

**MATEUS ROSAS RIBEIRO FILHO**

**METAIS PESADOS EM SOLOS DE ÁREA DE REJEITOS DA  
INDUSTRIALIZAÇÃO DO ZINCO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. NILTON CURI

**LAVRAS  
MINAS GERAIS - BRASIL  
1997**



15768  
F/16/2 7700

**MATEUS ROSAS RIBEIRO FILHO**

**METAIS PESADOS EM SOLOS DE ÁREA DE REJEITOS DA  
INDUSTRIALIZAÇÃO DO ZINCO**

Dissertação, apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "Mestre".

**Orientador**

**Prof. NILTON CURI**

**LAVRAS  
MINAS GERAIS - BRASIL  
1997**

Ficha Catalográfica preparada pela Seção de Classificação e Catalogação da  
Biblioteca Central da UFLA

**Ribeiro Filho, Mateus Rosas**

**Metais pesados em solos de área de rejeitos da industrialização do zinco/**

**Mateus Rosas Ribeiro Filho. -- Lavras: UFLA, 1997.**

**45p.: il.**

**Orientador: Nilton Curi**

**Dissertação (Mestrado) - UFLA**

**Bibliografia.**

**1. Solo - Metal pesado. 2. Rejeito. 3. Contaminação 4. Zinco. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.**

**CDD-631.41**

**MATEUS ROSAS RIBEIRO FILHO**

**METAIS PESADOS EM SOLOS DE ÁREA DE REJEITOS DA  
INDUSTRIALIZAÇÃO DO ZINCO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "Mestre".


APROVADA em 21 de agosto de 1997



Prof. José Oswaldo Siqueira



Pesq. Paulo César Gomes



Prof. Nilton Curi  
(orientador)

Aos meus pais, Mateus e Gerusa,  
pelo apoio, incentivo e confiança  
em todas as etapas da minha vida.

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) pela oportunidade de realização do curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Departamento de Ciência do Solo e à Companhia Mineira de Metais (CMM)-Três Marias(MG), pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Ao Professor Nilton Curi, pelo apoio, incentivo e orientação.

Ao Professor José Oswaldo Siqueira, pelas sugestões sempre presentes.

Aos amigos e companheiros do Laboratório de Química e Mineralogia do Solo pela convivência sempre agradável no ambiente de trabalho, em especial a Paulo Emilio F. Motta e Marx Leandro Naves Silva.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo pela ajuda durante a realização deste trabalho, em especial a Carlos Antonio Ribeiro.

Ao colega e amigo João Batista Pavesi Simão, pela excelente convivência durante o período em que trabalhamos juntos e pelo auxílio sempre presente, imprescindível para a realização deste trabalho.

À Franceny Gualberto, pelo amor, carinho, e pela compreensão em todos os momentos difíceis, sem os quais não teria tido forças para suportar a reta final de conclusão deste trabalho.

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2 CAPÍTULO 1.....	3
TEORES E FRAÇÕES DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE UMA ÁREA DE REJEITOS DE INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE ZINCO.....	3
2.1 Introdução.....	3
2.2 Material e Métodos.....	7
2.3 Resultados e Discussão.....	10
2.4 Conclusões.....	20
2.5 Referências Bibliográficas.....	21
3 CAPÍTULO 2.....	24
EXTRAÇÃO QUÍMICA DE METAIS PESADOS DE SOLO CONTAMINADO INCUBADO COM CALCÁRIO, GESSO E MATERIAIS ORGÂNICOS.....	24
3.1 Introdução.....	24
3.2 Material e Métodos.....	27
3.3 Resultados e Discussão.....	31
3.4 Conclusões.....	42
3.5 Referências Bibliográficas.....	43



## LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
2.1 Identificação dos locais amostrados na área em estudo, classes de solo, profundidades amostradas e breve descrição dos mesmos.....	9
2.2 Atributos químicos e físicos das amostras coletadas.....	14
2.3 Formas químicas de Zn e Cd no solo e teor total nas diversas profundidades amostradas, para cada local.....	15
2.4 Formas químicas de Cu e Pb no solo e teor total nas diversas profundidades amostradas, para cada local.....	16
2.5 Formas químicas de Mn e Fe no solo e teor total nas diversas profundidades amostradas, para cada local.....	17
2.6 Teores de Zn, Mn, Cd, Cu, Fe e Pb obtidos da extração pela solução de DTPA (ácido dietileno-triamino-pentaacético) e Mehlich-1 (HCl 0,05mol/L + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,0125mol/L) nas camadas amostradas nos diversos locais.....	18
3.1 Atributos químicos e físicos dos solos utilizados no estudo.....	28
3.2 Análises de fertilidade das amostras após o período de incubação.....	30
3.3 Formas químicas de Zn em função dos diversos tratamentos em solo contaminado com resíduo da industrialização de Zn.....	34
3.4 Formas químicas de Cd em função dos diversos tratamentos em solo contaminado com resíduo da industrialização de Zn.....	35

<b>Tabela</b>	<b>Página</b>
3.5 Formas químicas de Cu em função dos diversos tratamentos em solo contaminado com resíduo da industrialização de Zn.....	36
3.6 Formas químicas de Pb em função dos diversos tratamentos em solo contaminado com resíduo da industrialização de Zn.....	37
3.7 Formas químicas de Fe em função dos diversos tratamentos em solo contaminado com resíduo da industrialização de Zn.....	38
3.8 Formas químicas de Mn em função dos diversos tratamentos em solo contaminado com resíduo da industrialização de Zn.....	39
3.9 Teores de Zn, Mn, Cd, Cu, Fe e Pb obtidos da extração pela solução de DTPA (ácido dietileno-triamino-pentaacético) e Mehlich-1 (HCl 0,05mol/L + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,0125mol/L) nos diferentes tratamentos.....	40

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
2.1 Correlações entre os valores obtidos pelo extrator Mehlich-1 e a soma dos valores obtidos pelos extratores $MgCl_2$ e NaOAc do fracionamento, para cada elemento estudado.....	19
3.1 Correlações entre os valores obtidos pelo extrator Mehlich-1 e a soma dos valores obtidos pelos extratores $MgCl_2$ e NaOAc do fracionamento, para cada elemento estudado.....	41

## RESUMO

RIBEIRO FILHO, Mateus Rosas. **Metais pesados em solos de área de rejeitos da industrialização do zinco.** Lavras: UFLA, 1997. 42p. (Dissertação - Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)\*

O material base para o presente estudo é proveniente de uma área contaminada por rejeitos da industrialização do zinco, localizada no município de Três Marias, MG, objetivando avaliar as quantidades e formas químicas dos metais pesados na área, e em seguida a efetividade de alguns materiais como agentes mitigadores. A área foi dividida em 7 locais, de acordo com a forma e grau de contaminação, aspectos de solo, topografia e vegetação, e destes locais foram coletadas amostras na superfície do solo e em profundidade para a realização das análises. Nas amostras foram realizadas análises químicas e físicas, incluindo o fracionamento de metais pesados e extrações por DTPA e Mehlich-1, e os dados então discutidos em relação ao potencial de risco de cada metal no sistema e as diferenças existentes entre os diferentes locais. Um desses locais foi escolhido, e dele foi coletado uma amostra composta, representativa, sendo essa amostra preparada e incubada com calcário, gesso, serragem, vermicomposto e um material à base de turfa, com o intuito de observar a distribuição e potencial de disponibilidade desses metais após a incubação. As doses dos tratamentos utilizadas foram 0,4,8, 16 e 32 t/ha para calcário; 0,7,14,28 e 56t/ha para gesso; 0, 10 , 20 e 40% peso:peso para vermicomposto e Solomax; e 0, 7, 14 e 28% para serragem. Foi também aplicado um tratamento onde o solo contaminado foi diluído em 50%

---

\*Orientador: Nilton Curi. Membros da Banca: José Oswaldo Siqueira e Paulo César Gomes.

com um solo LE (Latosolo Vermelho Escuro). As amostras foram incubadas por 6 meses, sendo posteriormente submetidas a análises químicas, incluindo o fracionamento de metais e extrações por DTPA e Mehlich-1. Os resultados indicam que houve contaminação desta área por Zn, Cd, Cu e Pb, tendo um local (área da ustulação) apresentado teores totais mais baixos, no entanto, a sua maior parte se encontra na forma trocável. O Cd se apresentou como o elemento de maior potencial de contaminação. Os metais apresentaram comportamento diferenciado no solo com a aplicação dos tratamentos, tendo a aplicação de calcário, vermicomposto, Solomax e 50% LE sido eficiente na diminuição da disponibilidade dos metais no solo. Foi observada também que a extração por Mehlich-1 correlacionou-se significativamente com a soma das extrações por  $MgCl_2$  e NaOAc do fracionamento, para todos os elementos analisados, com exceção do Fe.

## **ABSTRACT**

### **HEAVY METALS IN SOILS OF AN AREA OF RESIDUES FROM ZINC INDUSTRIALIZATION**

The base material for the present study is derived from a contaminated area by residues from zinc industrialization, located at Três Marias county, MG, with the objective of evaluating the quantities and chemical forms of heavy metals in the area, and after that the effectiveness of some materials as alleviating agents. The area was divided in 7 places, by according to the form and degree of contamination, aspects of soil, topography and vegetation, and from these places it were collected surface and subsurface samples for analyses performing. In the samples it were performed chemical and physical analyses, including the heavy metals fractionation and extractions by DTPA and Mehlich-1, and the data being discussed in relation to the risk potential of each metal in the system and the existing differences among the different places. One of these places was chosen, and a composite, representative sample was collected from it, being this sample prepared and incubated with limestone, gypsum, sawdust, vermicomposite and a material at peat basis, with the objective of observing the distribution and availability potential of these metals after incubation. The utilized doses of the treatments were 0, 4, 8, 16 and 32 ton/ha for limestone; 0, 7, 14, 28, and 56 ton/ha for gypsum; 0, 10, 20, and 40% weight:weight for vermicomposite and Solomax; and 0, 7, 14 and 28% for sawdust. The samples were incubated during 6 months, being

after that submitted to chemical analyses, including the metals fractionation and extractions by DTPA and Mehlich-1. The results indicate that it happened contamination of this area by Zn, Cd, Cu and Pb, having a local (ustulation area) presented lower total amounts, however, its main part is in the exchangeable form. The Cd was the element of great risk of contamination. The metals presented differential behavior in the soil with the application of the treatments, being the application of limestone, vermicomposite, Solomax and 50% LE (Dark-Red Latosol, Oxisol) efficient in decreasing the metals availability in the soil. It was also observed that the Mehlich-1 extraction significantly correlated with the sum of  $MgCl_2$  and NaOAc extractions of the fractionation for all the analysed elements, with exception of Fe.

