sistema radicular. Santana (2007), estudando efeitos dos teores crescentes de Cr em

Genipa americana, observou que em ambos os estados de oxidação, esse metal foi responsável pela diminuição da produção de massa seca de raízes de jenipapo. Efeitos adversos no crescimento da parte aérea da planta também podem ser devidos principalmente à redução do sistema radicular, levando a uma deficiência no transporte de nutrientes e água para as partes aéreas. Um efeito significativo também é observado na germinação das sementes, nas funções enzimáticas e cloroplastos podendo alterar também o processo de fotossíntese (NAGAJYOTI; LEE; SREEKANTH, 2010; PANDA; CHOUDHURY, 2005).

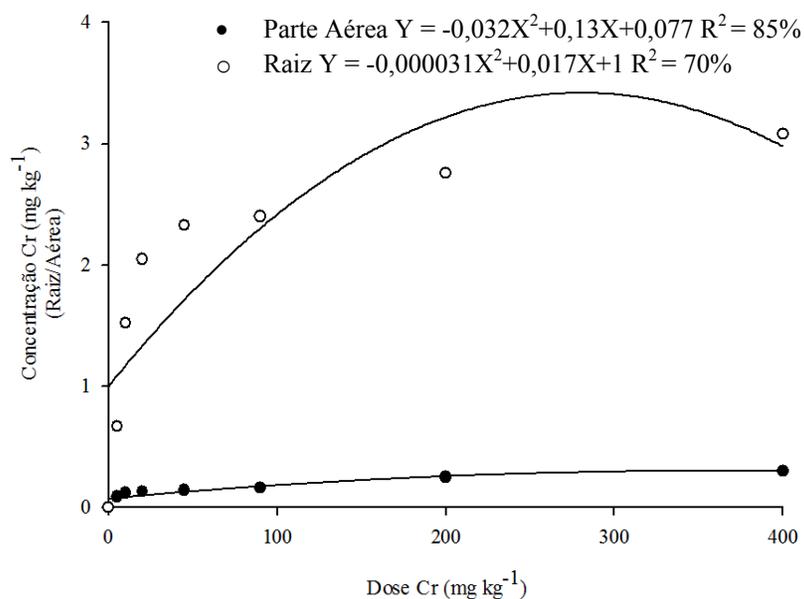


Gráfico 27 Diferentes concentrações de Cr na parte aérea e raiz para a cultura do milho cultivados em LVAd

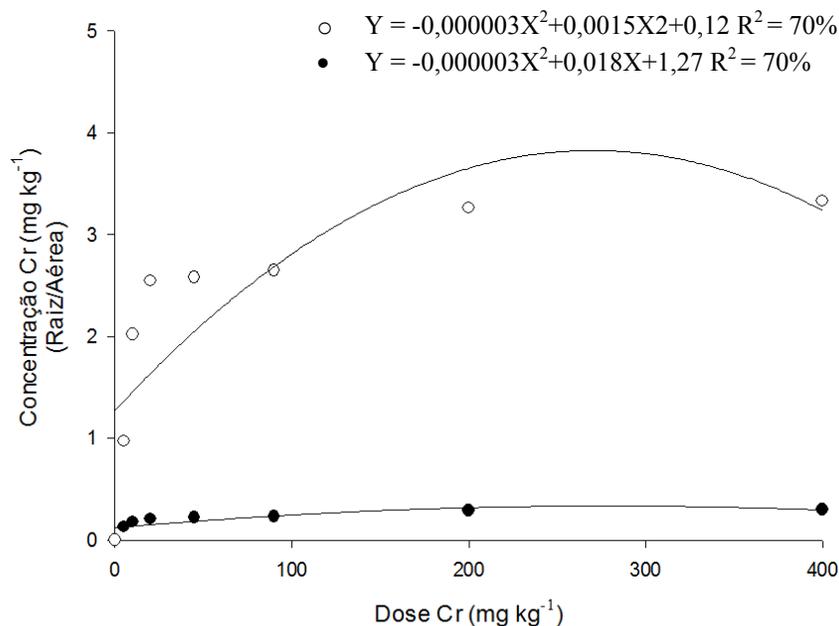


Gráfico 28 Diferentes concentração de Cr na parte aérea e raiz para a cultura do feijão cultivados em LVAd

O Gráfico 27 e 28 traz as diferentes concentrações de Cr na parte aérea e raiz para a cultura do milho e feijão, cultivados em LVAd, resultado da análise de regressão. Nota-se que quanto maior a dose de Cr no solo maior a concentração deste na parte aérea e raiz do milho e feijão.

Todas as doses apresentaram Cr em suas massas secas de raiz e parte aérea, porém a massa seca de raiz apresentou valores superiores. A maioria das pesquisas com Cr mostram que este é acumulado principalmente nas raízes, sendo uma pequena parte translocada para os órgãos aéreos (HOSSNER et al., 1998; SHANKER et al., 2005). Isso se deve à imobilização do Cr nos vacúolos das células radiculares, reduzindo seus efeitos tóxicos, o que pode ser uma resposta natural da planta à toxidez (SHANKER et al., 2005).

