

CRESCIMENTO E ACÚMULO DE CRÔMIO EM ALFACE CULTIVADA EM DOIS LATOSSOLOS TRATADOS COM CrCl_3 E RESÍDUOS DE CURTUME⁽¹⁾

V. AQUINO NETO⁽²⁾ & O. A. CAMARGO⁽³⁾

RESUMO

Resíduos sólidos de curtume e CrCl_3 foram aplicados em dois solos, Latossolo Roxo eutrófico (LRe) unidade Ribeirão Preto e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) unidade Laranja Azeda, que se diferenciaram, dentre outros atributos, pelo teor de manganês facilmente redutível. Os resíduos utilizados foram lodo do efluente de calcário com concentração $0,06 \text{ g kg}^{-1}$ de crômio (LCL) e um lodo do decantador primário (LCR), contendo $17,4 \text{ g kg}^{-1}$ de crômio, ambos na matéria seca, aplicados em doses correspondentes a 10, 20 e 30 Mg ha^{-1} e 19, 38 e 57 Mg ha^{-1} (base seca), respectivamente, de acordo com o teor de nitrogênio total de cada um. O CrCl_3 foi aplicado nas doses de 330, 660 e 990 kg ha^{-1} de Cr, equivalentes às doses do metal aplicadas na forma de lodo (LCR). Realizou-se o experimento em vasos alocados em casa de vegetação (blocos ao acaso), que foram monitorados quanto à formação de Cr^{6+} , aos 1, 6, 14, 28, 54 e 86 dias da instalação. Após o 56º dia de incubação, foi transplantada uma muda de alface (*Lactuca sativa* L.) para cada vaso, cultivada por um período de trinta dias. A oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} foi verificada apenas para o LRe nos tratamentos que receberam doses crescentes de CrCl_3 . A formação de Cr^{6+} teve máximo entre 0,72 e 1,16% do Cr^{3+} aplicado, após um dia de incubação, decrescendo com o tempo, não sendo detectada a sua presença, para nenhuma das doses, após o 54º dia. A aplicação dos resíduos elevou a condutividade elétrica do extrato de saturação (2:1) de 1,40 a $5,07 \text{ Ds m}^{-1}$ e a RAS de 3,05 a 14,12, afetando o desenvolvimento da alface e causando a morte das plantas nas doses mais altas, sendo tais efeitos mais pronunciados no LVA. A concentração de crômio na parte aérea das plantas aumentou, nem sempre de forma proporcional, com o aumento das doses aplicadas na forma de lodo ou sal, com efeito mais acentuado para o LVA do que para o LRe. A aplicação de resíduos de curtume no experimento, para ambos os solos, mostrou-se mais limitante pelo seu conteúdo de sais do que pela presença de crômio.

Termos de indexação: lodos, crômio hexavalente, condutividade elétrica, RAS.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em março de 1998 e aprovado em novembro 1999.

⁽²⁾ CETESB, Av. Frederico Hermann Jr., 345, CEP 04489-900 São Paulo (SP).

⁽³⁾ Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Instituto Agronômico, Caixa Postal 28, CEP 13001-970 Campinas (SP). Bolsista do CNPq.

SUMMARY: *GROWTH AND CHROMIUM ACCUMULATION BY LETTUCE GROWN IN TWO OXISOLS TREATED WITH CrCl₃ AND TANNERY SLUDGES*

*Tannery solid wastes and CrCl₃ were applied to two Oxisols in a greenhouse pot experiment. Soils used were a Typic Eutrorthox (Dusky-Red Latosol - LRe) and Typic Haplorthox (Red-Yellow Latosol - LVA) of which the main difference was the manganese reducible content. The tannery wastes were sludge from the liming process with a total dry matter chromium content of 0.06 g kg⁻¹ (LCL) and the primary sludge (LCR) with a total dry matter chromium content of 17 g kg⁻¹. The sludges were applied at three different rates taking into account their total nitrogen content (10, 20 and 30 Mg ha⁻¹ for the LCL and 19, 38 and 57 Mg ha⁻¹ for the LCR, both at a dry weight basis). CrCl₃ was applied at rates of 330, 660 and 990 kg ha⁻¹ of chromium, equivalent to the rates of applied LCR sludge. Cr⁶⁺ was measured after 1, 6, 14, 28, 54 and 86 days of incubation. After the 56th day, a one month old lettuce seedling (*Lactuca sativa* L.) was planted and grown for 30 days. The Cr³⁺ oxidation was detected only at the CrCl₃ treatment of the LRe soil, being the highest amount found after the first day of incubation (0.72 to 1.16% of the total applied Cr), decreasing afterwards to non detection limits in the 54th day. The application of both sludges increased the electrical conductivity (1.40 to 5.07 dS m⁻¹) and the sodium adsorption rate (3.05 to 14.12). It affected lettuce development causing death of the plants at the highest rates. LCR and CrCl₃ treatments increased the levels of chromium in the plant tops but not always proportionally with the increasing applied rates. Both occurrences were more pronounced for the LVA soil. Under the conditions of the experiment, lettuce growth was limited primarily by salt than by chromium content.*

Index terms: sludges, hexavalent chromium, electrical conductivity, RAS

INTRODUÇÃO

Em 1992, a produção brasileira de couros inteiros curtidos de bovinos alcançou a cifra de 22 milhões de peças, com 85% deste total sendo submetida a curtimento ao cromo, segundo o Guia Brasileiro do Couro elaborado pela Associação Brasileira de Químicos e Técnicos da Indústria do Couro - ABQTIC (1995). O estado de São Paulo dispunha, nesta ocasião, de 92 curtumes em operação, 25% deles concentrados na região de Franca. Straus & Silva (1980), em levantamento realizado em curtumes do estado de SP, verificaram que o tratamento dos resíduos líquidos gerados nesta atividade industrial dá origem a resíduos sólidos ou semi-sólidos (lodos), a uma taxa estimada de cinco a vinte toneladas por tonelada de pele processada, que, normalmente, são dispostas de forma inadequada em áreas de sacrifício ou em áreas agrícolas, sem qualquer embasamento técnico. Hemphill Jr. et al. (1985) relataram que os teores de N e CaCO₃ contidos nestes resíduos indicam que a sua aplicação em solos cultivados pode trazer benefícios à produção agrícola.