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

Numa sociedade cada vez mais voltada para a qualidade de vida e utilização racional dos recursos naturais, torna-se cada vez maior a preocupação com relação à deposição de resíduos no solo, os quais podem conter substâncias potencialmente tóxicas, como os metais pesados, que podem causar sérios danos à funcionalidade do solo e ao meio ambiente.

A contaminação do solo via resíduos orgânicos, particularmente com lodo de esgoto, tem sido bastante estudada em referência aos metais pesados e seu impacto. No entanto, a contaminação por outros tipos de resíduos, como é o caso de resíduos da metalurgia ou oriundos de atividades de mineração, é geralmente mais danosa, devido aos teores de metais bem mais elevados que os orgânicos, e tem sido pouco estudada. No Brasil, talvez pelo fato da legislação específica sobre poluentes de solo ser muito recente, estudos referentes a metais pesados como poluentes deste recurso natural são ainda bastante escassos.

Os metais pesados no solo associam-se a diversos componentes orgânicos e inorgânicos, apresentando-se em diversas formas químicas que regulam a solubilidade e mobilidade destes metais no solo, assim como a sua disponibilidade aos sistemas biológicos. Portanto, avaliar as quantidades de metais e as formas químicas que os mesmos se encontram no solo são fundamentais para entender o comportamento e avaliar os riscos ambientais que eles representam, sendo atualmente de grande interesse científico e tecnológico.

O presente trabalho avalia as quantidades e formas químicas dos metais pesados em



uma área de rejeitos da industrialização do zinco, analisando quais metais oferecem maiores riscos ou são responsáveis pelo impacto ambiental existente na área e, em seguida, a efetividade de alguns materiais como agentes mitigadores, oferecendo subsídios a estudos posteriores que visem a recuperação da área.

## **2 TEORES E FRAÇÕES DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE UMA ÁREA DE REJEITOS DE INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE ZINCO**

### **2.1 INTRODUÇÃO**

As atividades de mineração e industrialização de metais representam atualmente perigosas fontes poluidoras do ambiente, principalmente no que diz respeito à adição de metais pesados ao solo. No caso da industrialização do zinco, os resíduos produzidos, além de zinco, contêm outros metais pesados, principalmente Cd e Pb (Ponchio e Balio, 1988). Estes metais ocorrem naturalmente nas rochas e minerais utilizados como minério, tais como a esfarelita (ZnS), ou são acrescentados aos resíduos por outras matérias primas empregadas no processamento deste minério, na produção de ligas e outros materiais.

A análise apenas do teor total de metais pesados no solo é insuficiente para se avaliar o impacto que estes metais podem causar ao meio ambiente e muito menos para se definir níveis de risco, pois de acordo com Petruzzelli, Lubrano e Guidi (1985) uma avaliação detalhada do efeito dos metais só pode ser alcançada com o conhecimento da forma química em que se encontram estes elementos. Estes autores contestam o fato da Comunidade Econômica Européia se basear apenas em teores totais para determinar os níveis de risco de metais em solos e compostos, tendência também seguida pelo seu país, a Itália, o que levou a se ter hoje todos os

níveis de riscos considerados baseados em teores totais, como pode ser observado em Chander e Brookes (1991 e 1993) e Chlopecka et al. (1996). Vale salientar ainda que esses níveis são geralmente baseados em contaminação via resíduos orgânicos, e que a forma na qual os metais são adicionados constitui fator determinante do seu comportamento no sistema, o que aliado às características do solo ao qual é adicionado e ao nível de contaminação, leva a comportamentos diferentes dos elementos em diferentes sistemas (Levy et al., 1992; Li e Shuman, 1996; Chlopecka et al., 1996; Berti e Jacobs, 1996; Li e Shuman, 1997).

O impacto da elevação do teor de metais nos solos é governado pelas formas químicas em que se encontram esses metais numa dada situação, apresentando estas formas diferentes potenciais de mobilização por ligantes orgânicos e inorgânicos na solução do solo (Levy et al., 1992; Li e Shuman, 1997). Nos sistemas contaminados por metais pesados, os métodos de fracionamento têm sido usados para identificar essas formas químicas nas quais esses elementos se encontram ou predominam associados (Amaral Sobrinho, Velloso e Oliveira, 1997). O uso desses métodos, apesar do maior tempo dispendido nas análises, permite inferências sobre a origem, forma de ocorrência, biodisponibilidade, fluxos, mobilidade e transporte dos metais (Tessier, Campbell e Bisson, 1979; Sposito, Lund e Chang, 1982). Nessas extrações pode-se observar a presença de metais em formas químicas mais lábeis, solúvel, trocável e carbonato, ou mais estáveis e de menor mobilidade e/ou biodisponibilidade, ligados a óxidos de Fe ou de Mn, ligados à matéria orgânica e residual do solo (Costa, 1991).

A associação dos metais aos óxidos ocorre, preferencialmente, por adsorção específica, com a formação de ligações covalentes dos metais com o O e a OH<sup>-</sup> na superfície desses minerais (Schwertmann e Taylor, 1989). A associação dos metais com a matéria orgânica

ocorre através da formação de complexos estáveis por meio da ligação dos metais aos grupos carboxílicos e OH-fenólicos (Schnitzer, 1969). Chlopecka et al. (1996) consideram que o Cd, mesmo estando associado a carbonatos no solo, constitui uma forma muito suscetível a mudanças de pH, particularmente na rizosfera durante o crescimento da planta, e portanto deve ser considerado como potencialmente disponível às plantas.

Vários trabalhos de fracionamento de metais no solo, dentre eles, os de He e Singh (1993), Teixeira et al. (1994), Xiang, Tang e Ying (1995), Bunzl et al. (1995) e Chlopecka et al. (1996), têm utilizado o método desenvolvido por Tessier, Campbell e Bisson (1979), ou modificação deste, com eliminação da forma carbonato (Amaral Sobrinho, Velloso e Oliveira, 1997). Gomes (1996) ressaltou a importância da utilização de métodos adaptados para solos desenvolvidos sob condições tropicais. No entanto, como bem ressaltado por Chlopecka et al. (1996), apesar das limitações e na falta de outros métodos, o método de Tessier continua sendo uma boa aproximação analítica para se inferir sobre a disponibilidade biológica de metais pesados.

Pela simplicidade e rapidez na determinação, diversos estudos (Korcak e Fanning, 1978; Bidwell e Dowdy, 1987; Pierzynski e Schwab, 1993) têm testado a viabilidade de extrações simples para se avaliar a biodisponibilidade de metais pesados em áreas contaminadas. Estes estudos tentam através de um único extrator quantificar todos os metais potencialmente disponíveis existentes no solo.

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar a magnitude da contaminação por metais pesados de uma área contaminada por resíduos industriais oriundos do processamento do zinco. Dentro das diversas situações encontradas no local, busca determinar o teor de metais na superfície do solo e em profundidade, inferindo sobre o seu potencial de risco através de um

fracionamento simplificado e extrações simples, o que dará subsídios a estudos posteriores que visem a recuperação da área. Foram também observadas as quantidades de metais recuperadas pelos diferentes extratores utilizados, verificando-se correlações lineares entre eles, quando de interesse.

## 2.2 MATERIAL E MÉTODOS

O material base para o presente estudo é proveniente de área de rejeitos de uma unidade de beneficiamento e industrialização de zinco da Companhia Mineira de Metais-CMM, localizada no município de Três Marias-MG. A área, com aproximadamente 18 ha, apresenta enorme variação quanto à via de contaminação, ao solo e vegetação atual, e encontra-se em avançado processo de degradação ambiental.

Baseando-se nas diversas situações existentes, foram selecionados 7 locais distintos, com diferenças em relação à forma e grau de contaminação, aspectos de solo, topografia e vegetação (tabela 2.1). Destes locais coletaram-se amostras utilizando-se trado para as áreas onde não existe mais a estrutura original dos horizontes (DR, DRe, DRu) e através da abertura de trincheiras para as outras áreas, onde, de acordo com as evidências de contaminação e a morfologia dos horizontes, foram determinadas as profundidades de coleta.

Nas amostras coletadas foram realizadas análises químicas de pH em água, na relação 1,0:2,5 (solo:água); Ca, Mg e Al trocáveis extraídos com KCl 1 mol/L e analisados por titulometria (EMBRAPA, 1997); P e K disponíveis obtidos através de extrator Mehlich-1 (HCl 0,05mol/L + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125mol/L) e determinados respectivamente por colorimetria e fotometria de chama (Vettori, 1969; EMBRAPA, 1997). A acidez potencial (H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>) foi determinada de forma indireta, através de solução SMP e quantificada em potenciômetro (Quaggio, van Raij e

Malavolta, 1985). O carbono orgânico foi determinado pelo método colorimétrico através de digestão por bicromato de sódio (van Raij, Quaggio e Cantarella, 1987). A saturação por bases foi determinada de forma indireta através dos valores de acidez potencial, bases trocáveis e alumínio trocável. Com relação às análises físicas, foi realizada análise granulométrica pelo método do densímetro (EMBRAPA, 1997), sendo as amostras dispersas com hexametáfosfato de sódio.

Foram determinados os metais pesados extraídos por DTPA, de acordo com método proposto por Lindsay e Norvell (1978), utilizando-se a relação 1:5 (solo:extrator), e os metais extraídos por Mehlich-1 (Korcak e Fanning, 1978; Abreu et al., 1995). Também foram quantificadas as formas trocável, carbonato e residual utilizando-se extratores propostos por Tessier, Campbell e Bisson (1979), visando fornecer informações a respeito dos metais associados às formas de maior solubilidade, trocável e carbonato, e de menor solubilidade, residual, e também sua percentagem em relação ao total. O fracionamento portanto constituiu de três extrações em sequência, uma com  $MgCl_2$  a pH 7,0, representando os metais solúveis e adsorvidos à superfície dos colóides devido às forças eletrostáticas; seguida de extração com  $NaOAc/HOAc$  a pH 5,0, que retira preferencialmente os metais na forma de carbonatos; e por último, uma extração com  $HF$  e  $HClO_4$ , que representa as formas menos solúveis, metais ligados à matéria orgânica, ligados a óxidos e a forma residual do solo. O teor total dos metais corresponde à soma das três extrações. A determinação dos metais pesados nos extratos, usando-se três repetições para cada amostra, foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido em Argônio (ICP/AES).

As interrelações entre os teores obtidos nas diferentes extrações foram verificadas através de análises de correlação de Pearson.

TABELA 2.1 Identificação dos locais amostrados na área em estudo, classes de solo, profundidades amostradas e breve descrição dos mesmos.

