



**GABRIEL CAIXETA MARTINS**

**MATERIAIS AMENIZANTES COM  
POTENCIAL PARA REVEGETAÇÃO DE  
ÁREAS DE MINERAÇÃO DE ZINCO**

**LAVRAS - MG**

**2014**

**GABRIEL CAIXETA MARTINS**

**MATERIAIS AMENIZANTES COM POTENCIAL PARA  
REVEGETAÇÃO DE ÁREAS DE MINERAÇÃO DE ZINCO**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras, como  
parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Ciência do Solo,  
área de concentração em Recursos  
Ambientais e Uso da Terra, para a  
obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Coorientador

Dr. Enio Tarso de Souza Costa

**LAVRAS - MG**

**2014**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e  
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Martins, Gabriel Caixeta.

Materiais amenizantes com potencial para revegetação de áreas de mineração de zinco / Gabriel Caixeta Martins. – Lavras : UFLA, 2014.

153 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Bibliografia.

1. Áreas degradadas. 2. Carvão. 3. Biocomposto. 4. Calcário. 5. Hidrolisado de couro. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.4

**GABRIEL CAIXETA MARTINS**

**MATERIAIS AMENIZANTES COM POTENCIAL PARA  
REVEGETAÇÃO DE ÁREAS DE MINERAÇÃO DE ZINCO**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras, como  
parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Ciência do Solo,  
área de concentração em Recursos  
Ambientais e Uso da Terra, para a  
obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 28 de janeiro de 2014.

Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques UFLA

Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos Pesquisadora PNPd/CAPES

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme  
Orientador

**LAVRAS - MG**

**2014**

Aos meus pais, José Unilson e Cleide,  
à minha irmã, Raquel Caixeta e  
à minha amada, Vanessa Ulhoa,  
DEDICO

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus Pai, que, em todos os dias de minha vida, providenciou e iluminou os meus caminhos. Aos meus queridos pais, José Unilson e Cleide, que não mediram esforços para me apoiar nesta caminhada, doando-se por completo, foram meu alicerce. À minha irmã, Raquel Caixeta, que enche minha vida de alegria e que muito me ajudou. Às minhas avós, que com suas orações, fortaleceram meu espírito. À minha namorada, Vanessa Ulhoa, que me amando, recarregou minhas energias. Aos meus amigos, que estiveram sempre presente e não negaram um ombro amigo. Aos meus familiares, vocês foram muito importantes nesta caminhada.

Agradeço de modo especial ao meu orientador Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela confiança, apoio, incentivo, amizade e pelo conhecimento transmitido.

Ao meu coorientador Dr. Enio Tarso de Souza Costa, ao professor Dr. Guilherme Lopes, à Dr<sup>a</sup> Geila S. Carvalho, à Dr<sup>a</sup> Cláudia R. G. Labory, à Ingrid F. S. Alvarenga e ao Douglas C. Amaral pela amizade e disposição em me auxiliar na elaboração e correção deste trabalho, além disso, vocês certamente foram minha família aqui em Lavras.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da UFLA, pela disponibilidade em realizar parte das análises, às agências de financiamento FAPEMIG, CAPES, CNPq e também à Vale S.A. pela concessão da bolsa de estudos e disponibilização de todos os recursos necessários e à Votorantim Metais pelo apoio e parceria firmada.

A todos os alunos de iniciação científica, aos colegas e funcionários do Departamento de Ciência do Solo da UFLA, pelos conhecimentos passados, pela pronta disponibilidade e principalmente pela amizade. Vocês foram essenciais nesta conquista!

Por fim agradeço a todos que contribuíram não só com esta conquista, mas que ajudaram a trilhar meus caminhos! Como não posso retribuir a todos, deixo expressos os meus sinceros agradecimentos e peço a Deus que ilumine a vida de todos!

## RESUMO

As atividades de mineração são essenciais para o desenvolvimento da sociedade. Porém, causam impactos ao meio ambiente. A mineração a céu aberto envolve, muitas vezes, a remoção do solo que cobre o corpo de minério. Ao final desse tipo de exploração, o ambiente pode apresentar características impróprias ao desenvolvimento de plantas. Assim, melhorar as condições químicas, físicas e biológicas do solo dessas áreas favorecerá a sua recuperação. Para isso, frequentemente se faz necessária a aplicação de substâncias com potencial de amenizar a fitotoxicidez. Estes materiais devem ser escolhidos não apenas com base em sua eficiência, mas também de acordo com a sua disponibilidade local, visando reduzir a sua “pegada de carbono”, que é hoje em dia uma tendência para qualquer projeto de “remediação verde”. Este estudo tem como objetivo caracterizar e avaliar o potencial amenizante de biocomposto, calcário, hidrolisado de couro, lodo de esgoto, pó e resíduo de carvão, em solos coletados em áreas degradadas pela mineração de zinco. O intuito é selecionar aqueles amenizantes com potencialidade para uso na recuperação dessas áreas, utilizando o *Andropogon gayanus* como planta de cobertura. Para isso procedeu-se, inicialmente, a uma caracterização química dos amenizantes a serem testados. Eles também foram caracterizados quanto a sua morfologia e propriedades químicas por microscopia eletrônica de varredura acoplada à energia dispersiva de raios-X. O experimento foi conduzido em casa de vegetação utilizando quatro solos, seis amenizantes, quatro doses para cada amenizante e três repetições. Os amenizantes foram incubados por 60 dias. Após a incubação, foram determinados o pH em água e os teores fitodisponíveis de Cd, Cu, Pb e Zn nos solos, sendo posteriormente realizada a semeadura de 15 sementes de *Andropogon gayanus*, para avaliação de: i) índice de velocidade de germinação (IVG); ii) germinabilidade (G%); iii) sobrevivência (S%); e, iv) altura da parte aérea das plantas. Dentre os amenizantes avaliados o calcário e o lodo foram os que mostraram em sua composição o maior conteúdo de Zn, Cd e Pb. Já os amenizantes hidrolisado de couro e biocomposto chamam a atenção pelo seu elevado conteúdo de Cr, a presença de Na e, juntamente com o lodo, pelo considerável teor de N. Em geral, o calcário e os carvões foram os que mais elevaram o pH do solo e, conseqüentemente, os que mais reduziram os teores fitodisponíveis de Cd e Zn. Os teores de Cu e Pb foram variáveis entre os solos e não mostraram uma tendência geral em função dos amenizantes. O IVG e a G% foram afetados de maneira distinta em cada um dos solos. Em geral, estes mesmos amenizantes também apresentaram os melhores resultados para S% e altura. Por fim, concluiu-se que o resíduo de carvão foi o melhor amenizante, sendo, portanto o mais indicado para a realização de testes em campo.

Palavras-chave: Áreas degradadas. Amenizantes. Biocomposto. Calcário. hidrolisado de couro. Lodo de esgoto. Carvão.



## ABSTRACT

Mining activities are essential to the development of society. However, they cause environmental impacts. Open-pit mining often involves the removal of the soil overlaying the ore body. At the end of this type of exploration process, the environment usually contains soil materials presenting characteristics often unsuitable for plant growth. Thus, improving the soil's chemical, physical, and biological conditions in these areas will favor its recovery. For such, it is often necessary to apply suitable soil amendments in order to alleviate the potential phytotoxicity. These materials must be chosen not only based on their efficiency, but also according to their local availability aiming for a small carbon footprint, which is nowadays a trend for any "green remediation" strategy. This study aims at characterizing and evaluating the amending potential of biocompounds, limestone, leather hydrolyzed, sewage sludge, and biochars in soils collected from Zn mining degraded areas. The intent is to select the soil amendment with the highest potential for recovering these areas, using *Andropogon gayanus* as cover crop. For this, we first chemically characterized the soil amendments to be tested. They were also characterized in regard to their morphology and chemical properties by scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS). The experiment was conducted under greenhouse conditions, using four soils, six amendments, four doses for each soil amendment, and three replicates. Soils were incubated with all amendments for 60 days. After incubation, we measured soil pH and phytoavailable levels of Cd, Cu, Pb, and Zn in the soils, which were subsequently sown with 15 *Andropogon gayanus* seeds, in order to evaluate: i) germination speed index (GSI); ii) germinability (G%); iii) plant survival (S%); and iv) shoot height. Among the evaluated soil amendments, limestone and sewage sludge presented the highest contents of Zn, Cd, and Pb. The leather hydrolyzed and the biocompound are noteworthy for their high levels of Cr, the presence of Na and, along with the sludge, substantial levels of N. Overall, the limestone and the biochars caused the highest increase in soil pH, thus decreasing phytoavailable levels of Cd and Zn. The soil contents of Cu and Pb varied between soils and did not show a general trend following the use of the soil amendments. The GSI and G% were distinctly affected in each soil. In general, these amendments also presented the best results for S% and shoot height. We conclude that biochar residue was the best soil amendment, being the most indicated for future field tests.

Keywords: Degraded areas. Soil amendments. Biocompound. Limestone. Leather hydrolyzed. Sewage sludge. Biochars.

## LISTA DE FIGURAS

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Figura 1  | Pontos de coleta dos solos na Cava 3A e áreas adjacentes. ....   | 43 |
| Figura 2  | Eletromicrografias de varredura de amostras de biocomposto (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do biocomposto - EDS (C) .....                   | 54 |
| Figura 3  | Eletromicrografias de varredura de amostras de calcário (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do calcário – EDS (C) .....                         | 56 |
| Figura 4  | Eletromicrografias de varredura de amostras de pó de carvão (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do pó de carvão – EDS (C).....                  | 58 |
| Figura 5  | Eletromicrografias de varredura de amostras de resíduo de carvão (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do resíduo de carvão - EDS (C) .....       | 59 |
| Figura 6  | Eletromicrografias de varredura de amostras de hidrolisado de couro (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do hidrolisado de couro – EDS (C) ..... | 61 |
| Figura 7  | Eletromicrografias de varredura de amostras de hidrolisado de couro (A); Distribuição dos elementos S, Cl e Cr sobre a amostra de hidrolisado de couro (B).....      | 62 |
| Figura 8  | Eletromicrografias de varredura de amostras de lodo (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do lodo – EDS (C) .....                                 | 65 |
| Figura 9  | Efeito dos amenizantes sobre o pH do solo 1 .....  | 67 |
| Figura 10 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cu do solo 1 .....   | 69 |

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| Figura 11 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Pb do solo 1 .....  | 71  |
| Figura 12 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cd do solo 1 .....  | 75  |
| Figura 13 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Zn do solo 1 .....  | 76  |
| Figura 14 | Efeito dos amenizantes sobre o pH do solo 7 .....   | 78  |
| Figura 15 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cu do solo 7 .....  | 81  |
| Figura 16 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Pb do solo 7 .....  | 83  |
| Figura 17 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cd do solo 7 .....  | 85  |
| Figura 18 | Efeito da aplicação dos amenizantes sob os teores fitodisponíveis (DTPA) de Zn do solo 7 .....    | 86  |
| Figura 19 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre o pH do solo 17 .....                                   | 89  |
| Figura 20 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cu do solo 17 ..... | 90  |
| Figura 21 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cd do solo 17 ..... | 95  |
| Figura 22 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Zn do solo 17 ..... | 96  |
| Figura 23 | Efeito da aplicação dos amenizantes sob os teores fitodisponíveis (DTPA) de Pb do solo 17 .....   | 97  |
| Figura 24 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre o pH do solo 18 .....                                   | 101 |
| Figura 25 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cu do solo 18 ..... | 104 |