Por outro lado, estes resíduos apresentam elevada concentração de cromo e sódio, cujo acúmulo no solo pode proporcionar impactos negativos sobre o desenvolvimento das culturas e sobre as propriedades físicas do solo, fatos que precisam ser mais bem avaliados.

Mertz (1969) identificou o cromo como elemento essencial à nutrição humana, sendo o responsável pelo fator de tolerância à glicose e tendo as plantas como principal fonte suplementar. Por outro lado, Huffman Jr. & Allaway (1973) foram conclusivos em desconsiderar a sua necessidade para um crescimento normal da alface, feijão e tomate.

Na forma hexavalente, o cromo apresenta-se como cromato, solúvel que penetra facilmente através da membrana celular, possuindo uma ação tóxica aguda por ser um forte agente oxidante. O cromo trivalente, por sua vez, é solúvel somente a valores de pH menores do que 5,0 ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular, que possuem pouca mobilidade através da membrana celular (Bartlett & James, 1988).

O Cr⁶⁺ é considerado a forma mais tóxica para as plantas (Skeffington et al., 1976). Em estudo realizado em vasos, Bartlett & James (1979) observaram sintomas severos de toxidez em alfafa, cevada e mostarda, cultivadas em solo que recebeu 10 mmol kg⁻¹ de CrCl₃, sendo a toxidez atribuída ao teor de Cr⁶⁺ formado no solo (260 µmol kg⁻¹) pela oxidação do Cr³⁺ aplicado.

A absorção de Cr³⁺ e Cr⁶⁺ pelas plantas acontece por mecanismos diferentes. Skeffington et al. (1976), utilizando inibidores metabólicos, reduziram a absorção de Cr⁶⁺, demonstrando que este processo

ocorre de forma ativa, enquanto a absorção de Cr^{3+} não foi afetada, indicando que, neste caso, o metal penetra nas raízes por osmose, sendo classificada como uma absorção passiva.

A absorção de crômio pelas plantas está diretamente associada à presença de formas solúveis do elemento no meio em que são cultivadas (Bartlett & James, 1988). Estudos desenvolvidos em solução nutritiva não encontraram diferença significativa entre a absorção de Cr^{6+} e Cr^{3+} (Cary et al., 1977; Huffman Jr. & Allaway, 1973). Esse comportamento, entretanto, pode mudar significativamente no solo, onde, além da valência do elemento, diversos fatores estarão interagindo, principalmente o pH do meio e os agentes complexantes (Bartlett & James, 1988).

Uma pequena translocação do crômio absorvido pelas raízes para a parte aérea das plantas tem sido constatada em diversos estudos. Lahouti & Peterson (1979) cultivando diversas plantas em solução nutritiva com $^{51}\text{Cr}^{3+}$ ou $^{51}\text{Cr}^{6+}$, verificaram que aproximadamente 98% do elemento absorvido permaneceu retido nas raízes, situação semelhante observada por Shewry & Peterson (1974), após aplicarem $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$, quando notaram que apenas 1% do isótopo absorvido foi translocado para a parte aérea. Barcelo et al. (1985) encontraram um teor de crômio nas raízes de cevada quarenta vezes maior do que o encontrado na parte aérea.

Por outro lado, Cary et al. (1977) observaram que, uma vez saturado o mecanismo que controla a translocação do crômio das raízes para a parte aérea, ele se desloca livremente para outras partes da planta. Neste experimento, a partir de uma concentração de 25 mg kg^{-1} de Crômio na solução nutritiva, evidenciou-se uma mudança na tendência de translocação do elemento da raiz para a parte aérea do tomate e, acima de 50 mg kg^{-1} , percebeu-se uma relação linear entre a concentração de crômio na solução nutritiva e na parte aérea da cultura. Os autores ressaltaram, porém, que a saturação neste tipo de experimento não seria verificada no solo, provavelmente, por depender da relação superfície da raiz e volume de solução.

O crômio está presente nos resíduos de curtume na forma trivalente, seja complexado pela matéria orgânica seja precipitado na forma de hidróxido, formas de difícil assimilação pela planta. Para Bartlett & James (1979), em solos úmidos, com teores elevados de Mn facilmente redutível, o Cr^{3+} pode ser oxidado a Cr^{6+} . Uma vez que os constituintes orgânicos do resíduo desempenham importante papel em impedir que a oxidação à forma hexavalente ocorra de maneira significativa, as transformações sofridas por estes constituintes (mineralização), ao aplicar-se o resíduo ao solo, devem ser estudadas, pois podem liberar quantidade apreciável do Cr^{3+} para ser oxidada, trazendo riscos à qualidade da água subterrânea e efeitos tóxicos às plantas.

Outro fato relevante é a elevada quantidade de sais inorgânicos utilizada no processo de curtimento, principalmente de sódio e de cálcio, o que pode causar a elevação da concentração de sais na solução do solo pela aplicação de altas doses desses resíduos.

O objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos causados pela aplicação de resíduos de curtume e CrCl_3 sobre o crescimento da alface e absorção de crômio pela cultura, bem como a dinâmica da evolução de Cr^{6+} , durante o período de desenvolvimento da cultura e algumas alterações químicas consequentes, em dois Latossolos com potenciais diferentes em oxidar o crômio trivalente.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos - Foram utilizadas amostras dos horizontes A (0 a 20 cm) de dois Latossolos do estado de São Paulo, classificados por Oliveira et al. (1979) como Latossolo Roxo eutrófico textura argilosa, unidade Ribeirão Preto - LRe, (Typic Eutrothox), coletado na Estação Experimental de Ribeirão Preto do Instituto Agrônomo, e Latossolo Vermelho-Amarelo álico textura média, unidade Laranja Azeda - LVA (Typic Haplorthox), coletado na Fazenda Campininha do Instituto Florestal em Martinho Prado. A caracterização química e física dos solos encontra-se no quadro 1.

Lodos - Os lodos foram coletados no Curtume Podboi, localizado em Leme (SP). Dois tipos de lodo foram amostrados: lodo produzido no decantador primário (LCR), resultante da reunião de todos os efluentes gerados no processo, inclusive o da etapa de curtimento ao crômio, e lodo produzido pela precipitação do efluente gerado na etapa de caleiro (LCL), realizada em bombonas de plástico por meio do abaixamento do pH do efluente até 5,5, determinado por meio de JAR-teste. Após a precipitação e separação do lodo, o pH da mistura foi elevado até 8,0 novamente. A caracterização física e química dos lodos encontra-se no quadro 2.