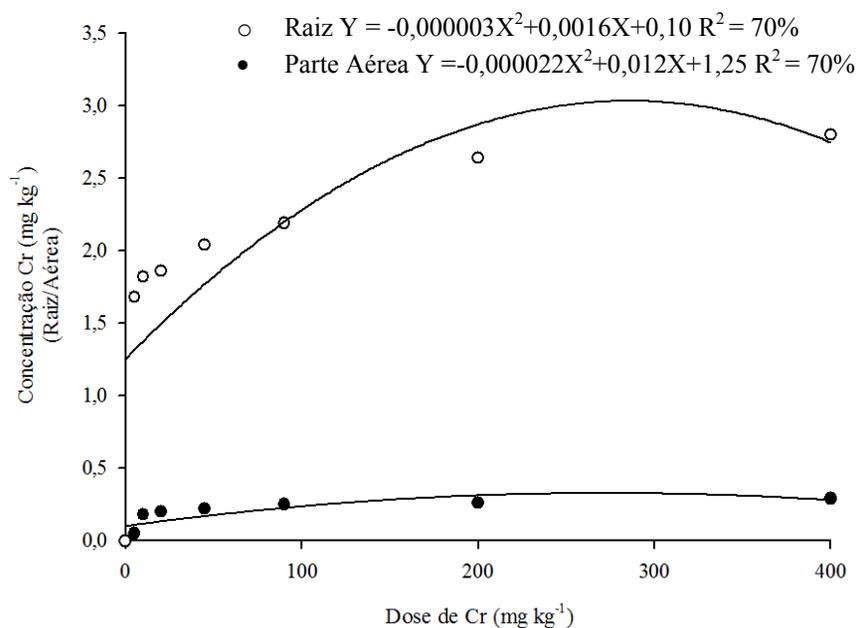


Gráfico 29 Diferentes concentração de Cr na parte aérea e raiz para a cultura do milho cultivados em CXbd

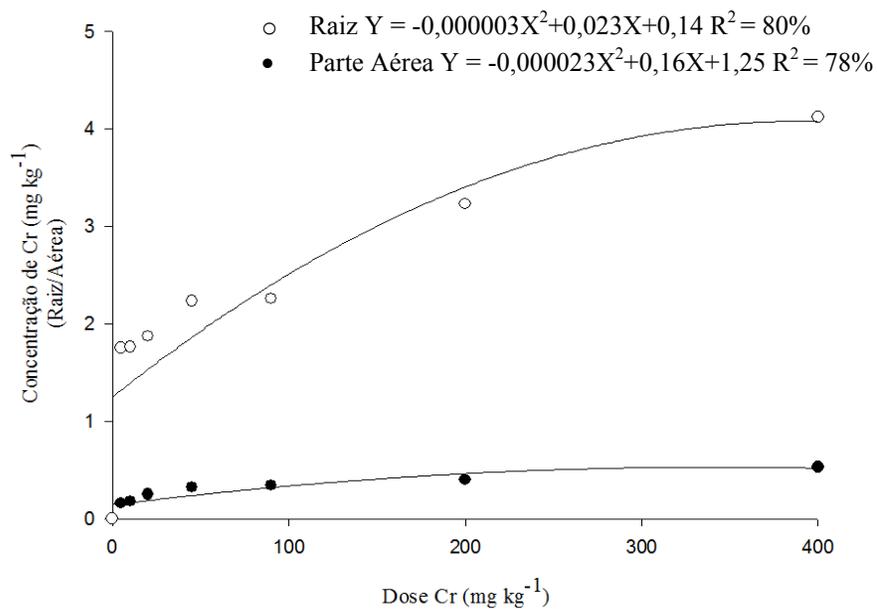


Gráfico 30 Diferentes concentração de Cr na parte aérea e raiz para a cultura do feijão cultivados em CXbd

Nos Gráficos 29 e 30, são apresentados as diferentes concentrações de Cr na parte aérea e raiz para a cultura do milho e feijão, cultivados em CXbd, resultado da análise de regressão quadrática, com significância de 1%, para todas as doses e para as duas culturas apresentadas.

Os teores de Cr nas massas secas de raiz e parte aérea foram maiores conforme as doses aumentaram, e as massas secas de raízes foram superiores quando comparadas com suas partes aéreas, independente das culturas. Srivastava, Prakash e Srivastava (1999), estudando a distribuição de Cr nos tecidos vegetais do tomateiro (raiz, parte aérea e frutos), observaram que 80 a 85% do mesmo é retido nas raízes e somente uma pequena fração é translocada para a parte aérea.