Locais	Solo	Prof.(cm)	Descrição Sumária
DR	Antropogênico	0-30 30-60 60-100	Área sem vegetação com rejeito industrial. Área bastante alterada, não apresentando distinção entre os horizontes pedogenéticos originais, daí a denominação de solo antropogênico.
DRe	Antropogênico	0-30 30-60 60-100	Área plantada com eucalipto, bastante alterada, sem distinção entre os horizontes originais. Área com material de construção, blocos de rochas pelíticas e concreções ferro-manganosas.
ES	LV <sup>1</sup> plíntico moderadamente drenado	0-16 (cd <sup>2</sup> ) 16-32 (Ab) 32-55 (AB) 55-100 (Bwf)	Área sem vegetação com solo desenvolvido de rochas pelíticas pobres do Grupo Bambuí. Área apresenta camada de deposição superficial de aproximadamente 16cm recobrimdo o horizonte A original.
EVa	LV	0-12 (Ap) 12-30 (AB) 30-60 (BA) 60-100 (Bw)	Área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo sem vegetação rasteira. Solo bem drenado, não havendo evidências de camada de deposição; aparentemente a água de escoamento contaminou o solo.
EVr	LV	0-16 (Ap) 16-30 (BA) 30-60 (Bw1) 60-100 (Bw2)	Área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo com vegetação graminóide composta essencialmente por <i>Brachiaria mutica</i> (Forsk.) Stapf. (capim bengô). Solo bem drenado, com evidências de deposição de material de rejeito industrial entremeado com o horizonte A original.
EVb	LV plíntico imperfeitamente drenado	0-10 (cd) 10-30 (Ab) 30-60 (BA) 60-100 (Bwf)	Área com <i>Brachiaria decumbens</i> Stapf. Prain. ao lado da área de escoamento sem vegetação(ES). Solo imperfeitamente drenado, com camada de plintita (algo endurecida) iniciando-se a 60cm de profundidade. Existe uma camada de aproximadamente 0,5cm de deposição mais recente sobre a camada de deposição descrita no perfil, a qual não foi coletada.
DRu	Antropogênico	0-30 30-60 60-100	Área bastante alterada sem distinção entre os horizontes originais, onde eram descartados resíduos da ustulação, resíduos estes de natureza diferente daqueles que afetaram as outras áreas.

<sup>1</sup> LV=Latossolo Vermelho-Amarelo; <sup>2</sup>cd=camada de deposição



## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observando as análises realizadas nos diversos locais amostrados, nota-se que a área como um todo não apresenta grandes problemas com relação à fertilidade (tabela 2.2), apresentando no geral bons níveis de K, nível alto de P em algumas amostras de camadas superficiais (DR/1, EVa/1, EVr/1) e em alguns casos saturação por bases muito alta, como é o caso das amostras DRe/1, DRe/2 e DRe/3. Não apresenta também problemas relativos à acidez e saturação por alumínio nas suas camadas superficiais, com exceção da área da ustulação (DRu), cuja acidez é relevante desde a superfície.

Com relação aos outros locais, nota-se que a acidez aumenta nas camadas subsuperficiais, conforme observado nas amostras ES/3, ES/4, EVa/2, EVa/3, EVa/4, EVr/3 e EVr/4, indicando que o solo sofreu calagem (em consonância com o histórico de manejo da área) ou mesmo devido à própria natureza do rejeito depositado, que pode ter desempenhado uma ação corretiva da acidez, conforme relatado por Amaral et al.(1996). Os locais DR e DRe não seguem a mesma tendência possivelmente por serem áreas bastante alteradas, não apresentando a estrutura do perfil original, e portanto devem ter entrado em contato direto com o resíduo mesmo nas camadas mais profundas. Já o local EVb apresenta também valores algo diferentes, possivelmente devido ao efeito de condições sazonais de redução (falta de oxigênio).

Observa-se ainda pela tabela 2.2, que as amostras superficiais da área de escorrimento,

a ES/1, a ES/2, a Eva/1 e a EVr/1, com exceção apenas da EVb/1, apresentam teores de areia grossa (AG) bem mais elevados que aquelas das camadas inferiores, e é justamente nestas camadas onde o pH é mais elevado. Esta tendência de pH mais elevado onde a textura é mais grosseira é observada, embora em menor intensidade, em todas as amostras, com exceção da área DRu, que se apresenta bastante uniforme em suas propriedades químicas ao longo do perfil.

Analisando os teores de metais pesados na área estudada (tabelas 2.3 a 2.5), observa-se que os níveis totais de metais encontrados em grande parte das amostras se encontram bem superiores aos normalmente encontrados nos solos (Lindsay, 1979; McBride, 1994) e também aos níveis máximos permitidos pela Comunidade Econômica Européia, que são 150mg/kg para Zn, 3mg/kg para Cd, 140mg/kg para Cu e 50mg/kg para Pb (Chander e Brookes, 1991 e 1993); e aos máximos toleráveis para solos agricultáveis da Polônia, que são 300mg/kg para Zn, 3mg/kg para Cd e 200mg/kg para Pb (Chlopecka et al., 1996). Infelizmente, todos os níveis de risco hoje estabelecidos baseiam-se unicamente em teores totais. Em relação aos trabalhos de Levy et al. (1992) e Chlopecka et al. (1996), que avaliaram áreas contaminadas por metais pesados oriundos de mineração e atividades industriais respectivamente, verifica-se que os níveis por eles encontrados muitas vezes são inferiores aos do presente estudo, principalmente no que se refere aos metais Zn e Cd nas formas mais solúveis.

Observa-se que os locais DR e DRe apresentam teores elevados de Zn, Cd, Cu e Pb nas formas trocável e carbonato, considerados de maior solubilidade (tabelas 2.3 e 2.4). Esse comportamento também foi observado pelas extrações com DTPA e Mehlich-1 (tabela 2.6), sugerindo contaminação dessas áreas, potencial de lixiviação de metais no perfil e efeitos negativos no estabelecimento de vegetação. Houve pequeno acréscimo devido à contaminação nos

teores de Fe e Mn em todos os locais amostrados (tabelas 2.5 e 2.6).

Nos locais ES, EVa e EVr observa-se nítido aumento nos teores dos metais Zn, Cd, Cu e Pb nas camadas superficiais (tabelas 2.3, 2.4 e 2.6), indicando adsorção desses elementos no solo, favorecidos pelos maiores valores de pH (tabela 2.2). Este efeito do pH é bem enfatizado por McBride (1994) e pode ser observado também no trabalho de Chlopecka et al. (1996), os quais concluíram que o Zn foi imobilizado na forma de carbonato em solos com  $\text{pH} > 6,0$ .

O local EVb apresentou teores menores de metais no solo (tabelas 2.3 a 2.6), em relação às outras áreas; no entanto, embora em menor intensidade, também apresenta maior teor de Zn, Cd, Cu e Pb na camada superficial.

Os maiores teores de metais no local DRu indica que o resíduo da ustulação contribuiu para elevar a concentração dos metais no solo, porém, em menor magnitude comparativamente aos locais DR e DRe (tabelas 2.3 e 2.6). No entanto, os metais nele encontrados encontram-se em sua grande parte na forma trocável, portanto altamente disponível, inclusive o Mn (tabela 2.5), que praticamente não foi detectado nesta forma nas outras áreas. Apenas o Pb (tabela 2.4) encontra-se em formas menos disponíveis (residuais) nesta área.

É importante observar que tanto Zn quanto Cd apresentam além dos elevados teores totais, o fato de que mais de 50% dos mesmos nas camadas superficiais são extraídos nas formas trocável e carbonato, principalmente o Cd, onde há casos em que quase 70% foram extraídos com  $\text{MgCl}_2$ . Este extrator, de acordo com Barreto (1995), retira apenas elementos que se encontram em solução ou fracamente adsorvidos e representa um tipo de extrator (solução de sais) que talvez mais se aproxime das quantidades absorvidas pelas plantas.

Verifica-se que os teores de metais extraídos por DTPA foram menores do que os

recuperados por Mehlich-1 (tabela 2.6), conforme relatado por Barreto (1995). Ressalta-se, também, que os teores de metais extraídos por DTPA se aproximam dos extraídos com  $MgCl_2$ , formas trocáveis e, por outro lado, os teores dos metais extraídos por Mehlich-1 são ligeiramente superiores à soma das extrações com  $MgCl_2$  e  $NaOAc$ , formas trocáveis mais carbonatos (tabelas 2.3 a 2.6). Estes resultados sugerem que o extrator Mehlich-1 está extraindo os metais associados às formas de maior solubilidade, trocáveis mais carbonatos, e uma pequena parte dos metais ligados à matéria orgânica e a óxidos de Fe. Por outro lado, o extrator DTPA está recuperando os metais adsorvidos ao solo, principalmente, por forças eletrostáticas. Conforme comentado por Gomes (1996), sugere-se mais estudos nessa linha de pesquisa, envolvendo diferentes classes de solo e plantas, para subsidiar a adaptação de métodos simples de avaliação da disponibilidade de metais no solo.

Foram feitas correlações para testar a relação do extrator Mehlich-1 com as formas trocáveis e carbonatos do esquema de fracionamento utilizado. Os resultados obtidos (figura 2.1) mostram que a relação foi altamente significativa, ao nível de 1% de significância, para todos os elementos, com exceção do Fe. Isto pode ser explicado pelo fato deste elemento estar muito associado a óxidos, forma que não é atingida pela ação dos extratores  $MgCl_2$  e  $NaOAc$ , mas sim pelo Mehlich-1. Estas correlações são importantes pois sugerem futuros estudos com o Mehlich-1 como extrator capaz de mensurar os metais potencialmente disponíveis às plantas.

Tabela 2.2 Atributos químicos e físicos das amostras coletadas.