Incubação - O experimento foi realizado em casa de vegetação, em vasos com 5 dm^3 de volume, com sistema de suprimento de água por mecha de tecido. Os vasos foram montados, utilizando-se 3,5 dm^3 de cada solo, de acordo com a densidade determinada para cada solo: LVA - 1.314 kg m^{-3} e LRe - 1.162 kg m^{-3} . Para cada um deles, foram montados os seguintes tratamentos:

(1) testemunha - que recebeu a seguinte adubação mineral por vaso: 400 mg de N, 77 mg de P, 660 mg de K, 165 mg de Ca, 44 mg de Mg, 38 mg de S e 0,4 mg de B, conforme extração de nutrientes verificada por Furlani et al. (1978), para uma produção de 11 g de matéria seca por planta;

Quadro 1. Atributos químicos e físicos das amostras de solo estudadas

Atributo	Solo	
	LV-3 - Laranja Azeda	LR - Ribeirão Preto
Carbono Orgânico Total (g kg ⁻¹)	11,6	14,0
Mn facilmente redutível (mg kg ⁻¹)	0,00	191,7
Mn total (mg kg ⁻¹)	41,00	717,0
Cr total (mg kg ⁻¹)	<0,30	34,0
K trocável (mmol _c dm ⁻³)	0,2	0,1
Ca trocável (mmol _c dm ⁻³)	4,0	1,3
Mg trocável (mmol _c dm ⁻³)	1,0	1,3
Na trocável (mg dm ⁻³)	4,6	4,6
CTC (mmol _c dm ⁻³)	52	88
P-resina (mg dm ⁻³)	3,0	24,0
Argila (g kg ⁻¹)	120	560
Silte (g kg ⁻¹)	50	300
Areia (g kg ⁻¹)	830	140
Ug 10 kPa	114	366
Ug 30 kPa	94	335
pH H ₂ O (1:1)	4,0	5,0

Quadro 2. Composição química dos lodos de curtume utilizados (matéria seca a 105°C)

Elemento	Lodo	
	LCR	LCL
pH	8,00	8,00
Umidade (dag kg ⁻¹)	81,72	68,90
Carbono Orgânico total (g kg ⁻¹)	23,93	24,08
Cr total (g kg ⁻¹)	17,35	0,06
Nitrogênio total (g kg ⁻¹)	31,20	59,35
Fósforo total (g kg ⁻¹)	1,06	0,89
Potássio total (g kg ⁻¹)	1,66	1,92
Sódio total (g kg ⁻¹)	52,50	66,00
Cálcio total (g kg ⁻¹)	87,20	67,00
Magnésio total (g kg ⁻¹)	7,54	0,47
Manganês total (g kg ⁻¹)	6,35	0,97

(2) com cromo trivalente - que recebeu a mesma adubação mineral do tratamento-testemunha e CrCl₃.6H₂O, proporcionando as seguintes quantidades de cromo: 122, 244 e 366 mg kg⁻¹, para o LVA, e 148, 296 e 444 mg kg⁻¹, para o LRe;

(3) com lodo de calcário (LCL) - nas doses de 10, 20 e 30 Mg ha⁻¹ em base seca, proporcionando uma

quantidade de 226, 452 e 678 mg kg⁻¹ de N, para o LVA, e 256, 512 e 768 mg kg⁻¹ de N, para o LRe, acrescidos da mesma adubação mineral realizada para o tratamento-testemunha, menos o nitrogênio e o cálcio, e

(4) com lodo do decantador primário (LCR) - nas doses de 19, 38 e 57 Mg ha⁻¹ em base seca, proporcionando as mesmas quantidades de N dos tratamentos 3 (e de cromo dos tratamentos 2), acrescidos da mesma adubação mineral realizada para o tratamento testemunha, menos o nitrogênio e o cálcio.

O delineamento experimental foi o de blocos ao acaso, totalizando vinte tratamentos com três repetições. Foi utilizado o método dos contrastes ortogonais na análise estatística, com o objetivo de isolar os efeitos significativos no desenvolvimento da alfaca. Os seguintes contrastes foram realizados: (a) LVA vs LRe e isoladamente para cada um dos solos; (b) testemunha vs demais; (c) testemunha vs CrCl₃; (d) CrCl₃ vs LCR, e (e) LCR vs LCL. Para os outros efeitos fez-se a comparação das médias por meio do teste de Tukey.

A correção da acidez (CaCO₃:MgO, 3:1 mols) do solo para todos os tratamentos foi realizada seguindo curva de neutralização, elaborada pela incubação dos solos com a mistura citada, com o CrCl₃.6H₂O e com os resíduos (dados não apresentados), de maneira a atingir pH em água igual a 6,5.

Cinco gramas de solo úmido, de cada vaso, foram amostrados após 1, 6, 14, 28, 54 e 86 dias de incubação,

para determinação do cromo hexavalente extraído com 25 mL de água deionizada e 0,2 mL de fosfato de potássio ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{HPO}_4$), após agitação por 30 min e quantificado colorimetricamente por difenilcarbazida a 540 nm, no extrato conseguido após centrifugação (35.000 g por 10 min) e filtração (miliporo $0,45 \mu\text{m}$) conforme descrito por Bartlett & James (1979). Dez g de solo foram amostrados para determinar o teor de umidade a 105°C por 24 h.

Após o 56º dia de incubação, foi plantada uma muda de alface por vaso. As mudas foram produzidas por hidroponia e apresentavam-se homogêneas e, no momento do transplante, estavam com 30 dias de idade. As plantas de alface foram colhidas um mês após o plantio, lavadas com água destilada, secas a 70°C para determinação do peso seco e moagem. A concentração de cromo total, na parte aérea das plantas de alface, foi determinada em ICP-AES, após digestão via úmida em forno de microondas, conforme descrito por Abreu (1997).