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| Figura 26 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cd do solo 18.....                              | 107 |
| Figura 27 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Zn do solo 18.....                              | 110 |
| Figura 28 | Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Pb do solo 18.....                              | 113 |
| Figura 29 | Efeito dos amenizantes sobre o índice de velocidade de germinação das sementes de <i>A. gayanus</i> cultivadas no solo 1..... | 118 |
| Figura 30 | Efeito dos amenizantes sobre a germinabilidade das sementes de <i>A. gayanus</i> cultivadas no solo 1.....                    | 119 |
| Figura 31 | Efeito dos amenizantes sobre a sobrevivência de plântulas de <i>A. gayanus</i> cultivadas no solo 1.....                      | 120 |
| Figura 32 | Efeito dos amenizantes sobre o índice de velocidade de germinação de sementes de <i>A. gayanus</i> cultivadas no solo 7.....  | 122 |
| Figura 33 | Efeito dos amenizantes sobre a germinabilidade de sementes de <i>A. gayanus</i> cultivadas no solo 7.....                     | 123 |
| Figura 34 | Efeito dos amenizantes sobre a sobrevivência de plântulas de <i>A. gayanus</i> cultivadas no solo 7.....                      | 124 |
| Figura 35 | Efeito dos amenizantes sobre a Altura de <i>A. gayanus</i> cultivadas no solo 7.....  | 125 |
| Figura 36 | Efeito dos amenizantes sobre o índice de velocidade de germinação de sementes de <i>A. gayanus</i> cultivadas no solo 18....  | 129 |
| Figura 37 | Efeito dos amenizantes sobre a germinabilidade de sementes de <i>A. gayanus</i> cultivadas no solo 18.....                    | 130 |
| Figura 38 | Efeito dos amenizantes sobre a sobrevivência de plântulas de <i>A. gayanus</i> cultivadas no solo 18.....                     | 131 |

## LISTA DE TABELAS

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| Tabela 1  | Composição química de diferentes tipos de lodo de esgoto .....  | 23  |
| Tabela 2  | Atributos físicos e químicos dos solos utilizados neste estudo .....  | 44  |
| Tabela 3  | Composição elementar qualitativa e semiquantitativa dos<br>amenizantes determinada por MEV/EDS .....                  | 51  |
| Tabela 4  | Caracterização química dos amenizantes por espectroscopia de<br>absorção atômica .....                                | 52  |
| Tabela 5  | Comparação entre a composição química do hidrolisado de<br>couro .....  | 63  |
| Tabela 6  | Média dos teores fitodisponíveis de Cd e Zn de todos os<br>tratamentos no solo 1 após aplicação dos amenizantes ..... | 73  |
| Tabela 7  | Média dos teores fitodisponíveis de Cd e Zn no solo 17 após<br>aplicação dos amenizantes .....                        | 93  |
| Tabela 8  | Média dos teores fitodisponíveis de Cu no solo 18 após<br>aplicação dos amenizantes .....                             | 103 |
| Tabela 9  | Média dos teores fitodisponíveis de Cd e Zn no solo 18 após<br>aplicação dos amenizantes .....                        | 107 |
| Tabela 10 | Média dos teores fitodisponíveis de Pb no solo 18 após<br>aplicação dos amenizantes .....                             | 112 |
| Tabela 11 | Avaliação do desenvolvimento de <i>A. gyanus</i> no solo 1 .....  | 117 |
| Tabela 12 | Avaliação do desenvolvimento de <i>A. gyanus</i> no solo 7 .....  | 121 |
| Tabela 13 | Avaliação do desenvolvimento de <i>A. gyanus</i> no solo 17 .....   | 126 |
| Tabela 14 | Avaliação do desenvolvimento de <i>A. gyanus</i> no solo 18 .....   | 128 |

## SUMÁRIO

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 1     | INTRODUÇÃO .....  | 15  |
| 2     | REFERENCIAL TEÓRICO .....   | 19  |
| 2.1   | A cidade de Vazante e a mineração de zinco .....  | 19  |
| 2.2   | Características da CAVA 3A .....  | 20  |
| 2.3   | Lodo de esgoto .....  | 22  |
| 2.4   | Calcário agrícola .....   | 25  |
| 2.5   | Biocomposto .....   | 27  |
| 2.6   | Carvão vegetal .....  | 29  |
| 2.7   | Hidrolisado de couro .....  | 33  |
| 2.8   | Características de <i>Andropogon gayanus</i> Kunth .....                                | 33  |
| 2.9   | A importância dos estudos .....   | 34  |
| 2.10  | Aplicação prática dos conhecimentos .....   | 36  |
| 2.11  | Estudos integrados .....  | 38  |
| 2.12  | Microscopia eletrônica como ferramenta em estudos ambientais ..                         | 40  |
| 3     | MATERIAL E MÉTODOS .....  | 42  |
| 3.1   | Montagem do experimento .....   | 42  |
| 3.2   | Processos de obtenção dos amenizantes e sementes .....                                  | 46  |
| 3.3   | Caracterização química dos amenizantes .....  | 48  |
| 3.4   | Análise estatística .....   | 50  |
| 4     | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 51  |
| 4.1   | Parte I - Caracterização dos amenizantes .....  | 51  |
| 4.1.1 | Biocomposto .....   | 53  |
| 4.1.2 | Calcário .....  | 55  |
| 4.1.3 | Pó e resíduo de carvão .....  | 56  |
| 4.1.4 | Hidrolisado de couro .....  | 59  |
| 4.1.5 | Lodo de esgoto .....  | 63  |
| 4.2   | Parte II - Alterações nos solos decorrente da aplicação dos<br>amenizantes .....        | 65  |
| 4.2.1 | Solo 1 .....  | 66  |
| 4.2.2 | Solo 7 .....  | 77  |
| 4.2.3 | Solo 17 .....   | 87  |
| 4.2.4 | Solo 18 .....   | 100 |
| 4.3   | Parte III – Alterações no desenvolvimento de plantas e seleção dos<br>amenizantes ..... | 115 |
| 4.3.1 | Solo 1 .....  | 116 |
| 4.3.2 | Solo 7 .....  | 121 |
| 4.3.3 | Solo 17 .....   | 126 |
| 4.3.4 | Solo 18 .....   | 127 |
| 5     | CONCLUSÕES .....  | 132 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| <b>REFERÊNCIAS</b> ..... | 133 |
| <b>ANEXO</b> .....       | 145 |

## 1 INTRODUÇÃO

O homem se desenvolve tecnologicamente, e esse desenvolvimento influencia as características dos resíduos gerados. Diversos resíduos (e.g., rejeitos de mineração) contêm elevadas concentrações de elementos-traço que podem resultar em risco ecológico ou à saúde humana, caso esses materiais não sejam tratados ou dispostos no ambiente de maneira correta. A possibilidade de liberação desses elementos em concentrações tóxicas ao meio trazendo como consequência o risco de contaminação ambiental e efeitos adversos ao homem e aos ecossistemas tem sido, pois, motivo de preocupação cada vez mais crescente (ZHANG et al., 2012).

A atividade de mineração, a deposição de materiais particulados gerados pelas indústrias, os escapamentos automotivos, a utilização de combustíveis fósseis e a aplicação de insumos e de defensivos agrícolas muitas vezes são os responsáveis pelo incremento nos teores de elementos-traço no solo (ASSIS et al., 2010; KABATA-PENDIAS, 2011; ZHANG; PU, 2011; LIU; LIN; MO, 2012).

Apesar disso, as atividades de mineração e a agricultura são fundamentalmente importantes para a economia mundial, pois compõem a base para o desenvolvimento e a permanência de todas as outras atividades desenvolvidas pelo homem (SILVA, 2007). Dada a sua importância e capacidade modificadora do ambiente, essas atividades devem ser acompanhadas de forma que sejam evitados e minimizados eventuais impactos ambientais negativos.

Estudos apontam que a deposição de rejeitos e material estéril, proveniente de atividades de mineração, são algumas das principais fontes de degradação ambiental (ESPÓSITO; DUARTE, 2010). Entretanto, deve-se atentar que para a extração mineral a céu aberto é necessário realizar a remoção



do solo sobre o corpo de minério. Ao final desse tipo de exploração, o ambiente terá a conformação de uma cava apresentando “solo”<sup>1</sup> com características físico-químicas heterogêneas, geralmente impróprias ao desenvolvimento de plantas, devido à presença de materiais rochosos, compactação e elevados teores de elementos-traço.

Os elementos-traço presentes nestes materiais de solo, bem como seus teores dependerão diretamente do material de origem. Esses elementos podem ser encontrados de várias formas (iônicas ou combinadas), as quais possuem características geralmente diferentes entre si, o que influencia a sua disponibilidade no meio, bem como a sua reatividade, solubilidade e, conseqüentemente, a sua lixiviação e toxidez (BOSSO; ENZWEILER, 2008). Desta forma, a manifestação dos efeitos tóxicos dos elementos-traço varia de uma espécie química para outra, estando relacionada diretamente ao tipo de metal, à sua forma no ambiente, à composição do solo e ao pH do meio (NAGAJYOTI; LEE; SREEKANTH, 2010).

Assim, na busca pelo desenvolvimento, o homem vem cada vez mais explorando os recursos naturais. Essa exploração, quando realizada de maneira não sustentável, resulta em sérios riscos e degradações ambientais, comprometendo a sustentabilidade da cadeia produtiva (BALASSA; SOUZA; LIMA, 2010; MARQUES; AGUIAR; SILVA, 2011; GU; WANG, 2012).

Por esse motivo, vários estudos vêm sendo desenvolvidos com a finalidade de avaliar os efeitos tóxicos e a acumulação de elementos-traço em organismos vivos, bem como estudos utilizando plantas voltadas para a recuperação e avaliação de áreas contaminadas (RIBEIRO-FILHO et al., 2001;

---

<sup>1</sup> O solo é um corpo tridimensional, composto por 4 fases: sólida, líquida, gasosa e viva. Neste contexto, por estes materiais serem encontrados em áreas de mineração e não apresentarem uma estruturação, são, portanto, classificados como sedimentos. Entretanto, para facilitar o entendimento deste trabalho, será adotado o termo solo para todos os materiais terrosos.

GUTIÉRREZ-GINÉS; PASTOR; HERNÁNDEZ, 2012; COSTA et al., 2012; FERREIRA et al., 2012; LIU; LIN; MO, 2012; ROSSINI; MINGORANCE; LEIDI, 2012; FARGAŠOVÁ, 2012; WU, X. et al., 2012)

Os programas de recuperação de áreas degradadas devem ser elaborados de acordo com características específicas da área a ser estudada. Nesse contexto, o solo tem um papel fundamental por constituir-se a plataforma de sustentação dos ecossistemas. Seu efeito tampão e resiliência proporcionam condições para o restabelecimento da vegetação e, conseqüentemente, dos nichos ecológicos. Assim, melhorar as condições químicas, físicas e biológicas dos solos de áreas degradadas favorece outros atributos devido às interações entre eles. Dessa forma, a recuperação de áreas degradadas dá-se pelo reestabelecimento da funcionalidade do solo, sendo esse um processo lento (BEZERRA et al., 2006). Para isso, muitas vezes se faz necessário a aplicação de substâncias amenizantes de toxidez.

Dentro de uma nova e atual concepção de negócios que buscam maior sustentabilidade em seus processos de produção ou extração, nada deve ser descartado até que tenham se esgotado todas as possibilidades viáveis de uso de subprodutos gerados no processo ou, até mesmo, de reaproveitamento de materiais já descartados como resíduos.

Portanto, a utilização de resíduos/subprodutos de atividades as mais diversas, em processos de recuperação de áreas degradadas, é uma medida crescente que vem ganhando espaço e credibilidade, além de contribuir com os pilares da sustentabilidade, que preconizam a utilização racional dos recursos naturais e energéticos, com ênfase para a redução na “pegada de carbono” (*carbon footprint*) das diferentes tecnologias propostas.

Neste contexto, este estudo tem como objetivo caracterizar quimicamente e avaliar o potencial amenizante de materiais orgânicos e

inorgânicos em solos<sup>2</sup> coletados em áreas degradadas pela mineração de zinco, no Município de Vazante - MG, com a finalidade de revegetação utilizando o *Andropogon gayanus* como planta de cobertura. Objetiva-se também selecionar, dentre os materiais avaliados, aqueles com potencialidade para uso na recuperação das áreas degradadas pela mineração de Zn.

---

<sup>2</sup> O termo solo, neste contexto, foi utilizado para tratar de materiais terrosos, pouco consolidados, os quais por definição são classificados como sedimentos.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 A cidade de Vazante e a mineração de zinco**

Situado entre as coordenadas 17,98°S e 46,9°W, o Município de Vazante pertence ao Estado de Minas Gerais. Está inserido na mesorregião do Noroeste de Minas e microrregião de Paracatu. Insere-se inteiramente na Bacia do Rio São Francisco e possui vegetação típica de cerrado. Seu clima é classificado como tropical semiúmido (MELLO, 2003).