Amostras <sup>1</sup>	pH	MO <sup>2</sup>	P	K	Ca	Mg	H+Al	Al	V <sup>3</sup>	AG <sup>4</sup>	AF <sup>5</sup>	Silte	Argila
		g/kg	mg/kg		.....mmol/dm <sup>3</sup> .....				%			g/kg.....	
DR/1	5,9	21	36	84	20	16	23	0	62	10	290	400	300
DR/2	4,9	3	3	106	24	13	45	2	47	0	280	390	330
DR/3	4,8	2	1	111	22	20	45	3	50	0	260	390	350
DRe/1	6,5	3	12	72	125	15	09	0	94	40	300	520	140
DRe/2	6,8	3	11	72	114	14	10	0	93	40	280	530	150
DRe/3	6,8	10	5	62	243	7	10	0	96	140	340	390	130
ES/1	6,6	8	18	45	20	11	15	0	68	50	490	310	150
ES/2	5,6	13	11	67	22	17	32	0	56	40	260	370	330
ES/3	4,4	10	1	61	18	7	98	16	21	0	60	440	500
ES/4	4,4	7	1	33	15	6	79	18	22	0	80	440	480
EVa/1	6,0	19	27	53	22	12	23	0	61	40	200	460	300
EVa/2	4,3	13	1	51	14	9	70	16	26	0	220	340	440
EVa/3	4,4	9	1	50	14	9	50	10	33	0	200	350	450
EVa/4	4,7	8	1	31	18	15	40	4	46	0	200	360	440
EVr/1	6,2	13	39	39	11	4	12	0	57	130	550	240	80
EVr/2	5,4	13	1	156	22	9	36	0	47	0	260	370	370
EVr/3	4,4	10	1	37	11	9	70	19	23	0	240	380	380
EVr/4	4,5	8	1	42	17	5	45	10	34	0	200	360	440
EVb/1	5,4	25	4	67	47	8	40	0	59	10	210	440	340
EVb/2	4,7	19	1	31	19	9	98	19	23	0	160	420	420
EVb/3	5,0	8	1	17	07	2	79	24	11	10	170	410	410
EVb/4	4,3	13	1	20	07	2	110	26	8	0	160	420	420
DRu/1	4,3	5	5	80	36	19	70	11	45	10	230	460	300
DRu/2	4,1	5	31	89	22	31	98	22	36	10	250	470	270
DRu/3	4,4	5	10	83	41	31	63	8	54	10	230	470	290

<sup>1</sup>Os números correspondem às profundidades amostradas para cada local, respectivamente, a partir da superfície, de acordo com a tabela 2.1.

<sup>2</sup>MO=matéria orgânica ; <sup>3</sup>V=saturação por bases; <sup>4</sup>AG=areia grossa; <sup>5</sup>AF=areia fina.

Tabela 2.3 Formas químicas de Zn e Cd no solo e teor total nas diversas profundidades amostradas, para cada local (resultados em mg/kg).

Amostras <sup>1</sup>	Formas Químicas						Total	
	Trocável		Carbonato		Residual		Zn	Cd
	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd
DR/1	1407	390	12235	128	3525	66	17167	584
DR/2	617	193	577	18	580	26	1774	237
DR/3	431	194	131	10	690	27	1252	231
DRe/1	231	24	5745	14	1379	13	7355	51
DRe/2	321	24	6595	16	1304	11	8220	51
DRe/3	422	64	19735	74	75650	71	95807	209
ES/1	755	108	9430	46	11845	49	22030	203
ES/2	1340	148	6230	30	7370	31	14940	209
ES/3	603	95	56	3	877	14	1536	112
ES/4	386	50	44	1	572	14	1002	65
EVa/1	1040	107	8575	36	6890	38	16505	181
EVa/2	199	15	98	1	497	9	794	25
EVa/3	205	20	29	1	553	10	787	31
EVa/4	301	23	136	1	657	10	1094	34
EVr/1	660	41	12800	45	10580	28	24040	114
EVr/2	332	23	211	1	795	11	1338	35
EVr/3	89	6	11	0	598	9	698	15
EVr/4	171	13	19	0	639	9	829	22
EVb/1	541	14	290	1	4960	10	5791	25
EVb/2	153	3	15	0	560	11	728	14
EVb/3	24	0	8	0	572	11	604	11
EVb/4	0	0	29	0	505	12	534	12
DRu/1	937	18	93	0	814	11	1844	29
DRu/2	1066	19	53	0	899	14	2018	33
DRu/3	1391	20	71	0	950	12	2412	32

<sup>1</sup>Os números correspondem às profundidades amostradas para cada local, respectivamente, a partir da superfície, de acordo com a tabela 2.1.

Tabela 2.4 Formas químicas de Cu e Pb no solo e teor total nas diversas profundidades amostradas, para cada local (resultados em mg/kg).

Amostras <sup>1</sup>	Formas Químicas						Total	
	Trocável		Carbonato		Residual		Cu	Pb
	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb
DR/1	0	33	882	117	0	423	882	573
DR/2	0	36	28	14	48	205	76	255
DR/3	0	29	3	10	49	229	52	268
DRe/1	0	16	89	116	52	235	141	367
DRe/2	0	13	88	153	60	284	148	450
DRe/3	0	18	705	810	379	2003	1084	2831
ES/1	1	21	934	243	451	849	1386	1113
ES/2	3	26	557	115	400	533	960	674
ES/3	0	26	1	0	78	241	79	267
ES/4	0	20	0	0	62	241	62	261
EVa/1	0	17	697	104	772	594	1469	715
EVa/2	0	12	0	0	62	241	62	253
EVa/3	0	16	0	0	61	205	61	221
EVa/4	17	11	31	1	108	205	156	217
EVr/1	13	11	1219	225	605	600	1837	836
EVr/2	0	20	2	0	60	229	62	249
EVr/3	0	14	0	1	80	266	80	281
EVr/4	0	18	0	0	61	247	61	265
EVb/1	0	18	14	14	180	369	194	401
EVb/2	0	9	0	1	61	253	61	263
EVb/3	0	16	0	0	128	259	128	275
EVb/4	0	22	0	0	97	290	97	312
DRu/1	14	19	19	0	112	259	145	278
DRu/2	51	9	43	1	138	278	232	288
DRu/3	40	19	46	6	138	259	224	284

<sup>1</sup>Os números correspondem às profundidades amostradas para cada local, respectivamente, a partir da superfície, de acordo com a tabela 2.1.

Tabela 2.5 Formas químicas de Mn e Fe no solo e teor total nas diversas profundidades amostradas, para cada local (resultados em mg/kg).

Amostras <sup>1</sup>	Formas Químicas						Total	
	Trocável		Carbonato		Residual		Mn	Fe
	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe
DR/1	35	0	53	1	501	38350	589	38351
DR/2	26	1	9	0	128	38750	163	38751
DR/3	21	1	8	0	141	39450	170	39451
DRe/1	4	1	49	0	108	38050	161	38051
DRe/2	6	1	95	1	136	42650	237	42652
DRe/3	4	1	161	11	3770	68500	3935	68512
ES/1	3	1	94	2	4080	40300	4177	40303
ES/2	11	1	39	0	1405	32850	1455	32851
ES/3	15	1	3	0	131	33750	149	33751
ES/4	17	1	3	0	151	40400	171	40401
EVa/1	11	1	60	1	1181	41100	1252	41102
EVa/2	5	2	4	0	99	38350	108	38352
EVa/3	7	1	3	0	102	44000	112	44001
EVa/4	8	1	8	0	172	46200	188	46201
EVr/1	4	0	79	4	1321	26750	1404	26754
EVr/2	3	1	5	0	134	39850	142	39851
EVr/3	4	1	2	0	151	44200	157	44201
EVr/4	6	1	3	0	138	44350	147	44351
EVb/1	18	1	25	0	653	30450	696	30451
EVb/2	22	2	6	2	162	35200	190	35204
EVb/3	17	1	2	0	161	36850	180	36851
EVb/4	8	1	2	0	152	35950	162	35951
DRu/1	134	1	6	0	296	41900	436	41901
DRu/2	153	2	5	7	194	41450	352	41459
DRu/3	167	1	9	0	249	41400	425	41401

<sup>1</sup>Os números correspondem às profundidades amostradas para cada local, respectivamente, a partir da superfície, de acordo com a tabela 2.1.



Tabela 2.6 Teores de Zn, Cd, Cu, Pb, Fe e Mn obtidos da extração pela solução de DTPA (ácido dietileno-triamino-pentaacético) e Mehlich-1 (HCl 0,05mol/L + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125mol/L) nas camadas amostradas nos diversos locais (resultados em mg/kg).

Amostras <sup>1</sup>	.....Zn.....		.....Cd.....		.....Cu.....		.....Pb.....		.....Fe.....		.....Mn.....	
	DTPA	M-1	DTPA	M-1	DTPA	M-1	DTPA	M-1	DTPA	M-1	DTPA	M-1
DR/1	1816	17764	195	598	296	1697	15	187	0	64	10	81
DR/2	805	1401	123	247	33	73	13	35	8	39	13	23
DR/3	470	692	128	252	3	11	10	21	5	19	11	17
DRe/1	1387	15106	20	55	41	197	32	152	0	116	1	98
DRe/2	1367	15259	17	55	55	230	27	171	0	108	1	115
DRe/3	1569	22866	39	149	218	689	15	132	0	2	0	130
ES/1	1401	16904	58	194	306	1193	13	219	0	97	2	169
ES/2	1345	11959	79	200	189	836	11	176	1	96	1	118
ES/3	532	755	51	95	2	8	6	16	16	24	6	8
ES/4	346	471	26	49	1	2	4	8	11	15	7	10
EVa/1	1464	14304	51	146	243	1094	6	118	0	69	1	142
EVa/2	166	238	9	16	4	9	4	6	23	31	1	3
EVa/3	184	252	11	19	1	1	3	3	12	23	2	3
EVa/4	261	360	11	21	2	3	3	4	7	15	2	5
EVr/1	1672	19751	24	99	416	1644	8	201	0	52	0	176
EVr/2	389	732	16	27	5	21	5	12	21	133	1	11
EVr/3	87	123	4	7	1	3	3	3	16	67	1	4
EVr/4	170	250	7	14	0	1	2	4	7	46	1	5
EVb/1	674	1367	10	16	52	92	33	23	83	367	18	141
EVb/2	137	187	2	4	3	7	4	4	91	381	11	20
EVb/3	41	57	0	1	1	2	2	1	44	152	8	10
EVb/4	6	5	0	0	1	1	2	4	20	70	2	4
DRu/1	1060	1469	12	23	50	83	7	12	27	96	84	116
DRu/2	1096	1429	14	23	49	77	2	5	122	211	95	120
DRu/3	1264	1840	13	23	39	69	5	14	6	83	75	120

<sup>1</sup>Os números correspondem às profundidades amostradas para cada local, respectivamente, a partir da superfície, de acordo com a tabela 2.1.