As amostras de solo, ao final do experimento, foram secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm. Obteve-se o extrato de saturação (2:1), conforme descrito por Camargo et al. (1986), no qual se determinaram a condutividade elétrica (CE), a concentração de carbono orgânico dissolvido (TOC analyser), sódio, cálcio e magnésio (absorção atômica) e cromo solúvel em água, conforme descrito por Kozuh et al. (1994). O RAS foi calculado de acordo com Bohn et al. (1985).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Evolução do Cr^{6+}

Não foi detectada a presença de Cr^{6+} no Latossolo Vermelho-Amarelo, para os tratamentos realizados, ao longo de todo o período de incubação. Quanto ao Latossolo Roxo, foi verificada a formação de Cr^{6+} somente no tratamento com adição de cromo na forma de CrCl_3 . A figura 1 apresenta a evolução dos teores de cromo hexavalente encontrados para este tratamento. Convém ressaltar que, no trigésimo dia de incubação, o solo dos vasos foi novamente homogeneizado, com vistas em uniformizar as unidades experimentais após a retirada de amostras, e realizou-se o plantio de mudas de alface. Esse procedimento, entretanto, não deve ter alterado a tendência já verificada de decréscimo do Cr^{6+} nos tratamentos, como pode ser identificado pelo teor no dia de incubação.

Diversos trabalhos demonstraram que a oxidação do Cr^{3+} à forma hexavalente ocorre em solos com teores elevados de óxidos de manganês facilmente redutíveis (Bartlett & James, 1979; Trebien, 1994), o que justifica o comportamento do elemento observado para os dois solos estudados. Os óxidos

de manganês facilmente redutíveis não foram detectados no Latossolo Vermelho-Amarelo, enquanto o Latossolo Roxo apresentou teor de $191,71 \text{ mg kg}^{-1}$ na montagem do experimento (Quadro 1).

A formação de Cr^{6+} no Latossolo Roxo, nos tratamentos que receberam CrCl_3 , foi muito rápida, alcançando valores máximos um dia após a incubação (Figura 1). Os teores do Cr^{6+} formado foram diretamente proporcionais aos valores aplicados, ou seja, doses maiores de Cr^{3+} originaram maiores concentrações de Cr^{6+} : em média, de 0,72 a 1,16% do Cr^{3+} aplicado oxidou-se à forma Cr^{6+} . Esse resultado é praticamente igual ao observado por James & Bartlett (1984) que, ao aplicarem 10 mmol kg^{-1} de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ no solo, observaram que 1,12% do Cr^{3+} sofreu oxidação um dia após a sua aplicação. A figura 1 permite uma visualização melhor da dinâmica de formação do Cr^{6+} .

O decréscimo na formação de Cr^{6+} foi abrupto, embora não tenha sido na mesma intensidade da sua formação inicial. A inclinação das curvas de Cr^{6+} evidencia que este decréscimo foi de intensidade maior no tratamento em que aplicada dose menor de Cr^{3+} , quando as concentrações já estavam relativamente baixas após o sexto dia, não sendo mais detectada a presença de cromo hexavalente após 28 dias de incubação. Conforme observou Trebien (1994), o decréscimo na formação de Cr^{6+} pode ser atribuído a uma progressiva diminuição da concentração de Cr^{3+} , em virtude da sua precipitação em formas menos solúveis, ocorridas paralelamente ao processo de oxidação. Bartlett & Kimble (1976) observaram uma completa precipitação do cromo

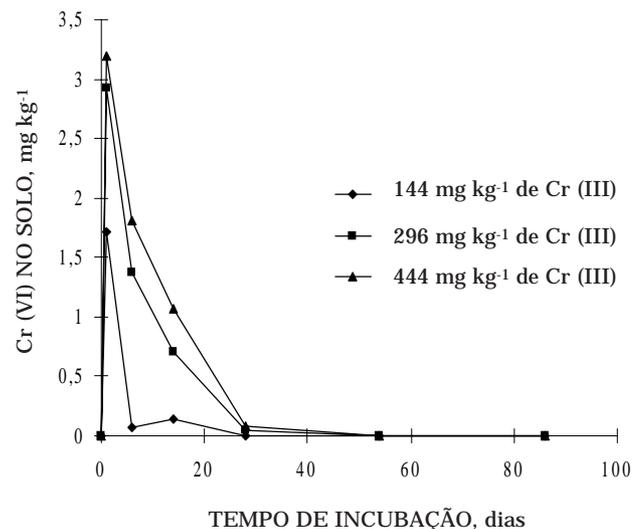


Figura 1. Evolução do Cr^{6+} em Latossolo Roxo, unidade Ribeirão Preto, considerando o tempo de incubação e a adição de CrCl_3 .

trivalente a partir de um pH do solo acima de 4,5. O Latossolo Roxo, ao final do experimento, apresentou pH 7,0 em média, para os tratamentos em que foi aplicado o CrCl_3 . Fendorf et al. (1992), observaram ser a precipitação do crômio na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o principal mecanismo inibidor da oxidação do Cr^{3+} , por ser um precipitado muito estável e por formar uma barreira entre o metal em solução e os óxidos de Mn. Nos valores de pH observados ao final do experimento, a adsorção do crômio a outros minerais que não os óxidos de Mn pode também ter influenciado a rápida diminuição da taxa de oxidação. Dubbin & Goh (1995) verificaram que o Cr^{3+} forma um complexo de esfera interna de superfície com o grupo siloxana dos minerais de argila, ficando fortemente ligado, tornando muito difícil sua liberação por reações de troca mais simples.

Por ser agente oxidante muito forte, a presença de doadores de elétron no solo provoca a redução do Cr^{6+} à forma trivalente. No solo, os mais comuns são a matéria orgânica (James & Bartlett, 1983b; Wittbrodt & Palmer, 1995), Fe(II) em solução ou em minerais de ferro (Fendorf & Li, 1996). Este processo ocorre paralelamente ao de oxidação e, a partir do momento em que sua velocidade de reação é superior à de formação do crômio hexavalente, a concentração deste último diminuirá progressivamente.

No presente estudo, o crômio trivalente, aplicado na forma de lodo, provavelmente não sofreu oxidação à forma hexavalente pelo fato de encontrar-se em formas insolúveis ou complexadas com as proteínas provenientes do tecido cutâneo oriundo das peles e pelo decréscimo dos teores de óxidos de manganês facilmente redutíveis, cujas reações oxidam a matéria orgânica do lodo, conforme observado por Trebien (1994). Ele concluiu existir uma relação inversa entre a velocidade de reação de oxidação do Cr^{3+} e o teor de matéria orgânica do solo, natural ou adicionada a este pela aplicação de compostos orgânicos.