Huffman Júnior e Allaway (1973) também observaram que mais de 90% do Cr absorvido em plantas de cevada e de trigo ficam retidos nas raízes, explicando desta forma as massas secas de raízes apresentarem valores superiores às massa secas de parte aérea.

Os estudos da interação entre plantas e Cr na rizosfera são relativamente limitados (BISHNOI et al., 1993; CARY; KUBOTA, 1990; CHANG; WARNEKE; PAGE, 1992; CORRADI; BIANCHI; ALBASINI, 1993; HAN; SRIDHAR; MONTS, 2004; WEIS; WEIS, 2004). No entanto, as condições ambientais da rizosfera podem afetar o potencial do impacto das raízes na mobilidade do Cr (CHEN; CUTRIGHT, 2003; ZAYED; TERRY, 2003). A presença de exsudatos radiculares pode favorecer condições de redução do solo, imobilizando o cromo (SRIVASTAVA; PRAKASH; SRIVASTAVA, 1999). Por outro lado, raízes podem liberar agentes complexantes, facilitando a absorção e a translocação do cromo para a parte aérea de plantas ou o aumento da mobilidade do Cr no solo. Para os dois solos e ambas as culturas, os teores de Cr encontrados em todos os tratamentos ficaram acima da faixa suficiente ou normal (0,03 a 14 mg kg⁻¹) para culturas agrônômicas em tecido foliar e bem

abaixo da faixa considerada tóxica (5 a 30 mg kg⁻¹) para a maioria das plantas cultivadas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

A Tabela 10 apresenta a média das concentrações finais de Cr encontradas no LAVd após o cultivo de milho e feijão.

Tabela 10 Média das concentrações finais de Cr encontradas no LAVd após o cultivo de milho e feijão

Dose de Cr (mg kg ⁻¹)							
0	5	10	20	45	90	200	400
Milho							
0	2,72	5,2	10,08	30,36	63,68	107,23	290,6
Feijão							
0	2,58	5,14	10,02	31,4	65,4	102,31	250,2

Tabela 11 Média das concentrações finais de Cr encontradas no CXbd após o cultivo de milho e feijão

Dose de Cr (mg kg ⁻¹)							
0	5	10	20	45	90	200	400
Milho							
0	1,88	5,26	10,14	26,46	54,82	106,41	199,73
Feijão							
0	1,46	4,18	11,16	22,92	52,98	101,86	265,72

Os resultados mostram que mesmo com a absorção do Cr pelas culturas, parte deste ainda se encontra presente no solo. No CXbd cultivado com milho

para as concentrações 5, 10, 20, 45, 90, 200 e 400 mg kg⁻¹, restaram no solo 38%, 53%, 51%, 59%, 61%, 53% e 50% respectivamente de Cr. No CXbd (Tabela 11) cultivado com feijão para as concentrações 5, 10, 20, 45, 90, 200 e 400 mg kg⁻¹, restaram-se 29%, 42%, 56%, 51%, 59%, 51% e 66% respectivamente de Cr no solo. Com relação ao LAVd (Tabela 10) cultivado com milho para as concentrações 5, 10, 20, 45, 90, 200 e 400 mg kg⁻¹ restaram no solo 54%, 52%, 50%, 67%, 71%, 54% e 73% de Cr respectivamente. E para o LAVd cultivado com feijão para as concentrações 5, 10, 20, 45, 90, 200 e 400 mg kg⁻¹, restaram no solo 52%, 51%, 50%, 70%, 73%, 51% e 62% de Cr respectivamente.

O movimento de elementos-traço no solo tem sido objeto de numerosas pesquisas (BIDDAPPA; CHINO; KUMAZAWA, 1982; KHAN; FRANKLAND, 1983; RICHARDS et al., 1998; WELCH; LUND, 1989; WILLIAMS et al., 1985). Estes estudos têm demonstrado que dentre outros elementos-traço o Cr apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados, enquanto Zn, Mn, Ni e, principalmente, Cd são relativamente mais móveis, apresentando maior risco de contaminação da água subterrânea (SHEPPARD; THIBAUT, 1992).

Apesar dos vários estudos destinados ao esclarecimento da dinâmica do cromo no solo, como os já citados acima, em nenhum deles é obtida a recuperação total do Cr contido no material descartado no solo. Ferreira et al. (1998), após a adição de curtume e serragem cromada ao solo, obtiveram recuperações de Cr entre 23 a 43% do aplicado. De modo semelhante, Castilhos (1998), num estudo do efeito do lodo de curtume aplicado ao solo sobre as plantas, recuperou 52, 67 e 88% do Cr aplicado em três solos do estado do Rio Grande do Sul após 70 dias da aplicação.

4.1 Determinação do valor estimado de VP

Na Tabela 12, são apresentadas as médias dos valores de EC50, seus limites de confiança, entre parênteses, e valor do R² dos modelos matemáticos. Pode-se observar que os parâmetros avaliados tiveram comportamento estatístico não linear.