Com população aproximada de 20 mil habitantes, o município de Vazante tem sua economia baseada na atividade industrial. Somente esse setor contribui com 46% do PIB, ficando o restante dessa contribuição (54%) distribuído entre o setor de prestação de serviços (35%), agropecuário (13%) e arrecadação de impostos (6%) ( INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2012a).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2012b), a descoberta do minério de zinco em Vazante ocorreu em 1933. Entretanto, somente começou a ser explorado em 1969. Atualmente, a principal mineradora instalada na cidade de Vazante é a Votorantim Metais Zinco S/A, a qual está em operação desde 1969 e vem, desde então, realizando a extração e concentração de minérios ricos em zinco.

Em 2004, a Votorantim Metais Zinco S/A adquiriu os direitos minerários da Mineração Areiense S/A (MASA), a qual havia decretado falência em 1998 (BRASIL, 2010). No ato de aquisição dos direitos minerários da MASA, a atual mineradora assumiu também os passivos ambientais contidos nesta área, dentre os quais se podem citar: a antiga planta de beneficiamento de concentração de minério silicatado de zinco, centro administrativo, cavas e

pilhas de material estéril. Essas áreas adquiridas pela Votorantim ficaram conhecidas como “Projeto Extremo Norte”, antiga MASA.

Em virtude do licenciamento ambiental requerido junto à SUPRAM - Noroeste de Minas, foi condicionada a obrigatoriedade de elaboração e execução de planos de recuperação de áreas degradadas. Para isso, foram elaborados seis planos de recuperação de áreas degradadas (PRAD), dentre eles, o PRAD-3, referente a uma cava denominada “Cava 3A”. Esse plano é fundamentado no desenvolvimento e validação de novas tecnologias voltadas para a recuperação de áreas degradadas e propagação de espécies vegetais (BRASIL, 2012).

## **2.2 Características da CAVA 3A**

Geologicamente, a cava 3A está inserida no Grupo Vazante, composto por rochas sedimentares e metassedimentares. Esse grupo é composto por sete formações, das quais apenas três estão inseridas na área do Projeto Extremo Norte, que são as formações Serrado Garrote, Morro do Calcário e Poço Verde. A formação Serra do Garrote é constituída por filitos e ardósias. Já as formações Morro do Calcário e Poço Verde são predominantemente dolomíticas com ocorrência de mineralizações de willemita e calamina, ambos, minérios de zinco (SUPRAMNOR, 2010, 2012).

Possui extensão aproximada de 1.400 m e área de 26,2 ha. Esta cava apresenta características distintas ao longo de sua extensão, apresentando materiais não consolidados, sedimentos finos, material rochoso exposto, taludes com materiais de solo e materiais estéril da antiga mineração Areiense S/A (SSMA, 2012).

Possui extensão aproximada de 1.400 m e área de 26,2 ha. Esta cava apresenta características distintas ao longo de sua extensão, apresentando materiais não consolidados, sedimentos finos, material rochoso exposto, taludes

com materiais de solo e materiais estéril da antiga mineração Areiense S/A (BRASIL, 2012).

Estudos recentes foram realizados visando à caracterização físico-química dos materiais de solo encontrados no interior desta cava<sup>3</sup>. A granulometria destes materiais varia amplamente, enquadrando-os em diferentes classes texturais, sendo elas: franco argiloso, argila, muito argiloso, franco, franco siltoso, franco argilo siltoso, argila siltosa. O pH em água reforça a heterogeneidade da área, variando entre muito baixo (< 4,5) a muito alto (> 7,0). Os baixos teores de B, K, S e os elevados teores de Zn, Cd e Pb, somado aos impedimentos físicos, ao estresse hídrico e aos baixos teores de matéria orgânica, contribuem para limitação do desenvolvimento e crescimento de plantas no interior da Cava 3<sup>a</sup>.<sup>3</sup>

Apesar destas condições, a cava 3A apresenta evidências de processo de recuperação natural, sendo identificadas no interior, espécies do estrato herbáceo, arbustivo e arbóreo, sendo que os estratos arbustivos e arbóreos ocorrem de maneira isolada e em menor intensidade. Em levantamento prévio da flora local, foram identificadas espécies vegetais pertencentes a oito famílias botânicas<sup>3</sup>. Dentre as espécies vegetais que se encontram no interior desta cava, uma espécie de gramínea, conhecida como capim-andropogon (*A. gayanus*) mostrou-se visualmente predominante, o que evidencia uma adaptação dessa planta aos elevados teores de elementos-traço e às demais condições limitantes do meio.

---

<sup>3</sup> **Relatório técnico de visita exploratória & projeto executivo de pesquisa em tecnologia de recuperação de área degradada** dos Autores: Luiz Roberto Guimarães Guilherme; Enio Tarso de Souza Costa; Guilherme Lopes; Ana Cristina Magalhães de França. Lavras, 2011, 34 p. (TEXTO NÃO PUBLICADO entregue a Votorantim Metais Zinco S/A Unidade Vazante).

### **2.3 Lodo de esgoto**

Lodo de esgoto é o resíduo gerado no processo de tratamento de efluentes sanitário. Dependendo de sua origem e do seu sistema de tratamento, este material pode apresentar risco à saúde e ao meio ambiente, por conter elementos-traço e agentes patogênicos. Entretanto, também é conhecido pelo seu potencial agrícola no enriquecimento como matéria orgânica e fornecimento de nutrientes ao solo (BRASIL, 2006).

Os lodos gerados nas estações de tratamentos de efluentes não apresentam uma composição química definida, sendo extremamente heterogêneos, variando com o tempo e entre as regiões. Essas variações refletem as características e hábitos de um determinado local. Para ilustrar, na Tabela 1 é mostrada a composição química de lodos de quatro diferentes cidades.

Tabela 1 Composição química de diferentes tipos de lodo de esgoto

| Constituinte | Piracicaba*                    | Rio de Janeiro** | Franca*** | Barueri*** |
|--------------|--------------------------------|------------------|-----------|------------|
|              | ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |                  |           |            |
| C            | ≅290                           | 224,1            | 308       | 206        |
| N total      | 29,1                           | 26,7             | 46        | 26,8       |
| P            | 6,02                           | 4,8              | -         | -          |
| K            | 1,3                            | 1                | 0,8       | 1,4        |
| Mg           | 3,5                            | 3,4              | 1,7       | 2,3        |
| Ca           | 20,8                           | 15,4             | 13,1      | 21,5       |
| Fe           | 30,2                           | 19,2             | -         | -          |
| Al           | -                              | 13,1             | -         | -          |
| Zn           | 0,94                           | 1,5              | 0,74      | 1,76       |
|              | -----mg kg <sup>-1</sup> ----- |                  |           |            |
| Mn           | 173                            | 200              | -         | -          |
| Mo           | -                              | 8,3              | -         | -          |
| Na           | -                              | 400              | -         | -          |
| Cu           | 192,9                          | 362,7            | 153       | 738        |
| Ni           | <0,01                          | 39,2             | 33,9      | 289,3      |
| Cr           | 207,2                          | 72,7             | 308       | 418        |
| Pb           | 107,56                         | 185,3            | 72,6      | 160,5      |
| Cd           | <0,02                          | 3,1              | 2,56      | 8,76       |

\* Simonete; Kiehl (2002); \*\* Bezerra et al. (2006); \*\*\* Boeira; Ligo; Dynia (2002).

Seu uso agrícola é regulamentado pela Resolução CONAMA 375/2006, a qual traz, dentre outros parâmetros normativos, que o lodo deve apresentar como limite máximo para alguns elementos, os seguintes valores (mg kg<sup>-1</sup>): As (41), Ba (1300), Cd (39), Pb (300), Cu (1.500), Cr (1.000), Hg (17), Mo (50), Ni (420), Se (100) e Zn (2.800).

A amenização dos efeitos adversos dos elementos-traço em solo pode ser conseguida pela aplicação de compostos que apresentem em sua composição elevado teor de matéria orgânica, a qual possibilita a imobilização dos metais por meio dos mecanismos de adsorção e complexação.



Lodos de esgoto são materiais ricos em matéria orgânica e nutrientes tais como N, P, S, Ca, Mg, K, Mn, Cu, Zn e Mo, com taxa de mineralização variando de 21-32% ao ano. Sua adição ao solo auxilia na construção da fertilidade através do fornecimento de nutrientes, além de influenciar diretamente nos atributos físicos do solo, possibilitando redução da densidade do solo, melhoria na capacidade de retenção de água e aumento da porosidade e da agregação ao solo (BOEIRA; SOUZA, 2007; KIM; OWENS, 2010). Em geral, os lodos de esgoto são materiais amplamente encontrados, possuem baixo custo de aquisição, podem ser dispostos ao solo por métodos simples de aplicação e apresentam reduzido impacto ambiental (MADEJÓN et al., 2010).

Madejón et al. (2010) e Kim e Owens (2010) ressaltam que apesar de serem úteis para a imobilização de metais, estes materiais muitas vezes podem conter elementos-traço em concentrações significativas em sua composição. Desta forma, podem contribuir com a elevação do teor total destes elementos no solo em que foram aplicados, uma vez que os contaminantes metálicos, diferentemente dos contaminantes orgânicos, não são degradados ao longo do tempo, sendo persistentes e acumulativos. Isso, entretanto, tem pequena relevância em se tratando de áreas de mineração, pois os teores nativos de elementos-traço nessas áreas já são suficientemente altos para sobrepujar qualquer efeito que venha a ocorrer derivado da adição de lodo.

Uma área contaminada por atividade de mineração ao sul da Espanha foi tratada com lodo de esgoto. A área foi dividida em duas parcelas: uma recebeu a aplicação de uma dose equivalente a  $60 \text{ t ha}^{-1}$  de lodo de esgoto dividida em dois anos e a outra recebeu uma dose de  $120 \text{ t ha}^{-1}$  dividida em quatro anos, ambas as aplicações foram incorporadas em uma camada de 15 cm. Constatou-se, com esses tratamentos, uma elevação do pH para próximo da neutralidade. Observou-se também que houve pouca alteração nos teores semitotais (água regia) de Cd, Cu e Pb, enquanto que, para Zn, ocorreu um

ligeiro aumento em seus teores na camada superficial. As concentrações dos elementos extraídos pelo EDTA nos solos que receberam as doses de lodo foram ligeiramente superiores ao controle. Esse aumento é observado ao longo do tempo, pois, os complexos organominerais vão sendo decompostos pelos microrganismos, o que resulta no seu retorno para a solução do solo. Entretanto, à medida que a matéria orgânica vai se transformando, há formação de frações com elevado grau de humificação, que podem complexar e reter os elementos-traço de forma mais estável (MADEJÓN et al., 2010).

Para verificar o efeito da aplicação de lodo de esgoto sob o crescimento de *Brassica rapa* em solos contaminados artificialmente com Cd e com Cd e Pb, Chen et al. (2009) desenvolveram experimentos em vasos com a aplicação desse composto em dose equivalente a 5% (50 g kg<sup>-1</sup> solo). Nesse estudo, os autores observaram maior crescimento, tanto de raiz quanto de parte aérea, comprovando um efeito positivo desse material orgânico no aumento da biomassa. Entretanto, observou-se que a aplicação de lodo de esgoto também aumentou a absorção de Cd pelas plantas de *Brassica rapa*, o que consequentemente aumentou o fator de bioacumulação.

## 2.4 Calcário agrícola

O calcário agrícola é um corretivo de acidez do solo. Apresenta em sua composição predomínio de carbonato de cálcio (calcita – CaCO<sub>3</sub>) e, em menor quantidade, outros minerais, dentre eles a dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), aragonita (CaCO<sub>3</sub>), quartzo (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), feldspatos, pirita (FeS<sub>2</sub>), siderita (FeCO<sub>3</sub>) (NAHASS; SEVERINO, 2003), ankerita (Ca (Fe<sup>2+</sup>, Mg, Mn) (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e magnesita (MgCO<sub>3</sub>) (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

As impurezas associadas aos calcários são oriundas tanto dos processos de deposição dos carbonatos em sua gênese, quanto de processos posteriores.