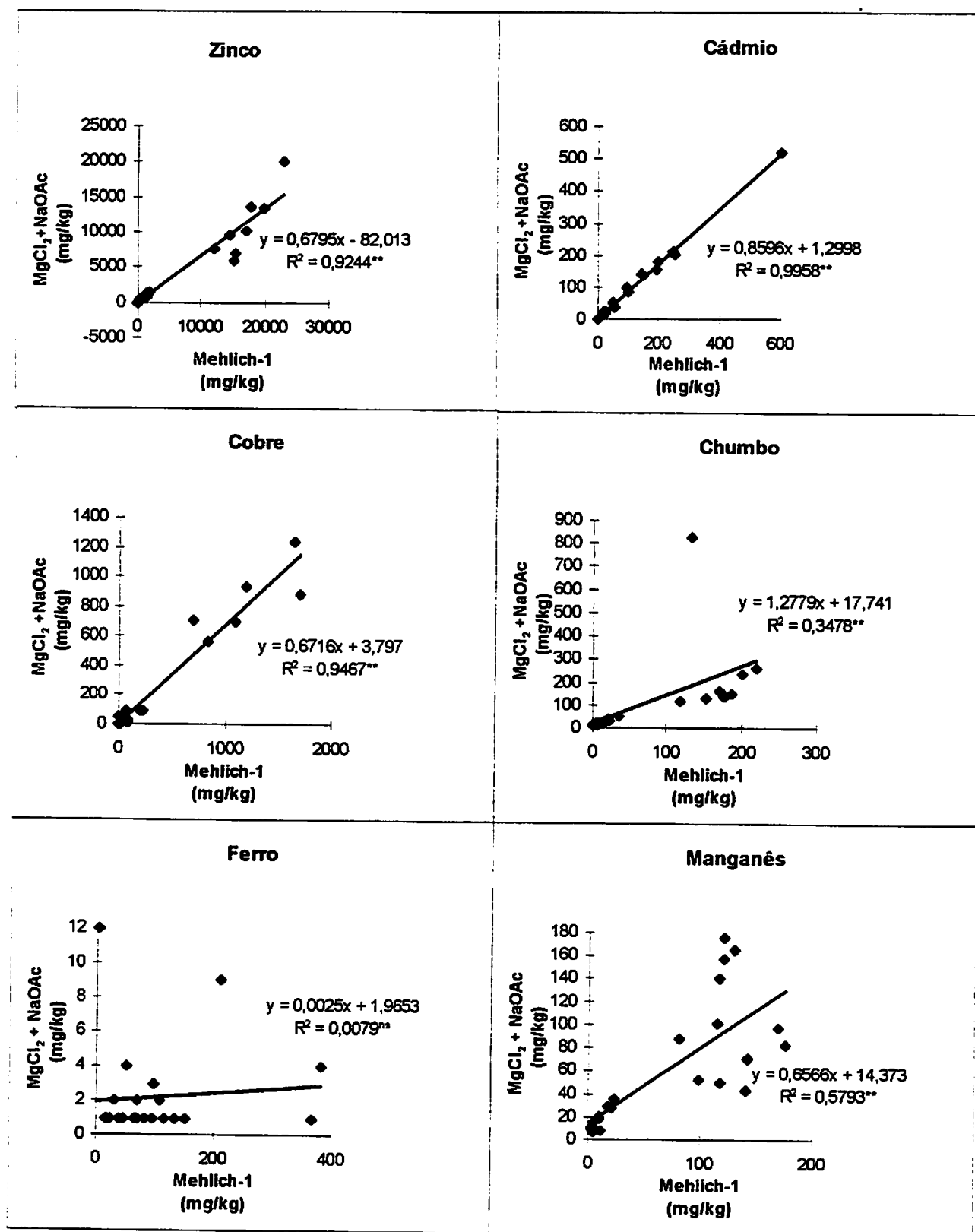


Figura 2.1 Correlações entre os valores obtidos pelo extrator Mehlich-1 e a soma dos valores obtidos pelos extratores  $MgCl_2$  e NaOAc do fracionamento, para cada elemento estudado (\*\*Significativo a 5%; <sup>ns</sup> não significativo).

## 2.4 CONCLUSÕES

Ocorreu contaminação do solo por Zn, Cd, Cu e Pb nos locais que receberam o rejeito da industrialização do Zn, e em menor magnitude, no local de depósito do resíduo da ustulação.

A área da ustulação apresenta menores teores totais dos metais, no entanto, estes se encontram em grande parte na forma trocável, com exceção apenas do Pb e Fe.

O Cd se apresenta como o elemento de maior potencial de contaminação, devido à sua elevada percentagem na forma trocável.

A recuperação dos metais com DTPA aproximou-se da extração com  $MgCl_2$ .

A recuperação dos metais por Mehlich-1 correlacionou-se significativamente com a soma das extrações com  $MgCl_2$  e NaOAc, para todos os elementos analisados, com exceção do Fe.

## 2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A.de; ABREU, M.F.de; VAN RAIJ, B.; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, n.3, p.463-468, set./dez. 1995.
- AMARAL, R.D.; BARROS, N.F.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F. Efeito de um resíduo da indústria de zinco sobre a química de amostras de solo e plantas de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.20, n.3, p.433-440, set./dez. 1996.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C.de. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, n.1, p. 9-16, jan./mar. 1997.
- BARRETO, M.C.de V. **Degradação da fração orgânica de diferentes resíduos e efeitos em algumas propriedades químicas e físicas de dois solos**. Piracicaba: ESALQ/USP, 1995. 106p. (Tese-Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)
- BERTI, W.R.; JACOBS, L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.25, n.5, p. 1025-1032, Sept./Oct. 1996.
- BIDWELL, A.M.; DOWDY, R.H. Cadmium and zinc availability to corn following termination of sewage sludge applications. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.16, n.4, p.438-442, 1987.
- BUNZL, K.; KRETNER, R.; SCHRAMMEL, P.; SZELES, M.; WINKLER, R. Speciation of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and stable Pb in the soil near an exhaust ventilating shaft of a uranium mine. **Geoderma**, Amsterdam, v.67, n.1/2, p.45-53, June 1995.
- CHANDER, K.; BROOKES, P.C. Effects of heavy metals from past applications of sewage sludge on microbial biomass and organic matter accumulation in a sandy loam and silty loam U.K. soil. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.23, n.10, p.927-932, Oct. 1991.
- CHANDER; K.; BROOKES, P.C. Residual effects of zinc, copper and nickel in sewage sludge on microbial biomass in a sandy loam. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.25, n.9, p.1231-1239, Sept. 1993.

- CHLOPECKA, A.; BACON, J.R.; WILSON, M.J.; KAY, J. Forms of Cadmium, Lead, and Zinc in contaminated Soils from Southwest Poland. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n.1, p.69-79, Jan./Feb. 1996.
- COSTA, E.D. Adsorção e competição de alguns metais por ácidos húmicos extraídos de um Latossolo húmico da região de Araponga, Minas Gerais. Viçosa: UFV, 1991. 71p. (Tese-Mestrado em Agroquímica)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- GOMES, P.C. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho-Amarelo. Viçosa: UFV, 1996. 161p. (Tese-Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)
- HE, Q.B.; SINGH, B.R. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.44, n.4, p.641-650, Dec. 1993.
- KORCAK, R.F.; FANNING, D.S. Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.7, n.4, p.506-512, 1978.
- LEVY, D.B.; BARBARICK, K.A.; SIEMER, E.G.; SOMMERS, L.E. Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.21, p.185-195, Apr./June 1992.
- LI, Z.; SHUMAN, L.M. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, n. 10, p.656-666, Oct. 1996.
- LI, Z.; SHUMAN, L.M. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract-II. Redistribution among soil fractions. **Environmental Pollution**, Oxford, v.95, n.2, p.227-234, Feb. 1997.
- LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.42, n.3, p.421-428, May/June 1978.
- LINDSAY, W.P. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley-Interscience, 1979. 449p.
- MCBRIDE, M.D. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406p.
- PETRUZZELLI, G.; LUBRANO, L.; GUIDI, G. Heavy metal extractability. **Biocycle**, Emmaus, v.26, p.46-49, Nov./Dec. 1985.

- PIERZYNSKI, G.M.; SCHWAB, A.P. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.22, p.247-254, Apr./June 1993.
- PONCHIO, C.O.; BALLIO, L.A.C. Fontes de enxofre e micronutrientes para a agricultura brasileira. In: BORKERT, C.M.; LANTMANN, A.F. **Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira**. Londrina: EMBRAPA-CNPS/IAPAR/SBCS, 1988.
- QUAGGIO, J.A.; VAN RAIJ, B.; MALAVOLTA, E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soil. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.16, p.245-260, 1985.
- SCHNITZER, M. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.33, n.1, p.75-81, Jan./Feb. 1969.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.379-348.
- SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.46, n.2, p.260-264, Mar./Apr. 1982.
- TEIXEIRA, E.C.; PESTANA, M.H.D.; SANCHEZ, J.; FERNANDES, I. Geochemical distribution of metallic elements in the mineral matter of brazilian coals. **Environmental Technology**, London, v.15, p.989-996, 1994.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v.51, n.7, p.844-851, June 1979.
- VAN RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargil, 1987. 170p.
- VETTORI, L. **Métodos de análises de solos**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7)
- XIANG, H.F.; TANG, H.A.; YING, Q.H. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. **Geoderma**, Amsterdam, v.66, n.1/2, p.121-135, Apr. 1995.

### **3 EXTRAÇÃO QUÍMICA DE METAIS PESADOS DE SOLO CONTAMINADO INCUBADO COM CALCÁRIO, GESSO E MATERIAIS ORGÂNICOS**

#### **3.1 INTRODUÇÃO**

O sistema solo é constituído por um dinâmico e complexo arranjo de constituintes orgânicos, inorgânicos e organo-inorgânicos, onde a concentração de um metal na solução de um sistema desse tipo é governada por várias reações como o equilíbrio ácido-base, complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos, precipitação e dissolução de sólidos, oxidação-redução e troca de íons por adsorção (Mattigod, Sposito e Page, 1981). As trocas de íons e reações de adsorção de metais são os principais processos químicos que afetam a mobilidade e a biodisponibilidade destes elementos nos solos (Singh e Steinnes, 1994). O processo de adsorção/dessorção é controlado pelo pH, potencial redox, força iônica, íons competidores e pelos constituintes do solo (orgânicos e inorgânicos), sendo a importância relativa desses fatores diferentes para os diversos metais (Mcbride, 1994).

Acredita-se que altos teores de argila e de óxidos de Fe e de Al no solo, a calagem e um maior tempo de incubação diminuam a solubilidade e a biodisponibilidade de metais pesados (Gomes, 1996). Diversos trabalhos relatam o efeito do pH na solubilidade e mobilidade de metais pesados no solo (Reddy, Wang e Gloss, 1995), assim como sua influência nos processos de

adsorção (Harter, 1983; Basta e Tabatabai, 1992; Harter e Naidu, 1995). Pombo (1995), trabalhando com diversos solos do Rio Grande do Sul, verificou que o valor de pH, os teores de matéria orgânica e de argila e a capacidade de troca de cátions foram as propriedades que revelaram maior influência na sorção de cádmio. Assim, alterações nas propriedades químicas do solo podem atuar como agentes mitigadores da toxidez e favorecer a revegetação de solos contaminados.