Tabela 12 Valores de EC50 para LVAd e CXbd

Parâmetro	Espécie	EC50 mg kg ⁻¹	Modelo Estatístico	R ² (%)
LVAd				
Alt PA	Feijão	89,98 (-27,16-207,14)	Exponencial	89
CR	Feijão	124,4 (32,87- 212,80)	Hormesis	97
CXbd				
MSPA	Feijão	3351,59 (-12744,6-19847,75)	Hormesis	87
Alt PA	Feijão	6258,46 (-5783,31-18300,63)	Hormesis	98
Alt PA	Milho	3488,04 (-3124-10100,43)	Hormesis	98
CR	Milho	26415,78 (-33265,7-96110,6)	Logistic	70
MSPA	Milho	1513,1 (33265,7-36291,92)	Hormesis	97
MSR	Milho	276,1 (-19,61-571,82)	Hormesis	94

Para se obter valores de EC50, é necessário usar como dados os parâmetros das culturas avaliadas (milho e feijão), tais como altura da parte

Quando estatisticamente analisadas, é importante que as diferenças entre tratamentos sejam significativas. Contudo, para o LVAd em toda cultura do milho, e na cultura do feijão nos parâmetros MSR e MSPA tais diferenças não apresentaram significância e para o CXbd na cultura do feijão nos parâmetros MSR e CR, também não apresentaram significância, sendo por este motivo não apresentados na Tabela 14. Valores de EC50 menores são considerados ambientes mais sensíveis. Ao utilizar EC50 para um parâmetro específico, estamos estimando a concentração na qual a variável está sendo reduzida em 50% em relação ao grupo controle. Com isso podemos perceber que o valor de EC50 obtido para o LVAd na cultura do feijão é de 124,4 mg kg⁻¹. Ou seja, concentrações acima de 124,4 mg kg⁻¹ afetariam em 50% o desenvolvimento das raízes em relação ao controle. Para o CXbd, na cultura do feijão, valores muito maiores de EC50 foram encontrados para a massa seca da parte aérea e para a altura da parte aérea sendo estes 3.352 mg kg⁻¹ e 6.258 mg kg⁻¹, respectivamente. Isso quer dizer que mesmo até nestas concentrações as plantas não apresentariam grandes reduções em seu desenvolvimento.

Em uma avaliação de risco fitotoxicológico, um ecossistema é considerado protegido quando as espécies em questão possuem 95% das variáveis usadas para calcular o EC50 protegidas. Para tanto, de posse dos valores de EC50, foram plotados gráficos de distribuição das variáveis estudadas de acordo com a sensibilidade (SSD), conforme pode ser observado na Figura 31. A partir de então, foram obtidos os valores da concentração limite para 5% dos parâmetros testados (HC5), que é a restrição necessária para a proteção do ecossistema em um solo que está em monitoramento e sob alerta.

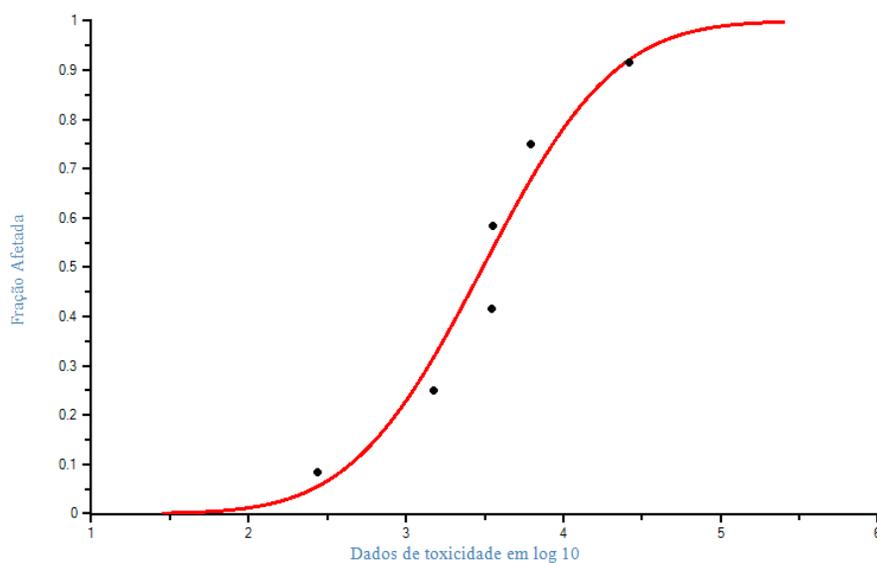


Gráfico 31 Distribuição da sensibilidade das espécies para EC50 (concentração efetiva que causa danos a 50% das espécies) para CXbd