Dentre as impurezas cita-se a caulinita, ilita, clorita, esmectita e outros tipos micáceos; fragmentos de quartzo, feldspato, mica, talco e serpentinito; compostos de enxofre, fósforo, ferro e, raramente, compostos de sódio e potássio (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

O pH é um fator determinante na disponibilidade de elementos nos solo, sejam eles nutrientes ou não (MELO; ALLEONI, 2009). Sabe-se que a elevação nos valores de pH do solo gera uma redução nos teores disponíveis de metais, através da formação de compostos insolúveis. Além deste fato, deve-se ter em mente que o aumento do pH também favorece a formação de cargas negativas nos coloides do solo que possuem cargas variáveis. Isso conseqüentemente aumenta a adsorção de cátions na matriz sólida, além de possibilitar, ainda, a associação destes com os íons carbonato (ACCIOLY et al., 2004).

A calagem tem sido considerada uma importante ferramenta na redução da toxicidade de metais em solo (ADRIANO et al., 2004). Vários estudos têm demonstrado a eficácia desse método. Accioly et al. (2004) verificaram o efeito do calcário na amenização da toxidez de Zn em Cd em mudas de eucalipto, reportando que a aplicação de dose equivalente a  $10 \text{ t ha}^{-1}$  foi responsável por uma redução de aproximadamente 20% nos teores de Cd e Zn. Entretanto, essa dose não foi suficiente para a amenização dos sintomas de toxidez após 21 dias de exposição à contaminação. Já as doses superiores a  $20 \text{ t ha}^{-1}$  propiciaram um adequado crescimento do eucalipto. Esses autores ressaltaram que a utilização de calcário como amenizante da toxidez de metais, em geral, demanda doses muito maiores do que as usualmente recomendadas com a finalidade de correção de acidez do solo. Deve-se atentar também que elevadas doses de calcário, além dos efeitos benéficos na redução da toxidez, podem ter como efeito adverso a redução nos teores de nutrientes, especialmente os micronutrientes catiônicos, induzindo a sintomas de deficiência.

Como outro exemplo da utilização do calcário como amenizante da toxidez de metais, pode-se citar o procedimento que foi realizado em 2005 em uma área de 3 ha no Município de Piracicaba - SP. Essa área havia recebido resíduos desconhecidos e apresentava níveis elevados de metais no solo. Como medida mitigadora, foram aplicadas 10 t ha<sup>-1</sup> de calcário dolomítico para que houvesse a imobilização dos metais, evitando a sua lixiviação para cursos hídricos. Nesta área, verificou-se que os metais Pb, Cu, Zn e Ni estavam, predominantemente, nas formas hidroxiladas (NOGUEIROL, 2008).

Ribeiro-Filho et al. (2001) usaram doses equivalentes a 4, 8, 16 e 32 t de carbonato de cálcio ha<sup>-1</sup> em solo oriundo de área contaminada por rejeito de mineração. Essas doses foram responsáveis por uma alteração no pH que variou desde 6,5 até 8,2. A maior dose proporcionou uma redução de mais de 95% da fração disponível de Zn e de até 27% para Cd, evidenciando, desta forma, que os carbonatos influenciam na redução dos metais presentes na fração trocável, disponível e nos tecidos das plantas.

Lee et al. (2009) aplicaram doses de calcário equivalentes a 20 e 50 g kg<sup>-1</sup> de solos. Os solos encontravam-se contaminados e foram coletados em áreas adjacentes a uma mineração abandonada de ouro na Coreia. Os autores verificaram que a aplicação de calcário resultou em uma elevação do pH e na redução de 5% nos teores extraíveis de Cd, Zn e Pb.

Apesar de ser um método amplamente utilizado, deve-se ter em mente que seus efeitos são reduzidos gradualmente ao longo do tempo, principalmente em ambiente com uma maior tendência de acidificação (FELLET et al., 2011).

## **2.5 Biocomposto**

Biocomposto é o produto final da compostagem, uma técnica de estabilização da biomassa através da mineralização e humificação dos

compostos orgânicos por intermédio de microrganismos e enzimas (BUDZIAK; MAIA; MANGRICH, 2004; DORES-SILVA; LANDGRAF; REZENDE, 2013).

Suas características químicas e físicas são variáveis em função do seu processo de produção e, principalmente, em função da composição da matéria original (ORRICO JUNIOR et al., 2012). O teor de nutrientes presentes no biocomposto é geralmente maior que o presente na matéria orgânica a ser compostada, isso devido à redução do teor de matéria orgânica (MO) decorrente da mineralização e a perdas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  para a atmosfera (BUDZIAK; MAIA; MANGRICH, 2004; ORRICO JUNIOR et al., 2012; DORES-SILVA; LANDGRAF; REZENDE, 2013). A ocorrência de lixiviação nas pilhas de compostagem, durante o processo produtivo, contribui para a variabilidade no teor de nutrientes, pois pode remover os nutrientes da matriz sólida (ORRICO JUNIOR et al., 2012).

Estes materiais apresentam CTC variável em função do pH. Isso ocorre devido à desprotonação dos grupamentos carboxílicos e fenólicos presentes na matéria orgânica, gerando cargas negativas, o que leva a um aumento dos sítios ativos de adsorção de cátions. A compostagem também pode levar à redução do pH dos materiais devido ao  $\text{CO}_2$  e ácidos orgânicos produzidos pelos organismos durante o processo e também devido aos radicais facilmente desprotonáveis (DORES-SILVA; LANDGRAF; REZENDE, 2013).

O biocomposto é citado como um material abundante e de baixo custo, com potencialidade de ser utilizado em programas de recuperação ambiental (ADRIANO et al., 2004). Segundo esses autores, a aplicação desse material é uma prática que vem sendo amplamente utilizada trazendo diversos benefícios, dentre os quais se citam: fornecimento de matéria orgânica, fornecimento de nutrientes, imobilização de metais, melhoria de alguns atributos como a capacidade de infiltração e retenção de água e aumento na CTC.

A imobilização dos metais pelo biocomposto está relacionada com a capacidade de formação de complexos organometálicos (ADRIANO et al., 2004). Esses materiais, quando misturados com outros com potenciais corretivos, como calcário e o carvão, podem ter seus efeitos benéficos de redução na disponibilidade de metais potencializados, dado aos fenômenos de precipitação governados pelo aumento do pH.

## **2.6 Carvão vegetal**

Entende-se por carvão, um sólido escuro, produto da carbonização (MUÑIZ et al., 2012), que de maneira sintética pode ser considerado como a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina em atmosfera não oxidante e aquecida a altas temperaturas (PEREIRA et al., 2013), que tem por objetivo concentrar o teor de carbono fixo da biomassa (BENITES et al., 2009).

Neste processo, há o rompimento de ligações químicas presentes na biomassa com a formação de compostos orgânicos intermediários, os quais passam por reações de polimerização, após sofrerem decomposição termal secundária, dando origem ao carvão, um produto de alto peso molecular (PEREZ; DAS; ADAMS, 2009).

Carvões são constituídos por hidrocarbonetos aromáticos polinucleados que formam estruturas amorfas com baixa cristalinidade. Comportam-se como um sólido macroporoso com alta capacidade de adsorção, apresentando superfície altamente porosa formada pela eliminação de compostos voláteis (MARTINS et al., 2007; BENITES et al., 2009). São materiais que apresentam alta recalcitrância, sendo resistentes à foto-oxidação, oxidação química e térmica (CUNHA et al., 2009).

Este produto tem suas características influenciadas pelas temperaturas envolvidas em seu processo de produção, pelo tempo da reação de pirólise e pelo

tipo de material utilizado. Podem ser compostos por frações que variam desde muito lábeis até altamente recalcitrantes, sendo que, quanto maiores as temperaturas de produção, maior será a proporção da sua fração estável e maior a área superficial específica (BEESLEY; MARMIROLI, 2011; BEESLEY et al., 2011; WU, W. et al., 2012; MAŠEK et al., 2013).

Quanto à composição química, ela varia desde materiais que são quase carbono puro até biomassa parcialmente carbonizada. Assim, o carvão vegetal não apresenta composição química definida (PINHEIRO; FIGUEIREDO; SEYE, 2005). São praticamente isentos de S e P e o aumento do teor de carbono está associado a um decréscimo nos teores de N, H e O em virtude da sua combinação e volatilização (BENITES et al., 2009; ASSIS et al., 2012). Sabe-se também que quanto maior a temperatura de carbonização, maiores são os teores de carbono fixo (PROTÁSIO et al., 2011).

Outro produto da reação de carbonização são as cinzas, fração constituída principalmente por elementos minerais como K, Ca, P e Na, sendo que estes teores estão fortemente correlacionados com o solo onde foi produzida a biomassa (BENITES et al., 2009).

As variações nas características do material lenhoso carbonizado e no processo produtivo são responsáveis pela heterogeneidade nas características do carvão, bem como no rendimento da produção (NEVES et al., 2011; REIS et al., 2012; VIEIRA et al., 2013). O manejo florestal, o ambiente, o material genético e a idade das plantas exercem influência direta sob a composição química, física e anatômica da madeira e, conseqüentemente, sob a qualidade do carvão produzido. Como exemplo, o aumento na idade do vegetal tende a uma redução no seu conteúdo de minerais, e, assim sendo, o carvão produzido de espécies com idades diferentes pode apresentar conteúdo mineral diferente (ASSIS et al., 2012).

A temperatura ideal para a produção comercial de carvão situa-se ente 280 a 300 °C (CARVALHO et al., 2012). As reações que transformam o material vegetal em carvão se processam até 500 °C e a partir desta temperatura as transformações ocorridas são de rearranjo estrutural (VIEIRA et al., 2013). Os estudos de Carvalho et al. (2012) mostram a existência de diferenças zonas de acúmulo de calor dentro de um forno de pirólise. Nesse estudo, um forno de 25 × 4 × 4 m foi separado em quatro zonas e com o uso de sensores térmicos foi possível verificar uma diferença de até 50 °C entre o topo e a base na região próxima ao portão do forno. Esta diferença foi de aproximadamente 100 °C na região central. Verificou-se a formação de zonas com temperaturas diferentes dentro dos fornos e ainda oscilação de temperatura em uma região devido à formação de rachaduras no forno decorrente da contração e dilatação dos gases em seu interior. Diante desta variação de temperatura, cabe ressaltar que carvões produzidos em diferentes temperaturas apresentam diferenças significativas em suas características (PINHEIRO; FIGUEIREDO; SEYE, 2005).

Os carvões podem ser considerados bons condicionantes que contribuem para a construção da fertilidade do solo (MÉNDEZ et al., 2012; WU, W. et al., 2012). Além de condicionante do solo, este material vem sendo utilizado em operações de remediação, devido à sua notória capacidade de adsorção de metais e pesticidas, o que resulta em uma menor disponibilidade e movimentação destes solutos nos perfis do solo (MÉNDEZ et al., 2012). Por ser um material recalcitrante, os efeitos de sua aplicação podem perdurar por vários anos (FELLETT et al., 2011).

Beesley e Marmiroli (2011) avaliaram a retenção de As, Cd e Zn em carvão por meio de ensaio de lixiviação em coluna utilizando solo contaminado por efluentes. Esses autores observaram uma redução significativa nos teores de Cd e Zn, a qual possivelmente foi devido à capacidade do carvão em alcalinizar o meio, bem como devido à sua capacidade de sorção. Também, Beesley et al.



(2010), tratando solo contaminado por atividade industrial com carvão, no Reino Unido, observaram redução nos teores de Cd, Zn e, principalmente, Cu.

Os estudos de Fellet et al. (2011) evidenciaram que a aplicação de carvão em doses equivalentes a 1%, 5% e 10% em solos contaminados por rejeito de mineração de Pb e Zn na Itália foi responsável pela melhoria na capacidade de retenção de água e nutrientes, pelo aumento nos valores de pH do solo, bem como pela redução dos teores biodisponíveis de Cd, Pb, Tl e Zn.