Em contrapartida, a formação de Cr^{6+} no solo, após a aplicação de resíduo de curtume, foi verificada por James & Bartlett (1983b), mesmo na presença de grande quantidade de redutores orgânicos. Segundo Bartlett & James (1988), a formação de Cr^{6+} , pela aplicação destes resíduos ao solo, pode ocorrer em condições ótimas de oxidação; entretanto, em virtude da natureza dos constituintes presentes, esta formação ocorrerá de forma lenta e em pequenas quantidades.

Milačić & Štupar (1995) também observaram a formação de Cr^{6+} após a aplicação de lodos de curtume, em três solos distintos (argiloso, arenoso e orgânico). A concentração máxima foi observada cinco meses após a aplicação do resíduo no solo argiloso, 1,1% do total aplicado. A partir deste ponto, a concentração da forma oxidada do metal decresceu continuamente, por um período prolongado, sendo

ainda encontrado neste solo após dois anos da aplicação inicial. A caracterização do resíduo utilizado não foi apresentada, estimando-se, no mínimo, uma concentração de crômio, aproximadamente, duas vezes superior à utilizada neste experimento.

Crescimento da alface

O quadro 3 apresenta os rendimentos de matéria seca e a concentração de Cr-total na parte aérea da planta. Observou-se grande variação na produção de matéria seca entre os tratamentos realizados (0,59 a 13,18 gramas), evidenciando que as plantas de alface foram afetadas, ao longo do período de crescimento, pelos tratamentos que receberam doses progressivas dos dois lodos estudados (LCL e LCR). Logo após o plantio das mudas (1° e 2° dias), já era possível notar que, quando os lodos foram aplicados, as plantas não apresentavam sinais de recuperação quanto ao estresse do transplante, permanecendo as folhas mais velhas murchas e, em alguns casos (tratamentos com maior dose), já totalmente secas, enquanto as folhas mais novas apresentavam coloração verde muito intensa. Esta tendência foi mantida ao longo de todo o tratamento, com a maioria das plantas cultivadas nos solos que receberam as doses maiores de lodo morrendo e sendo colhidas a partir da segunda semana de plantio. O impacto da aplicação dos lodos foi maior para o LVA, onde somente a dose menor dos lodos (LCL – 10 Mg ha^{-1} e LCR – 19 Mg ha^{-1}) não causou a morte das plantas; todavia, mesmo nestes tratamentos, a inibição do crescimento da alface foi severa. No LRe, a inibição do crescimento foi menos acentuada e apenas a maior dose de LCR (57 Mg ha^{-1}) causou a morte das plantas, entretanto, o crescimento da cultura foi severamente afetado pelas aplicações de LCL nas doses de 20 e 30 Mg ha^{-1} e LCR na dose de 38 Mg ha^{-1} .

A análise da variância mostrou diferença significativa entre a produtividade da alface nos dois solos estudados, sendo esta maior no LRe. O segundo contraste demonstrou que, em média, o tratamento-testemunha superou os demais para os dois solos, verificou-se diferença significativa apenas para o LVA, quando se compararam os tratamentos em que o crômio foi aplicado na forma de sal (CrCl_3) ou por meio do lodo (LCR), tendo o primeiro superado o segundo. Este, por sua vez, não apresentou diferença significativa, quando comparado aos tratamentos que receberam o lodo com baixo teor de crômio (LCL), para ambos os solos (Quadro 4).

A análise dos contrastes demonstrou que a aplicação de crômio na forma de sal ao solo influenciou no desenvolvimento da alface somente no LVA (Quadro 4), entretanto, não foi observado neste tratamento efeito de doses crescentes. Este comportamento não era esperado, uma vez que a forma hexavalente do metal, considerada a mais

Quadro 3. Dose de lodo, Cr e de N e produção de matéria seca e teor de crômio total na parte aérea da alface cultivada em dois Latossolos tratados com lodos de curtumes e CrCl₃

Tratamento	Dose do lodo Mg ha ⁻¹	Dose de Cr mg kg ⁻¹	Dose de N	Matéria seca g/planta	Teor de Cr mg kg ⁻¹
Latossolo Vermelho-Amarelo - Laranja azeda					
Testemunha	0	0	217	7,44	0,23
CrCl ₃	0	122	217	4,85	3,27
	0	244	217	4,30	2,88
	0	366	217	4,87	1,84
LCL	10	0	226	2,64	1,22
	20	0	452	0,67	1,08
	30	0	678	0,70	0,56
LCR	19	122	226	1,62	5,70
	38	244	452	0,71	8,63
	57	366	678	0,88	8,81
Latossolo Roxo - Ribeirão Preto					
Testemunha	0	0	246	13,18	0,05
CrCl ₃	0	148	246	12,07	0,09
	0	296	246	10,17	0,21
	0	444	246	12,14	0,84
LCL	10	0	256	12,41	0,23
	20	0	512	4,76	0,04
	30	0	768	1,45	0,12
LCR	19	148	256	10,85	0,01
	38	296	512	8,37	0,03
	57	444	768	0,59	2,63
DMS (Tukey 5%)				5,26	6,74
C.V. (%)				83,15	151,90

Quadro 4. Contrastes analisados em relação à produção de matéria seca pela alface cultivada em dois Latossolos tratados com lodos de curtumes e CrCl₃

Contraste	Valor de F
LV vs LRe	171,52**
LV (testemunha) vs LV (CrCl ₃ , LCR, LCL)	27,75**
LV (testemunha) vs LV (CrCl ₃)	6,01*
LV (CrCl ₃) vs LV (LCR)	20,37**
LV (LCR) vs LV (LCL)	0,11
LRe (testemunha) vs LRe (CrCl ₃ , LCR, LCL)	24,36**
LRe (testemunha) vs LRe (CrCl ₃)	2,32
LRe (CrCl ₃) vs LRe (LCR)	36,98**
LRe (LCR) vs LRe (LCL)	0,24

* e ** Significativos a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste de F.