O cálculo do valor de HC5 permite derivar um valor de alerta, enquanto que o cálculo do valor de HC50 permite derivar, por exemplo, um valor de investigação agrícola. Estes resultados, aliados às curvas de sensibilidade, permitem utilizar valores mais ou menos restritivos para uma avaliação de risco ecotoxicológico ou no gerenciamento de áreas contaminadas. É possível estabelecer HCs para diferentes níveis (exemplo 10%, 20%, 50%, 70% etc.) dependendo do nível que se quer proteger e qual cenário abranger (agrícola, residencial ou industrial). Os valores de HC5 e HC50 foram baseados nos valores de EC50 obtidos nos ensaios de fitotoxicidade e são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 Valores de HC5 e HC50 para CXbd na cultura do milho

Solo	Cultura	HC5 (mg kg ⁻¹)	HC50 (mg kg ⁻¹)
CXbd	Milho	217,18	3081,15

Conforme apresentado na Tabela 13, os valores médios de HC5 e HC50 para CXbd foram 217 mg kg⁻¹. Isso quer dizer que, até a concentração de 217 mg kg⁻¹, 95% das variáveis estudadas para a cultura do milho estão protegidos (i.e., não terão reduções superiores a 50%); ao passo que 5% das variáveis sofrerão redução superior a 50%. Visando proteger as espécies mais sensíveis, o VP originado do HC5 é mais recomendado por ser mais preventivo que o valor HC50. Logo é mais seguro trabalhar com HC5 para derivar VP.

Ao utilizar as equações 1 e 2, temos:

Equação (1):

$$VP = VRQ + HC5, \text{ logo: } 75 + 217 = 292 \text{ mg kg}^{-1} \text{ de peso seco}$$

Equação (2):

$$VP = VRQ + HC50, \text{ logo: } 75 + 3081,15 = 3156,15 \text{ mg kg}^{-1} \text{ de peso seco}$$

O valor de VP encontrado neste trabalho foi de 292 mg kg⁻¹. O valor atual preconizado pela legislação é de 75 mg kg⁻¹. Mas vale ressaltar que para se obter VP abrangente para o Estado de Minas Gerais, também é necessário avaliar não só a fitotoxidez que é a ação tóxica provocada pelo elemento-traço nas plantas mas também ecotoxicológico, que é o efeito do elemento-traço sobre organismos do solo, com isso o VP encontrado serve como um parâmetro de referência para estudos futuros de Cr como um contaminante no solo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que diferentes doses de Cr no solo alteram o desenvolvimento da cultura do milho e do feijão com relação a sua altura e biomassa, podendo-se afirmar que, para os dois solos avaliados, quanto maior a dose de Cr, menor o desenvolvimento das culturas.

Com relação à concentração de Cr encontrada nas culturas, pode-se afirmar que quanto maior as doses adicionadas nos solos maiores os teores de Cr presentes na planta. Apesar das culturas absorverem Cr em suas estruturas, grande parte deste fica ainda retido solo.

Contudo, atributos como pH e C orgânico não se alteram com relação ao aumento das doses de Cr adicionadas ao solo.

Para CXbd na cultura do milho, o valor de 292 mg kg^{-1} encontrado pode ser usado como ponto de partida para estudos futuros.

REFERÊNCIAS

ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer Verlag, 1986. 867 p.

ALEXANDRINO, R. C. S. **Determinação do valor de prevenção para solos contaminados por chumbo no estado de Minas Gerais**. 2014. 146 p. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. R.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: VIDAL-TORRADO, P. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**: volume 4. Viçosa: Editora da UFV, 2005. p. 1-42.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. Londres: Springer, 1990. 363 p.

ANDRADE, C. A. **Nitratos e metais pesados no solo e em plantas de *Eucalyptus grandis* após aplicação de biossólidos da ETE de Barueri, Piracicaba**. 1999. 65 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

ALVAREZ, V. et al. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 25, n. 1, p. 27-32, 2000.

ANJOS, A. R. M. **Lixiviação de espécies químicas em latossolos sucessivamente tratados com biossólidos e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho**. 1999. 191 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

BARTLETT, R. J.; KIMBLE, J. M. Behavior of chromium in soil: II. hexavalente forms. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 5, n. 4, p. 383-386, 1980.

BERTONCINI, E. I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólido extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas**. 2002. 195 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

BIDDAPPA, C. C.; CHINO, M.; KUMAZAWA, K. Migration of heavy metals in two Japanese soils. **Plant and Soil**, The Hague, v. 66, n. 3, p. 299-316, 1982.

BIONDI, C. M. et al. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, n. 3, p. 1057-1066, maio/jun. 2011.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco**. 2010. 69 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.

BISHNOI, N. R. et al. Effect of chromium on seed germination, seedling growth and yield of peas. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 47, n. 1, p. 47–57, Oct. 1993.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2009. 399 p.