Assim sendo, várias práticas tem sido propostas para utilização em solos contaminados, que se constituem geralmente em processos que objetivam reduzir a solubilidade e concentração de metais para amenizar seu efeito sobre os sistemas biológicos. Algumas dessas práticas são: (a) remoção da camada contaminada ou adição de uma cobertura com solo não contaminado; (b) lixiviação com ácidos ou quelatos; e (c) aplicação de  $\text{CaCO}_3$  para elevar o pH do solo para 6,5 ou mais, o que diminuirá a disponibilidade de metais para as plantas devido à baixa solubilidade dos mesmos nesses valores de pH (Levy et al., 1992). Segundo estes mesmos autores, a adição ou remoção de solo torna-se inviável para grandes áreas, a lixiviação pode causar outros problemas, como a contaminação de águas subterrâneas, sendo a aplicação de  $\text{CaCO}_3$  a prática mais viável. Li e Shuman (1996) afirmam que a aplicação de calagem ou substâncias húmicas ao solo pode ser apropriada para reduzir a solubilidade e mobilidade de Zn. Uma comparação entre a adição de turfa,  $\text{CaCO}_3$  e quelatos a solos contaminados mostrou que a adição de  $\text{CaCO}_3$  foi mais eficiente em reduzir a disponibilidade destes metais para as plantas (Albasel e Cottenie, 1985).

Com a aplicação de substâncias químicas ao solo, os metais são envolvidos em várias reações de equilíbrio, e portanto, a utilização de esquemas de fracionamento tem sido bastante comum, e constitui a única forma de se fazer inferências sobre a sua biodisponibilidade no solo



(Petruzzelli, Lubrano e Guidi, 1985; Amaral Sobrinho, Velloso e Oliveira, 1997). Os diversos métodos utilizados constituem um grande problema, pois dificultam a comparação de resultados. No presente estudo optou-se pelo método de Tessier, Campbell e Bisson (1979), pois além de ser o mais utilizado, como pode ser observado nos trabalhos de Teixeira et al.(1994), He e Singh(1993), Xiang, Tang e Ying(1995), Bunzl et al.(1995) e Chlopecka et al. (1996), considera a forma carbonato, importante para valores de pH na faixa alcalina.

No presente estudo avaliou-se através de extrações simples e sequencial a distribuição dos metais em diferentes formas químicas em um solo contaminado e incubado com calcário, gesso, serragem, vermicomposto e um material à base de turfa. Foram analisadas também as quantidades de metais recuperadas pelos diferentes extratores, verificando-se as correlações lineares entre eles quando de interesse.

### 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

O material base para o presente estudo é proveniente de área de rejeitos de uma unidade de beneficiamento e industrialização de zinco (Companhia Mineira de Metais-CMM) no município de Três Marias-MG, a qual apresenta-se em estágio avançado de degradação ambiental devido à presença de diversos metais pesados em concentrações muito elevadas.

Uma amostra composta (0-40cm de profundidade), representativa da área contaminada, em local onde não existe mais crescimento vegetativo, foi utilizada para a realização do ensaio de incubação. Nessa amostra foram realizadas análises químicas de pH em água, na relação 1,0:2,5 (solo:água); Ca, Mg e Al trocáveis extraídos com KCl 1 mol/L e analisados por titulometria (EMBRAPA, 1997); P e K disponíveis obtidos através de extrator Mehlich-1 (HCl 0,05mol/L + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125mol/L) e determinados respectivamente por colorimetria e fotometria de chama (Vettori, 1969; EMBRAPA, 1997). A acidez potencial (H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>) foi determinada de forma indireta, através de solução SMP e quantificada em potenciômetro (Quaggio, van Raij e Malavolta, 1985). O carbono orgânico foi determinado pelo método colorimétrico através de digestão por bicromato de sódio (van Raij, Quaggio e Cantarella, 1987). A saturação por bases foi determinada de forma indireta através dos valores de acidez potencial, bases trocáveis e alumínio trocável. Foi também determinado o teor de óxidos de ferro livres totais (Fe<sub>d</sub>), pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), de acordo com Mehra e Jackson (1960).

Em termos de análise mineralógica, uma amostra da fração argila do solo contaminado foi saturada com  $\text{Na}^+$  e submetida à difração de raios X.

Alguns atributos químicos e físicos dos solos utilizados, o solo contaminado da área em estudo (CMM) e um Latossolo Vermelho-Escuro (LE), usado como diluente em uma circunstância, antes da aplicação dos tratamentos, encontram-se na tabela 3.1. No LE foi realizada uma calagem prévia para elevar sua saturação por bases ao mesmo nível daquela do solo contaminado.

Tabela 3.1 Atributos químicos e físicos dos solos utilizados no estudo.

Solo	pH	MO <sup>1</sup>	P	K	Ca	Mg	H+Al	Al	V <sup>2</sup>	Fe <sub>d</sub>	Areia	Silte	Argila
		g/kg	....mg/kg....		.....mmol/dm <sup>3</sup> .....				.....%.....		.....g/kg.....		
CMM	6,0	23	46	41	26	4	21	1	60	3,75	430	350	220
LE	5,1	25	1	25	3	1	45	3	11	7,15	120	270	610

<sup>1</sup>MO=matéria orgânica; <sup>2</sup>V=saturação por bases.

O solo CMM foi misturado com diferentes materiais (calcário, gesso, vermicomposto e Solomax), conforme detalhado a seguir, e incubado por 6 meses (julho/96 a janeiro/97). Durante a incubação a umidade foi mantida a 50% do volume total de poros (VTP) em potes de polietileno de 3 litros de volume. Foram utilizados para os tratamentos uma mistura  $\text{CaCO}_3:\text{MgCO}_3$ , na relação 4:1, gesso agrícola, vermicomposto produzido em escala comercial na região de Lavras-MG, serragem recolhida na serraria da própria universidade (UFLA) e um composto à base de turfa (Solomax da Eucatex-SP).

As doses de calcário utilizadas foram correspondentes a 0, 4, 8, 16 e 32 t/ha, definidas a

partir de uma curva de incubação, e de modo que o pH atingisse valores próximos de 8,0. As doses de gesso foram correspondentes a 0, 7, 14, 28 e 56 t/ha, sendo calculadas com base na quantidade de Ca do tratamento com calagem, já que não existia um método em que se pudesse basear para a recomendação de gesso neste caso. O vermicomposto e o Solomax foram aplicados nas doses 0, 10, 20 e 40% com base no peso seco, e a serragem nas doses 0, 7, 14 e 28%, também com base no peso seco e diferindo dos outros dois tipos de matéria orgânica devido à baixa densidade deste material; a dose 28% com base em peso seco de serragem corresponde ao mesmo volume de material da dose 40% de vermicomposto. Além destes tratamentos incluiu-se um tratamento que constou da mistura de solo contaminado com um solo não contaminado (LE), na proporção de 50% peso:peso.

Após o período de incubação as amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2mm, para então serem submetidas às análises químicas. Foram realizadas análises de pH em água, matéria orgânica, Ca, Mg e Al trocáveis, Acidez potencial, P e K disponíveis, conforme especificado anteriormente (tabela 3.2); os teores e frações de metais foram analisados através de extração sequencial de acordo com Tessier, Campbell e Bisson (1979) e extrações simples utilizando-se os extratores DTPA (Lindsay e Norvell, 1978), na relação solo:solução 1:5, e Mehlich-1 (Korcak e Fanning, 1978; Abreu et al., 1995), na relação solo:solução 1:10. As amostras foram analisadas sempre em 4 repetições. Os teores de metais nos extratos foram determinados por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido em Argônio (ICP/AES).

As interrelações entre os teores obtidos nas diferentes extrações foram verificadas através de análises de correlação de Pearson.

Tabela 3.2 Análises de fertilidade das amostras após o período de incubação.

Tratamento <sup>1</sup>	pH	MO <sup>2</sup>	P	K	Ca	Mg	H+Al	Al	t <sup>3</sup>	V <sup>4</sup>
		g/kg	...mg/kg...				mmol/dm <sup>3</sup>			%
Controle (CMM)	6,5	15	27	69	18	10	17	0	30	64
calcário 1	7,5	16	17	73	40	14	11	0	56	84
calcário 2	7,9	16	23	72	50	16	07	0	68	88
calcário 3	8,0	16	19	64	44	25	07	0	71	89
calcário 4	8,2	16	15	51	32	39	07	0	72	91
gesso 1	6,3	15	30	81	66	17	19	0	85	82
gesso 2	6,4	16	32	81	101	20	19	0	123	87
gesso 3	6,4	15	36	78	194	10	19	0	206	92
gesso 4	6,5	16	48	76	407	5	17	0	414	96
vermicomposto 1	6,5	31	31	194	49	23	21	0	77	79
vermicomposto 2	6,6	60	76	290	63	51	23	0	121	84
vermicomposto 3	6,5	103	102	400	81	74	23	0	165	88
serragem 1	6,3	51	25	87	23	12	21	0	37	64
serragem 2	6,2	80	23	84	22	9	19	0	33	64
serragem 3	6,4	166	17	70	18	10	17	0	30	64
Solomax 1	7,0	208	23	57	53	50	17	0	105	86
Solomax 2	7,2	147	16	61	69	77	19	0	148	89
Solomax 3	7,1	190	11	59	93	120	19	0	215	92
50%LE	6,2	19	7	73	17	17	23	0	36	61

<sup>1</sup>Os números 1, 2, 3 e 4 ao lado do nome dos tratamentos correspondem às suas respectivas doses.

<sup>2</sup>MO=matéria orgânica; <sup>3</sup>t=CTCefetiva; <sup>4</sup>V=saturação por bases.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difração de raios X da fração argila do solo contaminado revelou a presença de mica, caulinita, gibbsita, goethita e quartzo.

A aplicação dos diferentes tratamentos exerceu influência nas características do solo, sendo observadas alterações em valores de pH, teores de matéria orgânica, de nutrientes e saturação por bases (tabela 3.2). Essas transformações ocorridas são importantes para se entender o efeito dos tratamentos sobre a distribuição dos metais pesados entre as diferentes frações.

O tratamento com calcário elevou o pH do solo até 8,2, havendo também aumento nos teores de Ca e Mg, da CTC efetiva e da saturação por bases (tabela 3.2). Ao se observar os teores de metais nas diferentes frações, para este tratamento, verifica-se que houve uma considerável diminuição nos teores de Zn, Cd e Pb na forma trocável (tabelas 3.3, 3.4 e 3.6), de até 96% para Zn, 27% para Cd e 69% para Pb, em relação ao controle, constituído apenas pelo solo contaminado.

Esta retirada de metais da forma trocável, diminuindo portanto a sua solubilidade, é um reflexo possivelmente do efeito do pH, que sofreu uma elevação de 1,7 unidades do controle para a dose mais alta de calcário (32t/ha). No entanto, é interessante observar que no caso do Zn os metais retirados da forma trocável não foram deslocados para a forma carbonato, nas doses mais elevadas de calcário, como seria de se esperar, mas sim para as formas ligadas à matéria orgânica e residual. Já para o Cd os metais foram realmente imobilizados na forma carbonato e para o Pb os

metais foram deslocados para as formas carbonato (em todas as doses de calcário) e ligada a óxidos de Fe e de Mn (na dose mais alta).