Em um Argissolo sob mata nativa contaminado artificialmente com Cu, Pb e Cd, Jiang et al. (2012) incubaram doses de 3 e 5% de carvão. Os autores observaram elevação do pH, aumento da CTC, redução na disponibilidade e atividade dos metais com o aumento das doses desse amenizante. Indicaram também que a redução da disponibilidade dos metais, principalmente de Cu e Pb, foi devido à formação de complexos estáveis entre os grupos orgânicos do carvão, à retenção nas cargas negativas formadas, à adsorção específica (evidenciada pela modificação do potencial zeta) e aos mecanismos de precipitação.

Sabe-se que o ponto chave para a estabilização de solos contaminados é o restabelecimento da vegetação, que na maioria das vezes, antes da intervenção, é inexistente ou escassa. O uso de carvão em solos contaminados favorece a criação de condições para o crescimento de plantas, pois reduz a disponibilidade dos contaminantes, aumenta o pH do solo, aumenta a disponibilidade de água e melhora a estrutura. Além disso, quando aplicado juntamente com um fertilizante, o carvão tem seu efeito sobre o crescimento das plantas potencializado (UCHIMIYA et al., 2010; BEESLEY et al., 2011). Essa associação muitas vezes é necessária, pois, conforme mencionado por Beesley et al. (2011), além dos contaminantes metálicos, os nutrientes também podem ser imobilizados na superfície do carvão.

## 2.7 Hidrolisado de couro

O couro bovino tem como composição elementar C, H, O, S, N, os quais compõem os aminoácidos, que unidos por meio de ligações peptídicas dão origem às proteínas. A sequência de aminoácidos e ligações peptídicas origina a estrutura principal da proteína, sendo esta susceptível ao rompimento por hidrólise (RIBEIRO, 2003), formando um agrupamento de peptídeos e aminoácidos livres (CIAVATTA, 2012).

O hidrolisado de couro é um produto obtido da hidrólise do resíduo de couro curtido. Esta reação ocorre a altas temperaturas (160 a 165 °C) e pressão (500 a 600 kPa) e tem como princípio a desnaturação das moléculas orgânicas. O produto dessa reação constitui-se de uma massa gelatinosa, que após ser desidratada e separada em duas frações (pó e granulado), é comercializada como matéria-prima para fabricação de fertilizante organomineral (fração pó) ou para ser usada diretamente na agricultura como fonte de liberação lenta de nitrogênio (fração granulado) (CIAVATTA; GESSA, 1997).

O hidrolisado de couro apresenta altos teores de carbono (38 a 50%), N (8 a 13%) e Cr (0,9 a 3%) (MARTINS, 2009; BAVARESCO, 2012; CIAVATTA, 2012). Apresenta também macro e micronutrientes como P, K, S, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn e baixo conteúdo de elementos contaminantes como As, Cd, Hg, Ni e Pb (CIAVATTA, 2012).

## 2.8 Características de *Andropogon gayanus* Kunth

Pertencente à família *Poaceae*, o gênero *Andropogon* L. possui 28 espécies associadas, sendo nove endêmicas no Brasil (FORZZA, 2013).

O capim-andropogon é uma gramínea forrageira de porte alto e que cresce formando touceiras. As gramíneas compõem uma das famílias botânicas

mais numerosas em indivíduos e espécies, além de serem amplamente difundidas em todo o mundo. Em geral, são plantas pioneiras na sucessão ecológica e apresentam papel fundamental em recuperação de áreas degradadas, no que diz respeito à formação de cobertura do solo (PEREIRA, 2012).

Existem várias espécies e variedades de capim-andropogon, sendo uma das mais conhecidas o *Andropogon gayanus* (nativo; não endêmico). Esta espécie é bastante conhecida por ser utilizada para a produção de pastagem e em programas de recuperação de áreas degradadas, podendo chegar até 3 m de altura e produzir, em média, 20 t de biomassa por hectare. Possui elevada resistência à seca, bom desenvolvimento em solos com baixa disponibilidade de nutrientes e com pH ácido (PEREIRA, 2012).

## **2.9 A importância dos estudos**

A fitorremediação é uma técnica que utiliza plantas para a estabilização de ambientes degradados. É considerada por muitos como uma técnica promissora e alternativa aos métodos convencionais (KIM; OWENS, 2010).

As plantas em geral não apresentam um mesmo desenvolvimento para um dado ambiente, principalmente em ambientes contaminados ou com elevados teores de elementos-traço (FARGAŠOVÁ, 2012). Sendo assim, algumas plantas têm a capacidade de sobreviver e colonizar certas áreas, que possuem características aparentemente impróprias para o crescimento e desenvolvimento da grande maioria das espécies. Essas limitações podem ser de origem química e física, tais como: elevados teores de elementos-traço, condições muito ácidas ou alcalinas, reduzida quantidade de nutrientes, baixa permeabilidade de água, elevados valores de densidade do solo, dentre outros atributos limitadores ao crescimento das plantas. Assim, conhecer as potencialidades e limitações à sobrevivência das espécies de plantas torna-se uma etapa importante no processo

de recuperação de áreas degradadas, pois possibilita sua utilização de forma criteriosa e com resultados mais efetivos e rápidos no processo de recuperação de áreas contaminadas (FELLETT et al., 2011; ROSSINI; MINGORANCE; LEIDI, 2012).

Neste contexto, cita-se o estudo realizado por Gutiérrez-Ginéset, Pastor e Hernández (2012). Os autores avaliaram os efeitos de dois solos contaminados provenientes de áreas de mineração, localizados na região central da Espanha, desde o nível celular até o nível de população de uma espécie de gramínea. O estudo evidencia que as plantas cultivadas em solos contaminados com Cu (971 e 2.725 mg kg<sup>-1</sup>) mostraram sintomas mais acentuados de toxidez, quando comparados com os solos contaminados com Zn e Pb. Para ambos os solos, os autores observaram maiores acúmulos de metais nas raízes das plantas. Destacam ainda que não houve uma distribuição homogênea dos metais nos tecidos da planta, mas pequenas áreas de ocorrência concentrada. Foram constatadas também alterações morfológicas nos tecidos, evidenciando um possível mecanismo de tolerância utilizado pela planta aos elevados teores de metais.

Outro estudo envolvendo plantas como remediadoras foi desenvolvido por Rossini et al. (2012). Em solução nutritiva, os autores avaliaram a tolerância de *Erica andevalensis* ao zinco. Observaram que a planta tolerou até 1.500 µmol L<sup>-1</sup> de zinco e que apenas os teores próximos a 2.000 µmol L<sup>-1</sup> condicionaram a manifestação dos sintomas de toxicidade. Os autores identificaram nesta espécie a capacidade de acumulação de metal nas raízes, o que foi considerado como um possível mecanismo utilizado para evitar a transferência de metal para a parte aérea da planta. Ressaltam que apesar de não ser considerada uma hiperacumuladora, esta planta apresenta capacidade de fitoestabilização de zinco, sendo, portanto uma espécie potencial para a revegetação de áreas contaminadas.

Fargašová (2012) desenvolveu experimentos com quatro diferentes espécies (*Vicia sativa*, *Raphanuss ativus*, *Zea mays* e *Sinapis alba*) buscando avaliar a acumulação e a fitotoxicidade de Cr e Ni. Os resultados comprovaram maior inibição no crescimento das plantas (parte aérea e, principalmente, raízes) expostas à solução contendo Ni, seguida da solução contendo Cr (VI) e, por fim, Cr (III). A exceção a esse comportamento ocorreu para a espécie *S. alba*, que apresentou menor crescimento quando exposta a Cr (III). A maior sensibilidade das raízes em relação à parte aérea está relacionada à inibição da divisão celular, causada pela toxidez dos metais nesses órgãos. Essa redução no crescimento radicular pode ter sido uma das principais causas do menor crescimento da parte aérea das plantas. Ressalta-se que cada planta analisada apresentou sensibilidade diferenciada para cada um dos metais.

Nesta mesma linha de pesquisa, Liu et al. (2012) avaliaram os efeitos tóxicos de Pb, Cd e Cu sobre as raízes adventícias em uma espécie arbórea nativa da China (*Ficus microcarpa*). Esta espécie desenvolve raízes que partem dos galhos em direção ao solo, estando, portanto, diretamente expostas ao ar atmosférico. Os autores observaram que as árvores que se desenvolviam próximo a áreas industriais e junto às vias de tráfego intenso apresentavam sintomas de toxidez. Com esse estudo, foi possível evidenciar que as raízes adventícias desta planta são sensíveis à exposição a Pb, Cd e Cu, o que as induz ao estresse oxidativo e, conseqüentemente, à morte celular. Assim, esta espécie pode ser considerada como uma potencial indicadora de poluição ambiental por metais em ambientes urbanos.

## **2.10 Aplicação prática dos conhecimentos**

Os estudos desenvolvidos com plantas fornecem informações necessárias ao conhecimento do comportamento das espécies vegetais

submetidas a diferentes ambientes, contribuindo assim, para a seleção de espécies que possam ser utilizadas na recuperação de áreas contaminadas.

Um exemplo prático da utilização de conhecimentos sobre o comportamento de plantas em ambientes contaminados pode ser observado no estudo desenvolvido por Bharti e Banerjee (2012). Esses autores investigaram duas espécies de macrófitas, identificando-as como espécies potenciais para utilização na biorremediação de efluentes de minas de carvão, devido às suas tolerâncias aos elevados teores de elementos-traço e suas capacidades de fitoextração.

Outro exemplo é o estudo desenvolvido com macrófitas realizado por Balassa et al. (2010), no qual foi avaliada a capacidade de *Pontederia parviflora* em absorver Cu. A planta analisada mostrou-se capaz de absorver e acumular elevadas concentrações desse elemento, sendo classificada como hiperacumuladora. Os teores de Cu nas raízes e parte aérea, após 21 dias de cultivo em solução nutritiva contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  desse elemento, foram  $377$  e  $33,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Os autores observaram algumas alterações estruturais na planta, tais como o aparecimento de manchas escuras nos feixes vasculares e epiderme da parte aérea. Mesmo apresentando esses sintomas de toxidez, a espécie foi considerada promissora para a utilização em processos de fitorremediação de ambientes aquáticos contendo elevadas concentrações desse elemento.

Cita-se também o estudo desenvolvido por Araújo et al. (2011). Nele foi investigado o potencial fitoextrator de arsênio (As) por *Brachiaria decumbens* em seis classes de solos (Latosolo Amarelo distrófico, Latossolo Vermelho distrófico, Neossolo Flúvico, Neossolo Quartzarênico, Gleissolo Háptico e Gleissolo Melânico) com cinco diferentes doses de As (0, 25, 50, 200 e  $800 \text{ mg kg}^{-1}$  de As na forma de arsenato de sódio hepta-hidratado). Os resultados comprovaram menor produtividade tanto de matéria seca da parte aérea quanto

de raízes, para as doses 200 e 800 mg kg<sup>-1</sup>, com exceção do Neossolo Quartzarênico, Latossolo Amarelo distrófico e Gleissolo Háptico para os quais as doses foram letais. A espécie avaliada, segundo os autores, é apenas tolerante e não hiperacumuladora de As, sendo, portanto, considerada uma espécie que pode ser utilizada na recuperação de áreas contaminadas com esse elemento.

Aos estudos anteriormente apresentados, somam-se os trabalhos de Costa et al. (2012). Esses autores avaliaram a capacidade de mamona (*Ricinus communis*) tolerar e crescer em ambiente contendo diferentes teores de Cd e Pb em solução nutritiva objetivando seu uso em fitorremediação. O estudo comprovou que as plantas de mamona apresentaram-se sensíveis às concentrações de Cd, manifestando sintomas de toxidez, tais como: queda de folhas, clorose, necrose e escurecimento de raízes. A manifestação desses sintomas evidenciou a baixa tolerância das plantas ao Cd. O oposto foi observado com relação ao Pb, para o qual não foram observados sintomas de toxidez nem redução de biomassa, evidenciando a resistência da espécie a esse elemento. Os autores descreveram que devido à sensibilidade de *R. communis* ao Cd, esta planta pode ser utilizada como um indicador de contaminação desse elemento. Já com relação à sua tolerância ao Pb, ela passa a ser uma planta com potencial para ser utilizada na fitorremediação de áreas contaminadas com esse elemento.