BRASIL. Portaria 518 do Ministério da Saúde de 25 de março de 2004. Estabelece as responsabilidades por parte de quem produz a água, a quem cabe o exercício do controle de qualidade da água e das autoridades sanitárias, a quem cabe a missão de “vigilância da qualidade da água” para consumo humano. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 mar. 2004.

BRASIL. Resolução CONAMA 357/05. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, n. 053, p. 58-63.

CARY, E. E.; KUBOTA, J. Chromium concentration in plants: effects of soil chromium concentration and tissue contamination by soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 38, n. 1, p. 108-114, Jan. 1990.

CASTILHOS, D. D. **Alterações químicas e biológicas devidas à adição de resíduos de curtume e de cromo hexavalente ao solo**. 1998. 160 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

CASTILHOS, D. D.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. J. Redução do cromo em solo suprido com lodo de curtume e cromo hexavalente. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 5, n. 3, p. 228-232, 2001.

CHANG, A. C.; WARNEKE, J. W.; PAGE, A. L. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, n. 1, p. 87-91, Jan. 1992.

CHEN, H.; CUTRIGHT, T. J. Preliminary evaluation of microbially mediated precipitation of cadmium, chromium and nickel by rhizosphere consortium. **Journal of Environmental Engineering**, Reston, v. 129, n. 1, p. 4-9, 2003.

CHEN, M.; MA, L. Q.; HARRIS, W. G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 28, n. 4, p. 1173-1181, July/Aug. 1999.

COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado [de] São Paulo**, São Paulo, 3 dez. 2005. Seção 1, v. 115, n. 227, p. 22-23.

COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 232 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Decisão da Diretoria nº 195/2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado [de] São Paulo**, São Paulo, 23 nov. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/estr.cfm>>. Acesso em: 11 jul. 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 dez. 2009. Seção 1, n. 249, p. 81-84.

CORRADI, M. G.; BIANCHI, A.; ALBASINI, A. Chromium toxicity in *Salvia sclarea*: I effects of hexavalent chromium on seed germination and seedling development. **Environmental and Experimental Botany**, Paris, v. 33, p. 405-413, 1993.

COSTA, M. Toxicity and carcinogenicity of Cr (VI) in animal models and humans. **Critical Reviews in Toxicology**, Boca Raton, v. 27, n. 5, p. 431-442, Sept. 1997.

CROMMENTUIJN, T. et al. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. **Journal of Environmental Management**, London, v. 60, n. 2, p. 121-143, Oct. 2000.

CROMMENTUIJN, T. et al. Maximum permissible concentrations for metals, taking background concentrations into account. **Journal of Environmental Management**, London, v. 60, n. 2, p. 121-143, Oct. 1997.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis: physical and mineralogical properties including statistics of measurement and sampling**: part 1. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 545-567.

DETTMER, A. et al. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather waste. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 160, n. 1, p. 8-12, May 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. **Manual de métodos de análises de solo**. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212 p.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: Editora da ESAL/FAEPE, 2004. 183 p.

FENDORF, S. E.; SPARKS, D. L.; FENDORF, M. Mechanism of aluminum sorption on birnessite: influences on chromium (III) oxidation. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 15., 1994, Acapulco. **Proceedings...** Acapulco: International Society of Soil Science, 1994. p. 129-144.

FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa: SBCS, 2006. 432 p.

FERREIRA, A. D. Q. O impacto do cromo nos sistemas biológicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 572-578, 2002.

FERREIRA, A. S. **Efeitos da adição de resíduos de curtume e carbonífero nas plantas e no solo**. 1998. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

FLORA, S. Threshold mechanisms and specificity in chromium (VI). **Carcinogenesis**, Oxford, v. 21, n. 4, p. 533-541, 2000.

FREIER, M.; MALAVASI, U. C.; MALAVASI, M. M. Efeitos da aplicação de biossólido no crescimento inicial de *Eucalyptus citriodora* Hook. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, Lages, v. 5, n. 2, p. 102-107, 2006.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Inventário de áreas suspeita de contaminação e contaminadas do estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: FEAM, 2009. 34 p. Disponível em: <www.feam.br>. Acesso em: 13 jul. 2014.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. Inventário de áreas suspeita de contaminação e contaminadas do estado de Minas Gerais – FEAM. 2010. Disponível em: <www.feam.br> Acesso em 14 jul. 2014.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Mapa de solos do Estado de Minas Gerais**: legenda expandida. Belo Horizonte FEAM, 2010. 49 p.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Mapa de solos do Estado de Minas Gerais**: legenda expandida. Belo Horizonte: FEAM, 2010. 49 p.

GONÇALVES, I. C. R. et al. Soil microbial biomass after two years of consecutive applications. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 36, n. 1, p. 35-41, jan./mar. 2014.

GONÇALVES, M. de M. Cromo. **Balanco mineral brasileiro**. Brasília: DNPM, 2003. 132 p.

GRIFFIN, R. A.; AU, A. K.; PROST, R. R. Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v. 12, n. 8, p. 431-449, 1977.