tóxica para as plantas (Skeffington et al., 1976; Bartlett & James, 1988) foi detectada somente no LRe e por curto período de tempo. Ao longo do período de cultivo, nenhum dos solos revelou a formação de Cr⁶⁺. O Cr³⁺, por sua vez, apresenta efeitos tóxicos para as plantas apenas em meios ácidos, pois a sua biodisponibilidade é muito reduzida a pH > 5,0 (Mcgrath & Smith, 1990), quando se encontra completamente precipitado no solo (Bartlett & Kimble, 1976). Nas condições experimentais do estudo, os dois solos apresentavam o pH acima de 6,5 ao final do experimento, tendo sido detectada a presença de crômio em solução (Quadro 5) apenas para o LVA nos tratamentos que receberam CrCl₃, o que pode justificar os efeitos observados. Apesar de os valores de pH do solo estarem acima de 5,0, a presença de crômio em solução nestes tratamentos pode ser explicada pela concentração de COD

observada no LVA, que foi três vezes superior à verificada para o LRe (Quadro 5). James & Bartlett (1983a) demonstraram que o Cr^{3+} forma complexos com compostos orgânicos presentes na solução do solo que permaneceram solúveis em pH superiores a 7,0. James & Bartlett (1984) observaram também uma diminuição no peso de milho e feijão cultivados em solos tratados com $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que foi acentuada nos tratamentos que receberam ácido cítrico, atribuídos ao aumento do Cr^{3+} em solução e à maior quantidade de Cr^{6+} formada. Para Wallace et al. (1976), a aplicação de EDTA ao solo aumentou a toxidez do cromo trivalente à cultura do feijão.

O fato de os tratamentos que receberam CrCl_3 apresentarem uma produção de matéria seca superior à dos tratamentos em que foi aplicado o lodo com alta concentração de cromo (LCR), e estes não diferirem daqueles tratamentos que receberam lodo com baixa concentração de cromo (LCL), permite concluir que o cromo contido no resíduo não apresentou comportamento fitotóxico para a alfaca cultivada, ou que este efeito foi muito pouco pronunciado para ser detectado, decorrente do alto impacto sobre o desenvolvimento das plantas causado pelo aumento da salinidade do solo nos tratamentos que receberam os dois tipos de lodos. Esta conclusão encontra embasamento no trabalho realizado por Wickliff et al. (1982), que, ao aplicarem lodos de curtume ao solo, observaram decréscimo na produção de matéria seca de erva carneira (*Festuca arundinacia* L.) no tratamento que recebeu uma aplicação de 1.300 kg ha^{-1} de cromo. Entretanto, segundo eles, a elevada concentração de sais no solo causada por esta aplicação não permitiu que este decréscimo fosse atribuído à concentração do metal no solo. Observação semelhante foi realizada por Sykes et al. (1981) e Stomberg et al. (1984) que verificaram um retardamento na germinação e no desenvolvimento inicial do milho cultivado em solos que receberam doses elevadas de lodo de curtume (56 Mg ha^{-1}), quando, em média, a condutividade elétrica do extrato de saturação foi de $4,3 \text{ dS m}^{-1}$.

Nos tratamentos que receberam os lodos, a condutividade elétrica do extrato de saturação (2:1) elevou-se com as doses aplicadas (Quadro 5), atingindo um máximo de $4,05$ (LCL) e $4,14$ (LCR), para o LVA e $4,42 \text{ dS m}^{-1}$ (LCL), e $5,07 \text{ dS m}^{-1}$ (LCR), para o LRe. Segundo Bohn et al. (1985), a partir de um valor de CE de 2 dS m^{-1} , espera-se uma diminuição de 10% na produtividade da alfaca e de 50% a valores de 5 dS m^{-1} . Maas (1990) observou que a alfaca tem seu crescimento afetado a partir de uma CE de $1,3 \text{ dS m}^{-1}$ e que o acréscimo de uma unidade diminui em 13% a produtividade da cultura. A morte das plantas sujeitas às doses mais elevadas de lodo pode ser entendida quando se leva em conta o fato de os valores obtidos terem sido medidos em extrato de saturação 2:1, mais diluído do que o extrato da pasta de saturação (United States Salinity Laboratory Staff, 1969), utilizado na determinação dos valores citados.

No LRe, as doses mais baixas dos dois lodos não influenciaram no desenvolvimento da alfaca. Especificamente para o LCR, nem para dose intermediária foi notada diferença muito acentuada. Provavelmente, isto pode ser atribuído ao maior poder tampão e capacidade de retenção de umidade apresentado por este solo em relação ao LVA. Neste solo, mesmo para os tratamentos que receberam as doses mais baixas do lodo, verificou-se um decréscimo acentuado na produtividade das plantas, ainda que a CE ($1,73 \text{ dS m}^{-1}$) fosse igual a inferior aos valores observados para os tratamentos com o CrCl_3 , que apresentou produtividade maior. A elevação do valor da RAS pode ter causado este decréscimo na produtividade. Fato semelhante foi observado por Coale et al. (1984), ao estudar a produção de matéria seca da soja, que decresceu com o aumento do valor da RAS em solos com CE baixa ($< 2 \text{ dS m}^{-1}$).

Quadro 5. Teores de carbono orgânico dissolvido (COD), de Cr-solúvel, valores de condutividade elétrica (CE) no extrato de saturação 2:1 e razão de adsorção de sódio (RAS) para dois Latossolos tratados com lodos de curtumes e CrCl_3

Tratamento	COD	Cr - solúvel	CE (2:1)	RAS
	mg·kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	dS m ⁻¹	
Latossolo Vermelho-Amarelo - Laranja azeda				
Testemunha	85,96	< 0,2	1,07	0,03
CrCl_3	147,48	0,6	1,37	0,03
	151,70	0,5	1,89	0,02
	146,78	0,5	2,14	0,02
LCL	166,96	< 0,2	1,73	3,05
	309,54	< 0,2	3,27	6,26
	313,14	< 0,2	4,05	6,14
LCR	211,98	< 0,2	1,71	6,56
	256,14	< 0,2	2,82	10,24
	302,40	< 0,2	4,14	14,12
Latossolo Roxo - Ribeirão Preto				
Testemunha	38,34	< 0,2	0,90	0,03
CrCl_3	47,88	< 0,2	1,55	0,02
	47,88	< 0,2	2,02	0,02
	42,08	< 0,2	2,33	0,02
LCL	47,30	< 0,2	1,40	3,36
	67,12	< 0,2	3,34	6,68
	113,02	< 0,2	4,42	8,78
LCR	41,36	< 0,2	1,52	6,18
	63,16	< 0,2	2,86	7,66
	116,90	< 0,2	5,07	12,70
D.M.S (Tukey 5%)	80,61	0,21	0,58	3,99
C.V. (%)	70,66	48,75	47,96	100,13

Acúmulo de crômio na alface

A concentração de crômio nas folhas de alface apresentou uma tendência a elevar-se proporcionalmente com a aplicação de doses crescentes de crômio e, de maneira inversa, à produção de matéria seca. Este comportamento foi verificado para o LCR em ambos os solos e para o CrCl_3 no LR (Quadro 3).