### **2.11 Estudos integrados**

Conhecer a tolerância das espécies vegetais em relação aos teores de elementos-traço é um passo importante na seleção de espécies potenciais para o uso em fitorremediação. Entretanto, não somente os teores de elementos-traço influenciam o desenvolvimento vegetal, mas um conjunto de variáveis, tais como: os teores de nutrientes, o pH, a salinidade, o teor de matéria orgânica, a

disponibilidade de água, as variações de temperatura, dentre outros. Desta forma, entender o comportamento das espécies vegetais que possuem potencialidade de fitoextração sobre diferentes condições ambientais passa a ser determinante antes de sua inserção em uma área.

Neste contexto, Souza et al. (2011) avaliaram a capacidade fitoextratora de *Atriplex nummularia* (para Ca, Mg, Na, K e Cl) sob condições de estresse hídrico. O experimento foi desenvolvido com mudas de 120 dias em Neossolo Flúvico Sódico salino em diferentes umidades (35, 55, 75, 95% da capacidade de campo). Os resultados obtidos nesse experimento confirmaram seu potencial fitoextrator, além de evidenciar maior extração de Na em relação ao K, o que é benéfico para a redução do desequilíbrio iônico de solos sódicos. Com relação aos incrementos de umidade, a planta respondeu positivamente, sendo observado aumento da produção de biomassa e da capacidade de extração de sais. Desta forma, foi evidenciada a potencialidade do uso de *Atriplex nummularia* em trabalhos de fitorremediação de solos salinos.

Junto à fitorremediação podem ser empregadas várias outras técnicas que potencializam seus efeitos, dando origem assim ao que tem sido descrito recentemente como fitotecnologia. Baseando-se neste princípio, Zhang et al. (2011) testaram quatro compostos minerais (paligorsquita, fosfato de cálcio e magnésio, calcário agrícola e rocha fosfatada) como estabilizantes de contaminantes metálicos em solos urbanos. Os dois primeiros materiais (paligorsquita e fosfato de cálcio e magnésio) foram considerados, em geral, bastante eficientes na redução da disponibilidade de metais, enquanto a aplicação de rocha fosfatada apresentou maior eficiência em solos ácidos.

Neste mesmo contexto, Costa et al. (2009) realizaram a caracterização de subproduto da indústria de alumínio (*red mud*) e avaliaram sua capacidade de sorção/dessorção para dois elementos-traço, Cd e Pb. Os autores observaram que o subproduto da indústria de alumínio *in natura*, para uso como substrato,



apresenta características inadequadas ao desenvolvimento de plantas, tais como: alto pH, elevada concentração de sódio e baixa concentração de nutrientes, o que inviabiliza seu uso para essa finalidade. Entretanto, os autores constataram viabilidade de seu uso como amenizante de áreas contaminadas.

Conforme observado na literatura, os estudos de materiais com potencial amenizante para uso em solos contaminados têm demonstrado que alguns deles são capazes de modificar as características do meio de forma a possibilitar um melhor desenvolvimento vegetal. Essa ferramenta contribui para uma melhor aplicabilidade das técnicas de revegetação de áreas degradadas. Além disso, verifica-se que é necessária a valorização de subprodutos industriais, com potencialidade para serem usados como amenizantes, como forma de contribuição para uma maior sustentabilidade das empresas.

## **2.12 Microscopia eletrônica como ferramenta em estudos ambientais**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que pode ser aplicada em diversas áreas, como por exemplo, em estudos ambientais, na caracterização de materiais e organismos. Com esta técnica pode-se obter imagens (eletromicrografias) aparentemente tridimensionais de alta resolução (~1nm) e aumento, o que possibilita a observação e análise de ultraestruturas. As imagens são geradas através dos sinais emitidos (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, entre outros) pela amostra após esta ser varrida por um feixe de elétrons primários. Cada sinal é coletado por um detector específico e produz uma eletromicrografia com características distintas.

O Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado a Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS, em que os sinais emitidos são raios-X) possibilita a análise qualitativa e semi-quantitativa dos constituintes químicos, sendo, portanto bastante útil em caracterizações. Vários estudos foram

realizados utilizando-se esta técnica, dentre eles pode-se citar os de Teixeira et al., (2012). Estes autores realizaram a caracterização mineralógica de materiais estéril provenientes de uma mina de cromita (Município de Andorinha – BA). Neste estudo, os autores observaram que os resultados encontrados pela MEV/EDS foram semelhantes aos obtidos por difratometria de raios-X e que estes resultados também estão de acordo com a caracterização química do material. Já Amaral (2013) utilizou a técnica para a caracterização de materiais biológicos. Este autor estudou espécies de plantas nativas de uma área de mineração de zinco e conseguiu detectar o acúmulo de elementos-traço em estruturas celulares da parte aérea e da raiz.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Montagem do experimento

Este trabalho foi conduzido utilizando-se quatro solos<sup>4</sup>, cada solo como um experimento independente, em delineamento experimental inteiramente casualizado em esquema fatorial ( $6 \times 4$ ), com seis amenizantes, quatro doses de cada amenizante com três repetições e um tratamento controle (solo que não recebeu amenizante) para cada solo, totalizando 300 parcelas experimentais.

O teste foi conduzido em casa de vegetação, em vasos confeccionados a partir de garrafas de politereftalato de etileno (PET) com capacidade de 2 L, as quais foram cortadas ao meio, com a parte superior invertida e encaixada na parte inferior. Em cada vaso foi adicionado 1 kg de solo oriundo da Cava 3A ou áreas adjacentes.

A Cava 3A localiza-se, aproximadamente a 9 km a nordeste da cidade de Vazante, sob a coordenada central UTM 307.450 e 8.015.029, fuso 23, zona K. Pode ser acessada através da rodovia LMG-706, a qual interliga o referido município à BR-040 (SUPRAMNOR, 2010, 2012). Os solos utilizados foram identificados como:

- a) **Solo 1** – Neossolo Litólico – UTM 307.020 e 8.016.351, fuso 23, zona K – coletado em uma área sob vegetação nativa adjacente a Cava 3A;
- b) **Solo 7** – Tecnoossolo – UTM 307.616 e 8.017.281, fuso 23, zona K – coletado dentro da Cava 3A, em sua parte inferior próximo à antiga planta de beneficiamento de minérios;

---

<sup>4</sup> Neste trabalho o termo solo foi usado para designar tanto solo quanto sedimentos.

- c) **Solo 17** – Latossolo Vermelho-Amarelo – UTM 307.193 e 8.016.792, fuso 23, zona K – coletado no interior da Cava 3A em um talude vermelho.
- d) **Solo 18** – Tecossolo - UTM 307.995 e 8.017.628, fuso 23, zona K – coletado em uma área adjacente à Cava 3A, próximo à antiga planta de beneficiamento de minérios.

A Figura 1 ilustra as locais de coleta dos solos utilizados.



Figura 1 Pontos de coleta dos solos na Cava 3A e áreas adjacentes

Os materiais de solo foram coletados em 2012, na camada de 0-20 cm, secos à sombra e passados em peneiras de 4 mm de diâmetro, previamente ao uso nos experimentos. Na Tabela 2, encontra-se a caracterização física e química dos solos utilizados.

Tabela 2 Atributos físicos e químicos dos solos utilizados neste estudo

| Solo | MO   | Argila | Silte | Areia | pH   | P                         | K                              | Ca                                     | Mg    |
|------|--|--------|-------|-------|------|---------------------------|--------------------------------|--|-------|
|      | ----- g kg <sup>-1</sup> -----                 |        |       |       |      | -- mg dm <sup>-3</sup> -- |                                | - cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> - |       |
| 1    | 44   | 255    | 440   | 305   | 5,6  | 10                        | 226,2                          | 10,4                                   | 4,4   |
| 7    | 10   | 145    | 430   | 425   | 7,4  | 44,1                      | 28,1                           | 2,6                                    | 1,7   |
| 17   | 0  | 560    | 295   | 145   | 5,9  | 3,5                       | 14,8                           | 0,9                                    | 0,7   |
| 18   | 0  | 105    | 315   | 580   | 7,3  | 5,3                       | 36,7                           | 2,6                                    | 1,2   |
|      | Al   | H + Al | t     | T     | V    | P-rem                     | Zn                             | Cd                                     | Pb    |
|      | ----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----- |        |       |       | %    |                           | ----- mg L <sup>-3</sup> ----- |  |       |
|      |  |        |       |       |      |                           | (total)                        |  |       |
| 1    | 0  | 6,3    | 15,4  | 21,7  | 71,0 | 27,3                      | 1.396                          | 4,4                                    | 193   |
| 7    | 0  | 0,9    | 4,4   | 5,2   | 83,7 | 23,6                      | 26.003                         | 102                                    | 5.887 |
| 17   | 0,4  | 2,2    | 2,0   | 3,8   | 42,7 | 5,9                       | 530                            | 1,6                                    | 1.253 |
| 18   | 0  | 0,8    | 3,8   | 4,6   | 82,5 | 6,4                       | 103.792                        | 161                                    | 2.893 |

Para os testes propostos foram usados os seguintes amenizantes: biocomposto, calcário, hidrolisado de couro (H. Couro), lodo de esgoto (Lodo), pó de carvão (P. Carvão) e resíduo de carvão (R. Carvão). As doses dos amenizantes avaliados foram determinadas seguindo-se critérios diferenciados para cada material.

Para o biocomposto e lodo de esgoto, as doses foram: 1,25; 2,5; 5 e 10 g vaso<sup>-1</sup>. Essas quantidades foram determinadas com base no teor de N total (biocomposto: 31,5 g kg<sup>-1</sup> e lodo de esgoto: 35,8 g kg<sup>-1</sup>) de forma que a maior dose fornecesse aproximadamente 200 kg de N ha<sup>-1</sup> (100 mg de N dm<sup>-3</sup>). Esse valor representa a demanda de N das gramíneas (MALAVOLTA, 1976; MALAVOLTA, 1980). Para a definição da quantidade, foi considerada uma taxa de mineralização de 31% conforme proposto por Boeira, Ligo e Dynia (2002). As doses propostas para o hidrolisado de couro foram as seguintes: 0,15; 0,3; 0,63 e 1,25 g vaso<sup>-1</sup>, determinadas seguindo o mesmo critério anteriormente mencionado.

As doses para pó e resíduo de carvão foram: 2,5; 7,5; 15 e 30 g vaso<sup>-1</sup>. Já para o calcário, as doses usadas foram: 0,5; 1; 2 e 4 g vaso<sup>-1</sup> e tiveram como referência o trabalho em área contaminada realizado por Nogueirol (2008).

Os amenizantes foram homogeneizados aos solos e incubados em sacos plásticos por um período de 60 dias, mantendo-se o solo com teor de umidade entre 50 a 60% da capacidade de campo.

Antes de proceder à sementeira, coletou-se em cada unidade experimental 10 cm<sup>3</sup> de solo para determinação dos teores fitodisponíveis de Zn, Cu, Pb e Cd em extrato DTPA por espectroscopia de absorção atômica (em forno de grafite – GFAA ou de chama – FLAA). Foi determinado também o pH em água (1:2,5).

Após a incubação, procedeu-se a sementeira utilizando-se, em cada unidade experimental, 15 sementes de *A. gayanus* coletadas no interior e áreas do entorno da Cava 3A. Os vasos foram mantidos com umidade entre 50 a 60% da capacidade de campo durante a avaliação da germinação e desenvolvimento das plantas.