O fato do Zn ter aumentado sua associação com a matéria orgânica indica um favorecimento das reações de complexação com este composto após a prática da calagem, como relatado por Gomes (1996). Já a passagem de Zn para a forma residual está em desacordo com diversos trabalhos (Levy et al., 1992; Chlopecka et al., 1996), que verificaram um aumento de Zn ligado a óxidos ou precipitado como carbonato com o aumento da contaminação por metais; no entanto, deve-se levar em consideração que o nível de contaminação por Zn nesses trabalhos citados é bem menor que o deste. O comportamento do Cd está de acordo com Chlopecka et al. (1996), que verificaram também uma diminuição de Cd na forma trocável e consequentemente aumento na forma carbonato com a elevação do pH.

Os tratamentos com gesso e serragem praticamente não alteraram a distribuição dos metais pesados (tabelas 3.3 a 3.8). A baixa eficiência desses tratamentos pode estar relacionada com a não elevação dos valores de pH. Para o tratamento com serragem, adicione-se a isto a não elevação da CTC efetiva. No tratamento com gesso, o Ca deve estar ocupando os sítios de ligação, desfavorecendo a associação dos metais (tabela 3.2).

Por outro lado, o vermicomposto diminuiu os teores de Zn, Cd, Cu e Pb na forma carbonato (tabelas 3.3 a 3.6) e de Cd na forma trocável (tabela 3.4). Esse comportamento pode estar relacionado com a adsorção não específica desses metais ao solo por forças eletrostáticas em razão da elevação da CTC efetiva (tabela 3.2). Também foi observada diminuição nos teores de Zn, Cd e Cu na forma carbonato e de Zn e Cd na forma trocável com aplicação de Solomax (tabelas 3.3 a 3.5), composto que além de elevação da CTC efetiva, provocou um pequeno

aumento no pH (tabela 3.2).

O tratamento 50% LE também mostrou-se eficiente na diminuição do teor total de Zn, Cd, Cu, Pb e Mn (tabelas 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.8). Além disso, houve decréscimo nos teores de Cd na forma trocável e de Zn, Cd, Cu, Pb e Mn na forma carbonato, como também aumento dos teores de Pb, Fe e Mn na forma residual, constituindo-se, portanto, em um tratamento prático e de baixo custo na redução da contaminação da área estudada por metais pesados.

O comportamento dos metais avaliado pela extração com Mehlich-1 também mostrou a eficiência geral dos tratamentos com calagem, vermicomposto, Solomax e 50% LE na redução da disponibilidade de metais pesados (tabela 3.9). Ao contrário do observado por meio do fracionamento dos metais, o tratamento com serragem também foi eficiente na redução da disponibilidade dos metais, a exceção de Mn, quando avaliado pelo extrator Mehlich-1.

Ainda analisando a tabela 3.9, observa-se que o extrator DTPA só foi eficiente em indicar redução nesses tratamentos antes mencionados para os elementos Cd e Cu. O Mehlich-1, portanto, indicou os mesmos efeitos observados no fracionamento. Verificou-se correlações significativas entre os valores obtidos pelo extrator Mehlich-1 e o somatório dos valores obtidos pelos extratores  $MgCl_2$  e NaOAc do fracionamento para todos os elementos, com exceção do Fe (figura 3.1), resultado que sugere futuros estudos com o extrator Mehlich-1 como capaz de determinar a disponibilidade de metais pesados em solos contaminados.



Tabela 3.3 Formas químicas de Zn em função dos diversos tratamentos em solo contaminado com resíduo da industrialização de Zn (resultados em mg/kg).

Tratamento <sup>1</sup>	Formas Químicas					Total
	Trocável	Carbonato	Óxidos-Fe,Mn	Orgânica	Residual	
Controle (CMM)	842	10052	6393	484	912	18683
calcário 1	440	10532	5940	493	1099	18504
calcário 2	115	10727	6610	461	896	18809
calcário 3	71	9863	5833	353	910	17030
calcário 4	32	10053	6142	541	1555	18323
gesso 1	955	9250	5442	393	1134	17174
gesso 2	914	9853	5820	361	1106	18054
gesso 3	985	8225	5415	517	928	16070
gesso 4	955	9658	5710	908	1081	18312
vermicomposto 1	1076	7212	5303	562	886	15039
vermicomposto 2	1093	5995	4897	418	837	13240
vermicomposto 3	940	3562	3467	467	740	9176
serragem 1	1251	7297	6045	1426	1191	17210
serragem 2	1486	7885	5068	412	884	15735
serragem 3	1809	5912	4337	333	878	13269
Solomax 1	891	9023	4622	302	842	15680
Solomax 2	800	7622	4793	540	889	14644
Solomax 3	503	4965	4078	473	874	10893
50%LE	824	4893	2983	134	832	9666

<sup>1</sup>Os números 1, 2, 3 e 4 ao lado do nome dos tratamentos correspondem às suas respectivas doses.

Tabela 3.5 Formas químicas de Cu em função dos diversos tratamentos em solo contaminado com resíduo da industrialização de Zn (resultados em mg/kg).

Tratamento <sup>1</sup>	Formas Químicas					Total
	Trocável	Carbonato	Óxidos-Fe,Mn	Orgânica	Residual	
Controle (CMM)	0	1225	396	98	58	1777
calcário 1	0	1243	421	107	69	1840
calcário 2	0	1238	404	103	55	1800
calcário 3	0	1183	415	111	54	1763
calcário 4	0	1168	445	104	182	1899
gesso 1	1	1147	409	104	64	1725
gesso 2	5	1233	439	140	64	1881
gesso 3	2	1098	429	83	62	1674
gesso 4	3	1140	431	80	59	1713
vermicomposto 1	5	706	453	159	72	1395
vermicomposto 2	4	482	445	225	71	1227
vermicomposto 3	1	167	289	288	68	813
serragem 1	6	891	419	104	55	1475
serragem 2	15	869	449	182	73	1588
serragem 3	7	519	346	202	47	1121
Solomax 1	0	626	496	253	55	1430
Solomax 2	1	341	421	433	60	1256
Solomax 3	0	96	185	580	63	924
50%LE	0	380	276	90	58	804

<sup>1</sup>Os números 1, 2, 3 e 4 ao lado do nome dos tratamentos correspondem às suas respectivas doses.

Tabela 3.6 Formas químicas de Pb em função dos diversos tratamentos em solo contaminado com resíduo da industrialização de Zn (resultados em mg/kg).

Tratamento <sup>1</sup>	Formas Químicas					Total
	Trocável	Carbonato	Óxidos-Fe,Mn	Orgânica	Residual	
Controle (CMM)	13	264	129	50	95	551
calcário 1	10	268	127	45	107	557
calcário 2	7	279	130	45	79	540
calcário 3	3	291	125	52	97	568
calcário 4	4	324	150	57	105	640
gesso 1	18	660	171	77	142	1068
gesso 2	14	251	133	59	91	548
gesso 3	16	256	143	39	148	602
gesso 4	19	323	134	37	190	703
vermicomposto 1	15	202	121	40	178	556
vermicomposto 2	14	133	108	57	166	478
vermicomposto 3	10	63	78	55	196	402
serragem 1	17	215	129	41	160	562
serragem 2	20	556	166	54	160	956
serragem 3	20	207	93	64	184	568
Solomax 1	19	223	89	63	203	597
Solomax 2	19	190	86	85	196	576
Solomax 3	20	128	67	102	239	556
50%LE	15	181	59	38	183	476

<sup>1</sup>Os números 1, 2, 3 e 4 ao lado do nome dos tratamentos correspondem às suas respectivas doses.

Tabela 3.7 Formas químicas de Fe em função dos diversos tratamentos em solo contaminado com resíduo da industrialização de Zn (resultados em mg/kg).

Tratamento <sup>1</sup>	Formas Químicas					Total
	Trocável	Carbonato	Óxidos-Fe,Mn	Orgânica	Residual	
Controle (CMM)	0	1	2877	285	30683	33846
calcário 1	0	1	3075	267	31817	35160
calcário 2	0	1	2843	288	30050	33182
calcário 3	0	0	3015	322	34450	37787
calcário 4	0	0	3262	294	28617	32173
gesso 1	0	0	3093	328	32150	35571
gesso 2	0	0	3202	359	29883	33444
gesso 3	1	0	2717	25	37383	40126
gesso 4	1	1	2687	19	36350	39058
vermicomposto 1	1	0	2607	43	37567	40218
vermicomposto 2	1	0	2334	63	34750	37148
vermicomposto 3	1	0	2167	110	32567	34845
serragem 1	0	0	2693	62	34517	37272
serragem 2	0	1	2710	133	34067	36911
serragem 3	1	0	2296	507	29467	32271
Solomax 1	1	0	2352	406	34283	37042
Solomax 2	1	0	1730	555	31450	33736
Solomax 3	1	1	1111	825	27117	29055
50%LE	1	0	3572	326	53300	57199

<sup>1</sup>Os números 1, 2, 3 e 4 ao lado do nome dos tratamentos correspondem às suas respectivas doses.

Tabela 3.8 Formas químicas de Mn em função dos diversos tratamentos em solo contaminado com resíduo da industrialização de Zn (resultados em mg/kg).

Tratamento <sup>1</sup>	Formas Químicas					Total
	Trocável	Carbonato	Óxidos-Fe,Mn	Orgânica	Residual	
Controle (CMM)	3	94	764	15	87	963
calcário 1	3	91	744	16	93	947
calcário 2	2	81	841	17	89	1030
calcário 3	1	78	722	15	101	917
calcário 4	2	80	729	15	80	906
gesso 1	8	83	844	17	99	1051
gesso 2	6	77	745	17	76	921
gesso 3	7	51	784	20	111	973
gesso 4	8	58	685	12	106	869
vermicomposto 1	14	67	714	16	123	934
vermicomposto 2	29	60	680	18	127	914
vermicomposto 3	40	56	584	15	133	828
serragem 1	31	62	777	14	98	982
serragem 2	37	139	591	15	107	889
serragem 3	86	97	522	14	93	812
Solomax 1	12	87	564	17	105	785
Solomax 2	16	94	601	21	101	833
Solomax 3	18	87	490	20	96	711
50%LE	11	47	467	10	137	672

<sup>1</sup>Os números 1, 2, 3 e 4 ao lado do nome dos tratamentos correspondem às suas respectivas doses.