A concentração de crômio nas folhas das plantas cultivadas no LVA variou de $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$, no tratamento-testemunha, a $8,81 \text{ mg kg}^{-1}$, no tratamento que recebeu a maior dose de LCR (57 Mg ha^{-1}). No LRe, apenas este último tratamento apresentou um acréscimo na concentração do metal ($2,63 \text{ mg kg}^{-1}$) que, a exemplo dos demais tratamentos, foi quase sempre menor que do LVA (Quadro 3).

Ainda que o acúmulo de crômio nas raízes, decorrente da baixa translocação para a parte aérea, seja um consenso na maioria dos trabalhos consultados, como o realizado por Shewry & Peterson (1974), em que apenas 1% do crômio absorvido pelas raízes translocou-se para a parte aérea, as concentrações observadas não são consideradas anormais nem excessivamente altas. Smilde (1981), ao aplicar no solo lodo de esgoto enriquecido com metais, encontrou uma concentração de crômio nas folhas de alface variando entre 6,7 e $13,4 \text{ mg kg}^{-1}$, entretanto a concentração no tratamento controle ($3,0 \text{ mg kg}^{-1}$) estava bem acima da observada neste trabalho. Wickliff et al (1982) relataram que o lodo de curtume aplicado ao solo, além de diminuir drasticamente a produtividade das plantas, elevou a concentração do metal na parte aérea a um valor três vezes superior à do tratamento-controle.

Verificou-se que a concentração de crômio na alface cultivada no LRe foi muito menor do que no LVA (Quadro 3). Estes resultados corroboram os de Figliolia et al. (1992), que, além de constatar elevada concentração de crômio nas folhas da alface cultivada em solos que receberam lodo de curtume, observaram que as plantas cultivadas nos solos de textura arenosa apresentavam uma concentração ($11,1 \text{ mg kg}^{-1}$) 2,5 vezes superior à dos solos de textura média ($4,4 \text{ mg kg}^{-1}$).

As diferenças na concentração de crômio nas plantas entre os dois solos estudados e entre os diferentes tratamentos estão associadas a diversos fatores, como a presença de quantidades mais elevadas de COD no LVA e a tendência da planta em absorver quantidade maior de sais ao crescer em meio com elevada salinidade (Bohn et al., 1985).

Destaca-se, ainda, outro aspecto importante: a correlação inversa observada entre o peso e a concentração do metal na matéria seca das plantas. Sykes et al. (1981) encontraram uma correlação não-linear (hiperbólica) inversamente proporcional entre

a concentração de crômio e a produção de matéria seca de grama. Relações semelhantes foram observadas para outras três culturas, entre elas a alface. Segundo os autores, as regiões de crescimento das plantas acumulam íons que serão redistribuídos posteriormente, de onde se conclui que, uma vez inibido o crescimento, tem-se uma concentração maior que, neste caso, seria a do crômio.

Concentração de sódio

A elevação da concentração de sódio trocável no solo é apresentada no quadro 5 pela razão de adsorção de sódio (RAS). A RAS do solo aumentou proporcionalmente com as doses dos dois lodos aplicados, seguindo a mesma tendência da CE, entretanto, foi sempre maior para o LCR, pois, devido às diferentes concentrações de N-total, o LCR teve taxas de aplicação quase duas vezes superiores ao LCL. Os valores observados para este índice são considerados altos, variando de 3,05 a 8,75, para o LCL, e de 6,18 a 14,12, para o LCR. Segundo Bohn et al. (1985), uma RAS superior a 15 classifica o solo como sódico, podendo ocasionar decréscimo na permeabilidade e acentuar o problema de concentração de sais.

CONCLUSÕES

1. A reação de oxidação do Cr^{3+} , observada para o Latossolo Roxo no tratamento que recebeu crômio na forma de sal inorgânico, nas condições do experimento, foi muito rápida e proporcional à dose de Cr aplicada.
2. O crômio presente no lodo de curtume (LCR) não sofreu oxidação.
3. O maior impacto resultante da aplicação destes resíduos ao solo, no presente estudo, foi a elevação acentuada da condutividade elétrica e da razão de adsorção de sódio a valores considerados prejudiciais à utilização agrícola.

RECOMENDAÇÕES

1. Diante dos resultados observados, recomenda-se seja a utilização agrícola dos resíduos de curtume mais bem estudada em condições de campo, devendo ser dada especial atenção aos períodos do ano em que o acúmulo de sais no solo é favorecido, haja vista a contínua geração deste resíduo ao longo do ano.
2. Sendo o teor de sódio dos lodos o aspecto mais limitante desta utilização, recomenda-se que estes lodos passem por processo de desagüe, como forma de minimizar a quantidade deste elemento no lodo.