Realizou-se contagem diária das sementes protundidas durante 21 dias após a germinação de 50% das sementes do grupo controle (cultivadas em Plantmax) (OECD, 2006). Com os dados obtidos, calculou-se o índice de velocidade de germinação (IVG, número de plantas pelo número de dias após a sementeira) e a germinabilidade (G%), segundo Maguire (1962):

$$IVG = \frac{G_1}{N_1} + \frac{G_2}{N_2} + \dots + \frac{G_n}{N_n}$$

em que,

IVG = Índice de velocidade de germinação;

G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>n</sub> = Número de plântulas germinadas da primeira a última contagem;

$N_1, N_2, N_n$  = Número de dias após semeadura (DAS)

$$G(\%) = \left( \frac{\text{Número de sementes germinadas}}{\text{Número total de sementes}} \right) \times 100$$

Para essas avaliações, padronizou-se como germinadas, as sementes que emitiram no mínimo 2 mm de radícula ou de coleóptilo, conforme adotado por Carmona, Martins e Fávero (1998).

Ao final da terceira semana, foi avaliada a altura (cm) da parte aérea (medida iniciando acima do colo até o ponto da gema apical). Finalizado o teste de germinação (21 dias após a germinação de 50% do controle), aplicou-se em cada vaso, as seguintes quantidades dos nutrientes: N = 100 mg, P = 100 mg, K = 50 mg, Ca = 37 mg, Mg = 15 mg, S = 25 mg, B = 0,25 mg, Cu = 0,75 mg, Fe = 2,5 mg, Mn = 5 mg e Mo = 0,1 mg. Após 30 dias, realizou-se a contagem das plantas e calculou-se a sobrevivência (S,%):

$$S(\%) = \left( \frac{\text{N}^\circ \text{ de plantas 21 dias após a germinação de 50\% do controle}}{\text{N}^\circ \text{ de plantas 50 dias após a germinação de 50\% do controle}} \right) \times 100$$

### 3.2 Processos de obtenção dos amenizantes e sementes

Os amenizantes utilizados neste trabalho são resíduos e subprodutos ligados às atividades desenvolvidas pela Votorantim Metais Zinco S/A, sendo encontrados próximo ao local da cava, ou foram selecionados por contribuir com a redução da “pegada de carbono”.

O lodo de esgoto foi coletado na estação de tratamento de efluentes da Cidade de Vazante. Esta estação é operada pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA). O tratamento nesta estação baseia-se em três processos, tratamento preliminar, primário e secundário. Após o tratamento

secundário, o efluente tratado é lançado em um corpo receptor e os resíduos provenientes do tratamento são levados periodicamente para leitos de secagem. Após seco, esses resíduos são encaminhados para disposição no aterro da cidade de Vazante. Estima-se que mensalmente sejam produzidos 6 m<sup>3</sup> de lodo de esgoto seco.

O calcário foi obtido na Votorantim Metais Zinco S/A - Unidade Morro Agudo. Esta unidade localiza-se no município de Paracatu - MG e tem como atividade principal a produção de concentrados de chumbo e zinco. Os minerais galena e esfalerita são extraídos em lavra subterrânea, previamente fragmentados e içados à superfície, passam por uma série de britadores e moinhos. Após moagem, a polpa de minério segue para a flotação de Pb e, posteriormente, flotação de Zn. Nestes dois processos são produzidos os concentrados de Pb e Zn. O subproduto que sai do esgotamento da flotação de Zn é o calcário agrícola, o qual é encaminhado às barragens para secagem e posterior venda. Este pó calcário produzido é bastante fino, uma vez que mais de 80% do material que sai da moagem apresenta partículas passantes em uma malha de 325 mesh (0,044 mm).

O biocomposto foi obtido na Votorantim Metais Zinco S/A - Unidade Morro Agudo. Esta unidade realiza a compostagem dos resíduos de seu refeitório, produzindo o biocomposto, gerado basicamente por resíduos de alimentos, palhas e serragens de madeira.

Os dois carvões foram coletados na Votorantim Siderurgia – Unidade Florestal. As fazendas Riacho e Bom Sucesso localizadas, respectivamente, nos Municípios de Vazante e Paracatu, pertencem à Votorantim Siderurgia. São usadas para produção de madeira destinada à produção de carvão na UPC – Unidade de Produção de Carvão localizada na Fazenda Bom Sucesso. Ao final da linha de produção, o carvão que sai do forno é estocado em pátios e antes de ser expedido, passa por um peneiramento. Os fornos que foram esvaziados



passam por limpeza antes de serem novamente reabastecidos com madeira para dar seguimento à produção. Tanto o processo de peneiramento do carvão como a limpeza dos fornos geram resíduos de carvão, que são estocados separadamente em pilhas e posteriormente vendidos. O resíduo gerado no peneiramento foi denominado neste estudo como pó de carvão (P. Carvão) e o resíduo da limpeza dos fornos denominado de resíduo de carvão (R. Carvão).

O hidrolisado de couro foi cedido pela Ilsa Brasil Indústria de Fertilizantes e, portanto, não se enquadra na lista de subprodutos gerados pela Votorantim com potencial para uso como amenizante de solo contaminado. Este material foi selecionado a fim de se verificar seu potencial como amenizante.

As sementes de *A. gayanus* foram coletadas no interior da Cava 3A em diferentes posições. Após a coleta, retirou-se manualmente a panícula das sementes e selecionou-se somente as sementes com características visuais semelhantes (cor, forma e tamanho), as quais foram utilizadas nos testes. A ocorrência natural desta gramínea no interior da Cava 3A viabiliza seu uso em programas de recuperação de áreas degradadas. Desta forma, por já ser uma planta adaptada às condições locais, espera-se que, com a aplicação dos amenizantes, ela possa se propagar com maior rapidez e intensidade e, assim, melhorar as condições para a recuperação desta cava.

### **3.3 Caracterização química dos amenizantes**

Os amenizantes foram caracterizados quimicamente, sendo submetidos às seguintes análises:

- a) Análise elementar, após digestão ácida em forno micro-ondas, conforme o método USEPA 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998). Os extratos foram analisados por espectroscopia de absorção atômica (EAA) com atomização por forno de grafite ou chama dependendo das concentrações dos elementos presentes;
- b) Análises referentes à caracterização do produto como corretivo ou fertilizante, como os teores de óxidos de cálcio e magnésio conforme metodologia descrita no “Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos” contida em anexo a Instrução Normativa SDA nº 28 de 27 de julho de 2007;
- c) O teor de N total, determinado por meio do método de Kjeldahl (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997); e,
- d) O teor de C total, através de combustão seca em analisador marca Elementar, modelo Vario TOC.

Os amenizantes foram também caracterizados morfológicamente e quimicamente por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia dispersiva de raios-X (MEV/EDS) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da Universidade Federal de Lavras. Para a MEV/EDS, as amostras foram secas em estufa a 70 °C até peso constante, passadas em peneira de 50 mesh e aderidas aos *stubs* por meio de fita de carbono dupla-face. Posteriormente as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP com sistema de microanálise de raios-X da Bruker com detector de silício, limite de detecção 0,1% e tempo de análise de 90 segundos. Após análises da constituição química,

as amostras foram metalizadas com carbono em evaporador de carbono CED 020 Baltec e, posteriormente, com ouro em evaporador SCD 050 da Balzers com tempo de metalização de 190 segundos. As amostras foram observadas e micrografadas utilizando microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP operado em voltagem de 20 kV e utilizando detector de eletros secundários.

### **3.4 Análise estatística**

A fim de se comparar a capacidade dos amenizantes em alterar os atributos químicos do solo e de proporcionar melhor desenvolvimento de plantas, aplicou-se o Teste Tukey (5% de probabilidade). Esta análise comparou somente a média geral de cada amenizantes (média de todas as doses) dentro de um solo, considerando cada solo como um experimento independente. Para verificar o efeito de dose realizou-se análise de regressão para cada amenizante (vide em anexo).

De forma a facilitar a visualização dos resultados obtidos das variáveis analisadas, foram plotados, para cada solo de modo independente, gráficos contendo o ponto médio para cada uma das doses com suas respectivas barras de erro em cada um dos amenizantes. Nesses gráficos, têm-se como referência os dados do controle, representados por meio de uma linha cheia (média do controle) e duas linhas pontilhadas (erro padrão).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Parte I - Caracterização dos amenizantes

A caracterização dos amenizantes foi realizada considerando os aspectos morfológicos, baseando-se em imagens obtidas por MEV e aspectos químicos, através de MEV/EDS, em conjunto com dados de análises elementares. Os dados são mostrados nas Tabelas 3 e 4, sendo as imagens e seus respectivos espectros mostrados separadamente para cada um dos amenizantes nas Figuras 2 a 7.

Tabela 3 Composição elementar qualitativa e semiquantitativa dos amenizantes determinada por MEV/EDS

| Elemento      | B     | C     | HC    | L     | PC    | RC    |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ----- % ----- |       |       |       |       |       |       |
| C             | 44,75 | -     | 43,11 | 40,54 | 62,39 | 67,49 |
| N             | 4,28  | -     | 18,00 | 5,14  | <0,1  | <0,1  |
| Ca            | 4,83  | 18,88 | 0,15  | 2,09  | 2,56  | 1,64  |
| Mg            | 0,52  | 9,16  | 0,12  | 0,71  | 0,52  | 0,24  |
| K             | 1,57  | 0,15  | <0,1  | 0,71  | 0,94  | 0,53  |
| P             | 0,86  | <0,1  | <0,1  | 0,58  | 0,12  | <0,1  |
| S             | 0,38  | 0,39  | 0,68  | 0,94  | <0,1  | <0,1  |
| Fe            | 0,48  | 2,46  | <0,1  | 3,44  | 0,92  | 0,73  |
| Mn            | <0,1  | 0,33  | <0,1  | <0,1  | <0,1  | <0,1  |
| Zn            | <0,1  | 0,32  | <0,1  | 0,27  | <0,1  | <0,1  |
| Cl            | 1,49  | <0,1  | 0,58  | <0,1  | <0,1  | <0,1  |
| Si            | 0,49  | 1,00  | <0,1  | 4,22  | 2,05  | 2,16  |
| Cr            | <0,1  | <0,1  | 0,89  | <0,1  | <0,1  | <0,1  |
| Ti            | <0,1  | <0,1  | <0,1  | 0,34  | <0,1  | <0,1  |
| Na            | 1,31  | 0,22  | 1,12  | 0,27  | <0,1  | <0,1  |
| Al            | 0,38  | 0,20  | 0,13  | 4,04  | 1,61  | 0,74  |

B – biocomposto; C – calcário; HC – hidrolisado de couro; L – lodo de esgoto; PC – pó de carvão e RC – resíduo de carvão.

Tabela 4 Caracterização química dos amenizantes por espectroscopia de absorção atômica

|     | B                               | C        | HC    | L        | PC    | RC    |
|-----|---------------------------------|----------|-------|----------|-------|-------|
|     | ----- % -----                   |          |       |          |       |       |
| C*  | 33                              | -        | 40    | 27,9     | 47,9  | 51,9  |
|     | ----- g kg <sup>-1</sup> -----  |          |       |          |       |       |
| N** | 31                              | -        | 120,5 | 35,9     | 2,8   | 2,8   |
| Ca  | 43,4                            | 189,6    | 1,8   | 9,5      | 29,7  | 20,2  |
| Mg  | 6,1                             | 68,2     | 0,6   | 5,3      | 5,3   | 2,4   |
| K   | 13,7                            | 0,7      | 0,9   | 2        | 11,9  | 5,6   |
| Fe  | 4,58                            | 27,91    | 0,72  | 18,38    | 14,16 | 11,3  |
|     | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |          |       |          |       |       |
| Cu  | 5,2                             | 2,3      | 0,4   | 127,4    | 16,7  | 2,3   |
| Zn  | 296,5                           | 3.641,30 | 14,1  | 3.082,50 | 16,7  | 37,1  |
| Mn  | 488,5                           | 3.887,40 | 21,1  | 149,3    | 769,2 | 1.477 |
| Ni  | 0,4                             | 5,9      | 0,3   | 20,5     | 1,2   | 0,9   |
| Cd  | 0,12                            | 19,5     | 0,01  | 10,9     | 0,01  | 0,06  |
| Pb  | 155,4                           | 1.328,20 | 0,46  | 159      | 0,71  | 1,56  |
| Cr  | 1.706,80                        | -        | 8.293 | 36       | 256   | 252   |

B – biocomposto; C – calcário; HC – hidrolisado de couro; L – lodo de esgoto; PC – pó de carvão e RC – resíduo de carvão.