GUSSARSON, M. Cadmium-induced alterations in nutrient composition and growth of betulapendula seedlings: the significance of fine roots as a primary target for cadmium toxicity. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 17, n. 12, p. 2151-2163, 1994.

GUSSARSON, M. et al. Enhancement of cadmium effects on growth and nutrient composition of birch (*Betulapendula*) by buthionine sulphoximine (BSO). **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 47, n. 2, p. 211-215, 1996.

HAN, F. X.; SRIDHAR, B. B.; MONTS, D. L. Phytoavailability and toxicity of trivalent and hexavalent chromium to *Brassica juncea*. **New Phytologist**, Baltimore, v. 162, n. 2, p. 489-499, May 2004.

HOSSNER, L. R. et al. **Literatura review**: phyto accumulation of chromium, uranium and plutonium in plant systems. Amarelo: ANRCP, 1998. 51 p.

HU, H. et al. Fetal lead exposure at each stage of pregnancy as a predictor of infant mental. **Environmental Health**, London, v. 114, n. 11, p. 1730-1735, Nov. 2006.

HUFFMAN JÚNIOR, E. W. D.; ALLAWAY, H. W. Chromium in plants: distribution in tissues, organelles, and extracts and availability of bean leaf Cr to animals. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 21, n. 6, p. 982-986, Nov./Dec. 1973.

INTERNATIONAL COUNCIL ON METALS AND THE ENVIRONMENT. **Hazard classifications of metals in abundance toxicity classification**. Ottawa: International Council on Metals and the Environment, 1997. 38 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11268-1**: soil quality: effects of polutants on earthworms (*Eiseniafetida*): part 1: determination of acute toxicity using artificial soil substrate. Geneva: ISO, 1993. 6 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11268-2**: soil quality: effects of polutants on earthworms (*Eiseniafetida*): part 2: determination of effects on reproduction. Geneva: ISO, 1998. 21 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11269-2**: soil quality: determination of the effects of pollutants on soil flora: part 2, effects of contaminated soil on the emergence and early growth of higher plants. Geneva: ISO, 2012. 19 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 22030**: soil quality: biological methods: chronic toxicity in higher plants. Geneva: ISO, 2011. 18 p.

JAMES, B. R.; BARTLETT, R. J. Nitrification in soil suspensions treated with chromium (III, VI) salts or tannery wastes. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 16, n. 3, p. 293-295, 1980.

JORDÃO, C. et al. Contaminação por crômio de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, 1999.

KABATA-PENDIAS, A. **Soil-plant transfer of trace elements**: an environmental issue. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, n. 2-4, p. 143-149, Oct. 2004.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soil and plants**. 4. ed. New York: Boca Raton, 2011. 467 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1984. 407 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 2001. 432 p.

KHAN, D. H.; FRANKLAND, B. Effects of cadmium and lead on radish plants with particular reference to movement of metals through soil profile and plant. **Plant and Soil**, The Hague, v. 70, n. 3, p. 335-345, 1983.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 215 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 631 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola**: nutrição de plantas e fertilidade do solo. São Paulo, Agronômica Ceres, 1976. 528 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas**: princípios e aplicações. 2. ed. Piracicaba: Potafos, 1997. 319 p.

MARCHIORI JÚNIOR, M. **Impacto ambiental da citricultura nos teores de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2002. 83p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual de São Paulo, Jaboticabal, 2002.

MARQUES, L. S. Distribuição de terras raras e outros elementos traços em basaltos da Bacia do Paraná. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 1, p. 33-50, 1996.

MARQUES, M. O.; MELO, W. J. de.; MARQUES, T. A. Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M. T. et al. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. 2. ed. São Paulo: ABES, 2002. p. 365-403.

MARTINES-LLADO, X. et al. Trace element distribution in topsoils in Catalonia: Background and reference values and relationship with regional geology. **Environmental Engineering Science**, Larchmont, v. 25, p. 863-878, 2008.

MARTINS, V. **Eficiência agronômica de hidrolisado de couro e resíduo de recurtimento**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

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

MICÓ, C. et al. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 378, n. 1-2, p. 13-17, May 2007.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. **Diário do Executivo**, Belo Horizonte, MG, 29 jul. 2011.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 02, de 08 de setembro de 2010. Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas. **Diário do Executivo**, Belo Horizonte, MG, 16 set. 2010.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: *CETEM*, 2008. 990 p.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, New York, v. 8, n. 3, p. 199-216, Sept. 2010.

NRIAGU, J. O.; NIEBOR, E. **Chromium in the natural and human environments**. Ontario: WileyInter-Science, 1988. 571 p.

OLIVEIRA, D. Q. L. de. **Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro: uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura**. 2007. 73 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

OLIVEIRA, F. C. **Disposição do lodo de esgoto e composto de lixo urbano num latossolo vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 191 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Piracicaba. 2000.