LITERATURA CITADA

- ABREU, M.F. Extração e determinação simultânea por emissão em plasma de nutrientes e elementos tóxicos em amostras de interesse agrônomo. Campinas, Universidade de Campinas, 1997. 132p. (Tese de Doutorado)
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO-ABQ TIC. Guia Brasileiro do couro. Porto Alegre, 1995. 86p.
- BARCELO, J.; POSCHENREIDER, C. & GUNSE, B. Effect of chromium (VI) on mineral element composition of bush beans. *J. Plant Nutr.*, 8:211-218, 1985.
- BARTLETT, R.J. & JAMES, B.R. Behavior of chromium in soils:III. Oxidation. *J. Environ. Qual.*, 8:31-35, 1979.
- BARTLETT, R.J. & JAMES, B.R. Mobility and bioavailability of chromium in soils. In: NRIAGU, J.O & NIEBOER, E., eds. Chromium in the natural and human environments. New York, John Wiley & Sons, 1988. p.267-304.
- BARTLETT, R.J. & KIMBLE, J.M. Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms. *J. Environ. Qual.*, 5:379-382, 1976.
- BOHN, H.; McNEAL, B.L. & O'CONNOR, G.A. Salt-affected soils. In: *Soil Chemistry*. New York, Willey Interscience Publication, 1985. p.234-261.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas. Campinas, Instituto Agrônomo, 1986. 94p. (Boletim técnico, 106)
- CARY, E.E.; ALLAWAY, W.H. & OLSON, O.E. Control of chromium concentration in food plants. 1. Absorption and translocation of chromium by plants. *J. Agric. Food Chem.*, 25:300-304, 1977.
- COALE, F.J.; EVANGELOU, V.P. & GROVE, J.H. Effects of saline-sodic soil chemistry on soybean mineral composition and stomatal resistance. *J. Environ. Qual.*, 13:635-639, 1984.
- DUBBIN, W.E. & GOH, T.B. Sorptive capacity of montmorillonite for hydroxy-Cr polymers and the mode of Cr complexation. *Clay Miner.*, 30:175-185, 1995.
- FENDORF, S.E. & LI, G. Kinetics of chromate reduction by ferrous iron. *Environ. Sci. Technol.*, 30:1614-1617, 1996.
- FENDORF, S.E.; FENDORF, M.; SPARKS, D.L. & GRONSKY, R. Inhibitory mechanisms of Cr(III) oxidation by d-MnO₂. *J. Colloid Interface Sci.*, 153:37-54, 1992.
- FIGLIOLIA, A.; BENEDETTI, A.; DELL'ABATE, M.T.; IZZA, C. & INDIATI, R. Potential chromium bio-availability by *Lactuca sativa* grown on two soils amended with tannery leather residues. *Fresenius Environ. Bul.*, 1:406-410, 1992.
- FURLANI, A.M.C.; FURLANI, P.R.; BATAGLIA, O.C., HIROCE, R.; GALLO, J.R.; BERNARDI, J.B.; FORNASIER, J.B. & CAMPOS, H.R. Composição mineral de diversas hortaliças. *Bragantia*, 37:33-44, 1978.
- HEMPHILL Jr., D.D.; VOLK, V.V.; SHEETS, P.J. & WICKLIFF, C. Lettuce and broccoli response and soil properties resulting from tannery waste applications. *J. Environ. Qual.*, 14:159-163, 1985.
- HUFFMAN Jr., E.W.D. & ALLAWAY, W.H. Chromium in plants: distribution in tissues, organelles and extracts and availability of bean leaf Cr to animals. *J. Agric. Food Chem.*, 21:982-986, 1973.
- JAMES, B.R. & BARTLETT, R.J. Behavior of chromium in soils: V. Fate of organically complexed Cr(III) adicionado ao solo. *J. Environ. Qual.*, 12:169-172, 1983a.
- JAMES, B.R. & BARTLETT, R.J. Behavior of chromium in soils: VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation. *J. Environ. Qual.*, 12:173-176, 1983b.
- JAMES, B.R. & BARTLETT, R.J. Plant-soil interactions of chromium. *J. Environ. Qual.*, 13:67-70, 1984.
- KOZUH, N.; STUPAR, J.; MILACIC, R. & GORENC, B. Optimization of extraction of total water-soluble chromium and chromium(VI) in various soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 56:207-217, 1994.
- LAHOUDI, M. & PETERSON, P.J. Chromium accumulation and distribution in crop plants. *J. Sci. Food Agric.*, 30:136-142, 1979.
- MAAS, E.V. Salt tolerance of plants. In: CHRISTIE, B.R., ed. *Handbook of plant science in agriculture*. Boca Raton, CRC Press, 1990.
- McGRATH, S.P. & SMITH, S. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B.J., ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley & Sons, 1990. p.125-150.
- MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiol. Rev.*, 49:163-239, 1969.
- MILACIĆ, R. & ŠTUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge-amended soils. *Environ. Sci. Technol.*, 29:506-514, 1995.
- OLIVEIRA, J.B.; MENK, J.R. & ROTTA, C.L. Levantamento pedológico semidetalhado dos solos do estado de São Paulo. Rio de Janeiro, IBGE, 1979. 169p. (Série Recursos Naturais e Meio Ambiente, 5)
- SHEWRY, P.R. & PETERSON, P.J. The uptake and transport of chromium by barley seedlings (*Hordeum vulgare* L.). *J. Exp. Bot.*, 25:785-797, 1974.
- SKEFFINGTON, R.A.; SHEWRY, P.R. & PETERSON, P.J. Chromium uptake and transport in barley seedlings (*Hordeum vulgare* L.). *Planta*, 132:209-214, 1976.
- SMILDE, K.W. Heavy-metal accumulation in crops grown on sewage sludge amended with metal salts. *Plant Soil*, 62:3-14, 1981.
- STOMBERG, A.L.; HEMPHILL Jr., D.D. & VOLK, V.V. Yield and elemental concentration of sweet corn grown on tannery waste-amended soil. *J. Environ. Qual.*, 13:162-166, 1984.
- STRAUS, E.L. & SILVA, M.L.A. Resíduos de curtume. São Paulo, CETESB, 1980. 86p.
- SYKES, R.L.; CORNING, D.R. & EARL, N.J. The effect of soil-chromium III on the growth and chromium absorption of various plants. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 76:102-125, 1981.

- TREBIEN, D.O.P. Influência dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente reduzíveis e umidade na oxidação de cromo no solo. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994. 81p. (Tese de Doutorado)
- UNITED STATES SALINITY LABORATORY STAFF. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Washington, USA, Department of Agriculture, 1969. 160p. (Agriculture Handbook, 60)
- WALLACE, A.; SOUFI, S.M.; CHA, J.W. & ROMNEY, E.M. Some effects of chromium toxicity on bush bean plants grown in soil. *Plant Soil*, 44:471-473, 1976.
- WICKLIFF, C.; VOLK, V.V.; TINGEY, D.T.; GRIFFIS, W.L.; TRUNK, M.Y. & WITHEROW, J.L. Reactions of chrome tannery sludge with organic and mineral soils. *Water, Air, Soil Pollut.*, 17:61-74, 1982.
- WITTBRODT, P.R. & PALMER, C.D. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 29:255-263, 1995.