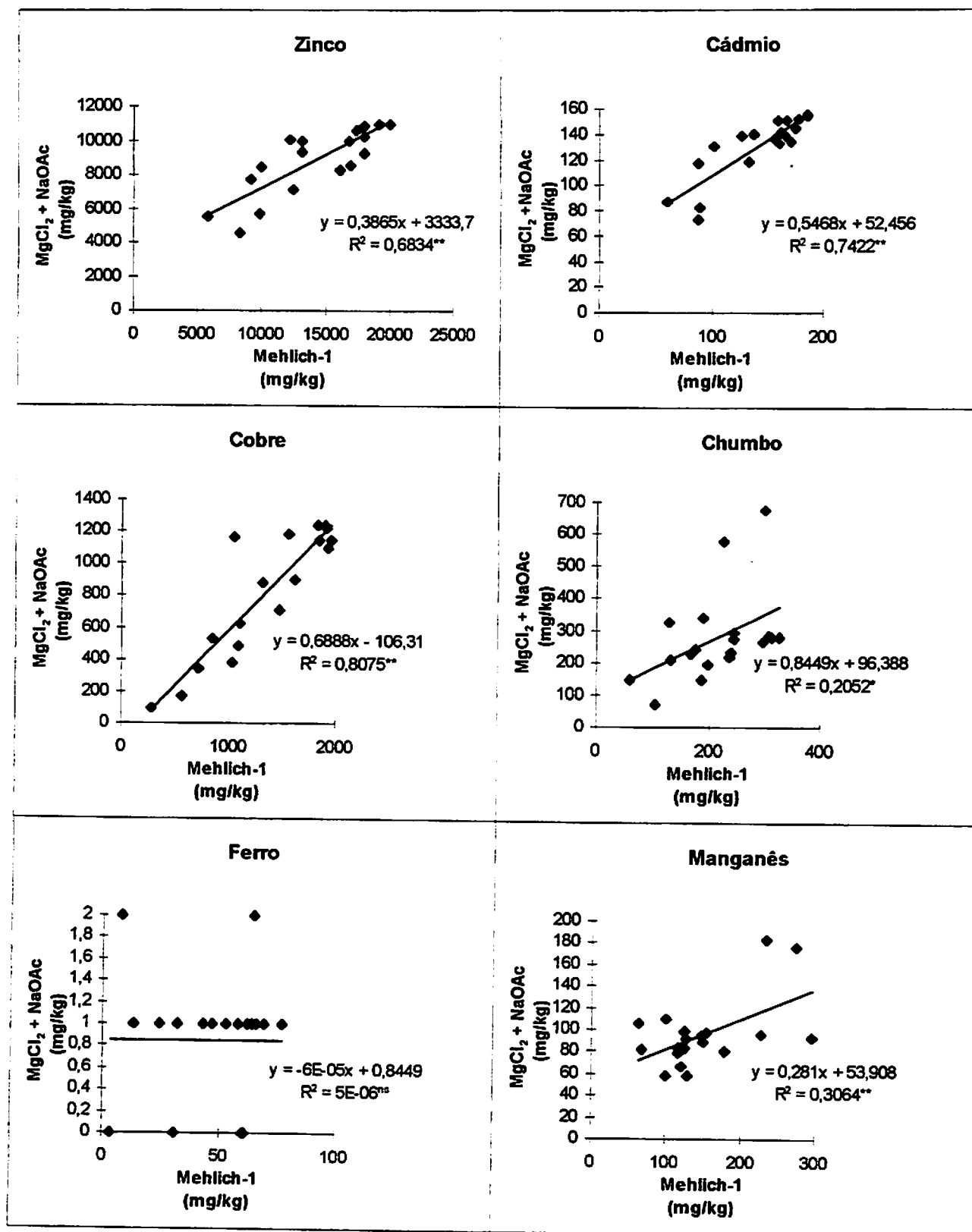


Figura 3.1 Correlações entre os valores obtidos pelo extrator Mehlich-1 e a soma dos valores obtidos pelos extratores  $MgCl_2$  e NaOAc do fracionamento, para cada elemento estudado (\*Significativo a 1%; \*\*Significativo a 5%; <sup>ns</sup> não significativo).

### **3.4 CONCLUSÕES**

Os metais pesados apresentaram comportamento diferenciado no solo.

Os tratamentos com calagem, vermicomposto, Solomax e 50% LE foram eficientes na diminuição da disponibilidade dos metais no solo.

A recuperação dos metais com DTPA só mostrou redução nesses tratamentos para os elementos Cd e Cu.

A recuperação dos metais por Mehlich-1 correlacionou-se significativamente com a soma das extrações com  $MgCl_2$  e NaOAc, para todos os elementos analisados, com exceção do Fe.

SECRET

1. The purpose of this document is to provide information regarding the activities of the [redacted] in the [redacted] area.

2. The [redacted] has been identified as a [redacted] and is currently operating in the [redacted] area.

3. The [redacted] is believed to be involved in [redacted] activities and is currently active in the [redacted] area.

4. The [redacted] is believed to be involved in [redacted] activities and is currently active in the [redacted] area.

5. The [redacted] is believed to be involved in [redacted] activities and is currently active in the [redacted] area.

6. The [redacted] is believed to be involved in [redacted] activities and is currently active in the [redacted] area.

7. The [redacted] is believed to be involved in [redacted] activities and is currently active in the [redacted] area.

8. The [redacted] is believed to be involved in [redacted] activities and is currently active in the [redacted] area.

9. The [redacted] is believed to be involved in [redacted] activities and is currently active in the [redacted] area.



### 3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A.de; ABREU, M.F.de; VAN RAIJ, B.; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, n.3, p.463-468, set./dez. 1995.
- ALBASEL, N.; COTTENIE, A. Heavy metals uptake from contaminated soils as affected by peat, lime, and chelates. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.49, n.2, p.386-390, Mar./Apr. 1985.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C.de. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, n.1, p. 9-16, jan./mar. 1997.
- BASTA, N.T.; TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. effect of pH. **Soil Science**, Baltimore, v.153, n.3, p.195-204, Mar. 1992.
- BUNZL, K.; KRETNER, R.; SCHRAMEL, P.; SZELES, M.; WINKLER, R. Speciation of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and stable Pb in the soil near an exhaust ventilating shaft of a uranium mine. **Geoderma**, Amsterdam, v.67, n.1/2, p.45-53, June 1995.
- CHLOPECKA, A.; BACON, J.R.; WILSON, M.J.; KAY, J. Forms of Cadmium, Lead, and Zinc in contaminated Soils from Southwest Poland. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n.1, p.69-79, Jan./Feb. 1996.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- GOMES, P.C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho-Amarelo**. Viçosa: UFV, 1996. 161p. (Tese-Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)
- HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.47, n.1, p.47-51, Jan./Feb. 1983.
- HARTER, R.D.; NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v.55, p.219-263, 1995.

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

100-100000-100000

- HE, Q.B.; SINGH, B.R. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.44, n.4, p.641-650, Dec. 1993.
- KORCAK, R.F.; FANNING, D.S. Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.7, n.4, p.506-512, 1978.
- LEVY, D.B.; BARBARICK, K.A.; SIEMER, E.G.; SOMMERS, L.E. Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.21, p.185-195, Apr./June 1992.
- LI, Z.; SHUMAN, L.M. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, n. 10, p.656-666, Oct. 1996.
- LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.42, n.3, p.421-428, May/June 1978.
- MATTIGOD, S.V.; SPOSITO, G.; PAGE, A.L. Factors affecting the solubilities of trace metals in soils. In: BAKER, D.E. **Chemistry in the soil environment**. Madison: ASA/SSSA, 1981. 259p.
- MCBRIDE, M.D. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406p.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Minerals**, Clarkson, v.7, n.2, p.317-327, 1960.
- PETRUZZELLI, G.; LUBRANO, L.; GUIDI, G. Heavy metal extractability. **Biocycle**, Emmaus, v.26, p.46-49, Nov./Dec. 1985.
- POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, n.1, p. 19-24, jan./abr. 1995.
- QUAGGIO, J.A.; VAN RAIJ, B.; MALAVOLTA, E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soil. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.16, p.245-260, 1985.
- REDDY, K. J.; WANG, L.; GLOSS, S.P. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. **Plant and Soil**, The Hague, v.171, n.1, p.53-58, Apr. 1995.
- SINGH, B.R.; STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAL, R.; STEWART, B.A. **Soil processes and water quality**. Boca Raton: Lewis, 1994. 398p.

SECRET

1. The first part of the document discusses the general situation of the country and the role of the government.

2. It is noted that the government has taken various measures to improve the economic situation and to ensure the stability of the country.

3. The document also mentions the importance of maintaining good relations with neighboring countries and the international community.

4. It is emphasized that the government is committed to the development of the country and the well-being of its citizens.

5. The document concludes with a statement of confidence in the government's ability to overcome the current challenges.

6. It is also mentioned that the government will continue to work towards the achievement of its goals and objectives.

7. The document further states that the government is open to cooperation and assistance from other countries.

8. It is noted that the government will continue to monitor the situation and take necessary actions.

9. The document also mentions the importance of the role of the people in the development of the country.

10. It is emphasized that the government is committed to the principles of justice and equality.

11. The document further states that the government is committed to the development of the country's infrastructure.

12. It is noted that the government will continue to work towards the achievement of its goals and objectives.

13. The document concludes with a statement of confidence in the government's ability to overcome the current challenges.

14. It is also mentioned that the government will continue to work towards the achievement of its goals and objectives.

15. The document further states that the government is committed to the development of the country's infrastructure.

16. It is emphasized that the government is committed to the principles of justice and equality.

17. The document also mentions the importance of the role of the people in the development of the country.

18. It is noted that the government will continue to monitor the situation and take necessary actions.

19. The document further states that the government is open to cooperation and assistance from other countries.

20. It is emphasized that the government is committed to the development of the country's infrastructure.

21. The document also mentions the importance of the role of the people in the development of the country.

22. It is noted that the government will continue to monitor the situation and take necessary actions.

23. The document further states that the government is open to cooperation and assistance from other countries.

24. It is emphasized that the government is committed to the development of the country's infrastructure.

25. The document also mentions the importance of the role of the people in the development of the country.

26. It is noted that the government will continue to monitor the situation and take necessary actions.

27. The document concludes with a statement of confidence in the government's ability to overcome the current challenges.

- TEIXEIRA, E.C.; PESTANA, M.H.D.; SANCHEZ, J.; FERNANDES, I. Geochemical distribution of metallic elements in the mineral matter of brazilian coals. **Environmental Technology**, London, v.15, p.989-996, 1994.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v.51, n.7, p.844-851, June 1979.
- VAN RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargil, 1987. 170p.
- VETTORI, L. **Métodos de análises de solos**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7)
- XIANG, H.F.; TANG, H.A.; YING, Q.H. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. **Geoderma**, Amsterdam, v.66, n.1/2, p.121-135, Apr. 1995.