OLIVEIRA, F. C. **Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto**. 1995. 191 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Lead background and national experience with reducing risk**. Paris: OECD, 1984. 295 p.

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

PARR, P. D.; TAYLOR JÚNIOR, F. G. Germination and growth effects of hexavalent chromium in Orocol TL (a corrosion inhibitor) on *Phaseolus vulgaris*. **Environment International**, Oxford, v. 7, n. 3, p. 197-202, 1998.

PELLERIN, C.; BOOKER, S. M. Reflections on hexavalent chromium: health hazards of an industrial heavyweight. **Environmental Health Perspectives**, Triangle Park, v. 108, n. 9, p. 402-407, 2000.

PELOZATO, M. Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e zinco para solos de Santa Catarina. 2008. 69 p. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2008.

QUADRO, M. S. Alterações no solo causadas por aplicações sucessivas de resíduos de curtume e carbonífero e a degradabilidade dos resíduos de curtume. 2008. 197 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

REGINATO, M. A. B. **Chromium in the environment with special emphasis on its behavior in soils.** Copenhagen: Royal Veterinary and Agricultural University, 1978. 63 p.

RIBEIRINHO, V. S. et al. Fertilidade do solo, estado nutricional e produtividade de girassol, em função da aplicação de lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 42, n. 2, p. 166-173, 2012.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (Ed.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5 aproximação.** Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. 359 p.

RICHARDS, B. K. et al. Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. **Environmental Pollution**, New York, v. 99, n. 3, p. 365-377, 1998.

SALEH, F. et al. Kinetics of chromium transformations in the environment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 86, n. 1-2, p. 25-41, Oct. 1989.

SANTANA, K. B. **Respostas morfo-fisiológicas de *Genipa americana* L. ao cromo tri e hexavalente:** avaliação de seu potencial fitorremediador. 2007. 48 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2007.

SENESI, N.; SPOSITO, G. Characterization and stability of transition metal complexes of chestnut (*Castanea sativa* L.) leaf litter. **Journal of Science**, v. 40, n. 2, p. 461-472, 1989.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, New York, v. 31, n. 2, p. 739– 753, 2005.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, New York, v. 32, n. 5, p. 739-753, July 2005.

SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 56, p. 415-423, 1992.

SILVA, R. C. **Utilização de rejeitos de couro Wet Blue na alimentação de ruminantes**: potencialidades nutricionais e patológicas. 2007. 69 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Veterinárias) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

SRIVASTAVA, S.; PRAKASH, S.; SRIVASTAVA, M. M. Chromium mobilization and plant availability: the impact of organic complexing ligands. **Plant and Soil**, The Hague, v. 212, n. 2, p. 203-208, May 1999.

STERNA, A. H. et al. Hexavalent Chromium in house dust, a comparison between an area with historic contamination from chromate production and background locations. **Science of the total Environment**, Amsterdam, v. 408, p. 4993-4998, Aug. 2010.

TSUTIYA, M. T. et al. **“Biossólidos na agricultura”**. 2. ed. São Paulo: ABES, 2002. 468 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **1998 update of ambient water quality criterion for ammonia**. Washington: Office of Water, 1999. 153 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods: microwave assisted acid digest of sediments, sludges, soils and oils, SW-846**. Washington: Government Printing Office, 1998.

VAN VLAARDINGEN, P. et al. **ETX 2.0**: a program to calculate hazardous concentrations and fraction affected, based on normally distributed toxicity data. Bilthoven: RIVM, 2004. 68 p.

VAN-CAMP, L. et al. **Reports of the technical working groups established under the thematic strategy for soil protection**. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2004. 872 p.

VERBRUGGEN, E. M. J. et al. **Ecotoxicological serious risk concentrations for soil, sediment and (ground) water**: updated proposals for first series of compounds. [SS.l.: s.n.], 2001. 122 p.

WEIS, J. S.; WEIS, P. Metal uptake, transport, and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. **Environment International**, Oxford, v. 30, n. 5, p. 685–700, July 2004.

WELCH, J. E.; LUND, L. J. Zinc movement in sewage-sludge treated soils as influenced by soil properties, irrigation water quality, and soil moisture level. **Soil Science**, Baltimore, v. 147, n. 3, p. 208-214, 1989.

WILLIAMS, D. E. et al. Metal movement in sludge treated soils after six years of sludge addition: Ni, Co, Fe, Mn, Cr and Hg. **Soil Science**, Baltimore, v. 140, p. 208-214, 1985.

ZAYED, A. M.; TERRY, N. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. **Plant and Soil**, The Hague, v. 249, p. 139-156, 2003.

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

ZHANG, R.; WANG, B.; MA, H. Studies on chromium (VI) adsorption on sulfonated lignite. **Desalination**, Amsterdam, v. 255, n. 1-3, p. 61-66, May 2010.