\* Determinado através de combustão seca em analisador marca Elementar, modelo Vario TOC.

\*\* Determinado pelo método Kjeldahl.

Comparando-se os resultados obtidos entre as caracterizações químicas realizadas, percebe-se que os resultados são coerentes com os limites de detecção da MEV/EDS (0,1% ou 1.000 mg kg<sup>-1</sup>). Em geral, os elementos que foram detectados por MEV/EDS apresentaram teores superiores a 1.000 mg kg<sup>-1</sup> quando determinados por EAA. Ao realizar análise de correlação Pearson entre as metodologias utilizadas (apenas para os teores acima do limite de quantificação do MEV/EDS), verificou-se alta correção ( $\rho = 0,97$ ;  $P < 0,01$ ), indicando que, apesar do baixo limite de quantificação (quando comparado com

EAA) a MEV/EDS é uma boa metodologia para o conhecimento dos principais constituintes químicos.

#### **4.1.1 Biocomposto**

Por meio das imagens obtidas por MEV (Figura 2), é possível verificar que se trata de um material sem forma definida, composto por grumos de matéria orgânica parcialmente decomposta associada a fibras vegetais. Nele não é possível distinguir os diversos materiais que foram utilizados na compostagem. Os fragmentos apresentam tamanhos variados e formas irregulares com bordas abauladas.

Quanto à composição química, observa-se, pela caracterização baseada em MEV/EDS, um considerável conteúdo de Ca e K, além de P, Mg, Si, Fe e S, também comuns a constituintes orgânicos. Chama a atenção a quantidade não desprezível de Na (1,3%) e Cl (1,4%) possivelmente decorrente da utilização de NaCl no preparo das refeições. Estes elementos, devido à mineralização da matéria orgânica para a produção do biocomposto, deve ter se concentrado. Observa-se também presença de Al (0,3%), que além de estar presente no material de origem (alimentos) pode ter sido adicionado a estes no processo de preparação pela utilização de utensílios de alumínio ou adicionados através da água de cozimento.

Quanto à quantificação realizada por EAA, após a digestão em forno de micro-ondas, é possível perceber que este possui quantidades significativas de Zn e Pb. Estes dois elementos podem ter sido adicionados via deposição atmosférica de material particulado oriundo do processo de extração e beneficiamento de minério de Zn e Pb que é realizado na unidade em que foi produzido o biocomposto. Esta possível origem também se aplica ao Cd, uma vez que este pode ocorrer associado aos minérios de Zn e, conseqüentemente, ter sido depositado em conjunto. Quanto aos demais elementos, seus teores estão

intrinsecamente associados à constituição dos materiais utilizados, às condições ambientais envolvidas, à temperatura da pilha de compostagem e ao processo de lixiviação. Desta forma, as condições envolvidas na produção deste lote de material foram responsáveis pelas suas características, podendo estas ser distintas dos demais lotes.

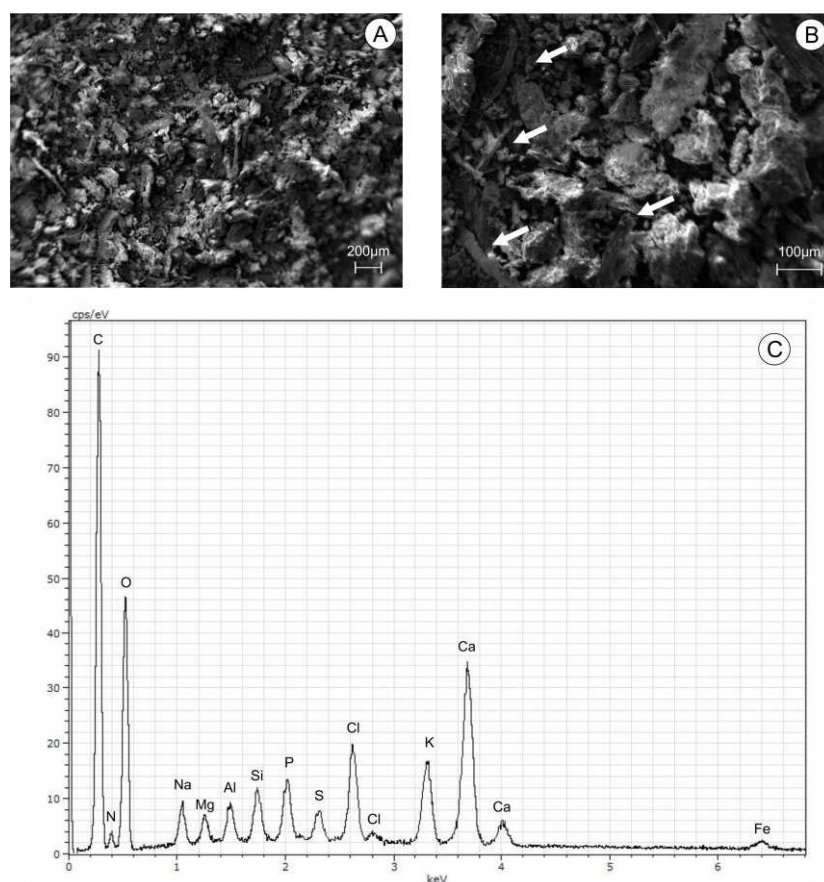


Figura 2 Eletromicrografias de varredura de amostras de biocomposto (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do biocomposto - EDS (C)

Nota: As setas indicam fragmentos fibrosos oriundos da serragem utilizada na compostagem.

#### 4.1.2 Calcário

Para este amenizante, poucas informações foram obtidas através das imagens de MEV (Figura 3). Elas evidenciam um material bastante fino e homogêneo, não sendo possível diferenciar as partículas presentes. Os materiais granulares nas imagens, por apresentarem formas arredondadas com bordas suaves e superfície aparentemente áspera, são provavelmente aglomerados de partículas de tamanhos diminutos que se agruparam por atração eletrostática.

Em sua caracterização química realizada por MEV/EDS destacam-se os elevados teores de Ca (18,8%) e Mg (9,1%) e quantidades não desprezíveis de Si (1%), Fe (2,4%) e S (0,39%). Apresenta também em sua composição, Mn e Zn. A composição química baseada em EAA, também mostra teor considerável de Ca (189,6 g kg<sup>-1</sup>), Mg (68,2 g kg<sup>-1</sup>), Fe (27,9 g kg<sup>-1</sup>), Mn (3,8 g kg<sup>-1</sup>) e Zn (3,6 g kg<sup>-1</sup>) além destes elementos, revelou a presença de Pb (1.328,2 mg kg<sup>-1</sup>) e Cd (19,5 mg kg<sup>-1</sup>). Observa-se também pelos resultados de EAA pequena quantidade de Ni, Cu e K.

Quanto a estas características, os teores elevados de Pb, Cd e Zn eram esperados, pois este pó calcário é um subproduto da concentração de minérios de Pb e Zn, não apresentando o processo de recuperação desses metais 100% de eficiência. Já com relação aos demais elementos, estes podem ter origem das impurezas derivadas dos minerais presentes na rocha ou serem remanescentes de reagentes utilizados nas operações de flotação de Pb e Zn.



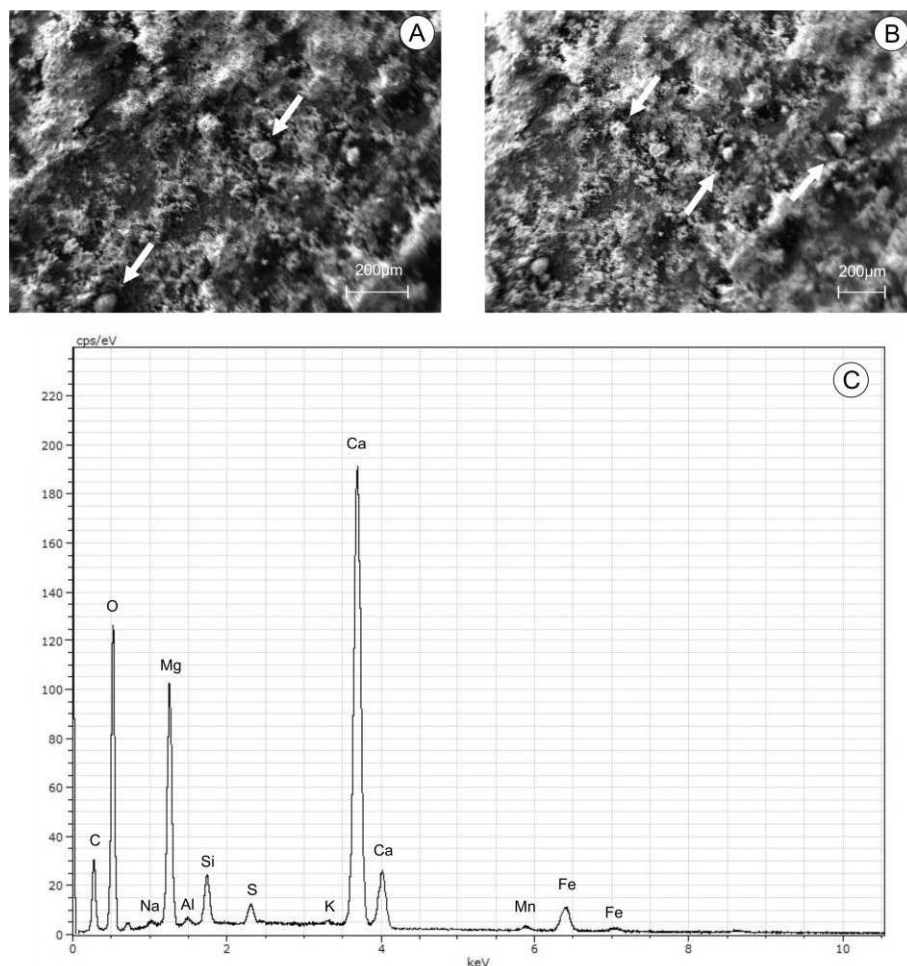


Figura 3 Eletromicrografias de varredura de amostras de calcário (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do calcário – EDS (C)

Nota: As setas indicam materiais granulares, prováveis aglomerações de partículas muito finas.

#### 4.1.3 Pó e resíduo de carvão

Observa-se pela MEV, que tanto o pó (Figura 4) quanto o resíduo de carvão (Figura 5) apresentam predomínio de fragmentos alongados com bordas pouco suaves, possivelmente remanescentes estruturais das fibras da madeira.

Constata-se também a presença de poros contínuos individuais e múltiplos, oriundos da estrutura anatômica dos vasos condutores, xilema e floema.

Quanto ao tamanho, os fragmentos do pó de carvão são maiores e menos pulverulentos que os do resíduo de carvão, sendo isso, provavelmente devido à sua origem e composição. As partículas mais finas, oriundas da carbonização de fragmentos das cascas ou dos constituintes iniciais, devem ter se desprendido e por gravidade se acumulado na base do forno juntamente com parte das cinzas. Já os fragmentos maiores, devem ter se desprendido pela ação mecânica das peneiras utilizadas para a segregação do pó de carvão. Observa-se também a presença de partículas minerais junto ao resíduo de carvão, as quais devem ter sido adicionadas devido à raspagem do fundo do forno para a sua limpeza.

Quanto à composição química baseada em MEV/EDS, o resíduo de carvão apresentou maior conteúdo de C e Si, quando comparado ao pó de carvão. Quanto aos teores de Ca, Mg, K, P, Fe e Al, estes foram menores no resíduo de carvão, isso, possivelmente, devido ao seu maior conteúdo de C e Si, o qual deve ter atuado como um diluente dos demais constituintes. O maior conteúdo de Si presente no resíduo de carvão, provavelmente, é oriundo do material terroso proveniente da raspagem do fundo do forno.

De acordo com a EAA, o pó de carvão apresenta maior conteúdo de Cu, Cr, Ni, Fe, Ca, Mg e K comparado ao resíduo de carvão, devido ao provável efeito de diluição, conforme já comentado. Os maiores teores Zn, Cd e Pb observados no resíduo de carvão podem estar associados aos materiais mais pesados que se depositaram no fundo do forno. Quanto ao N, ambos apresentam conteúdo semelhante.

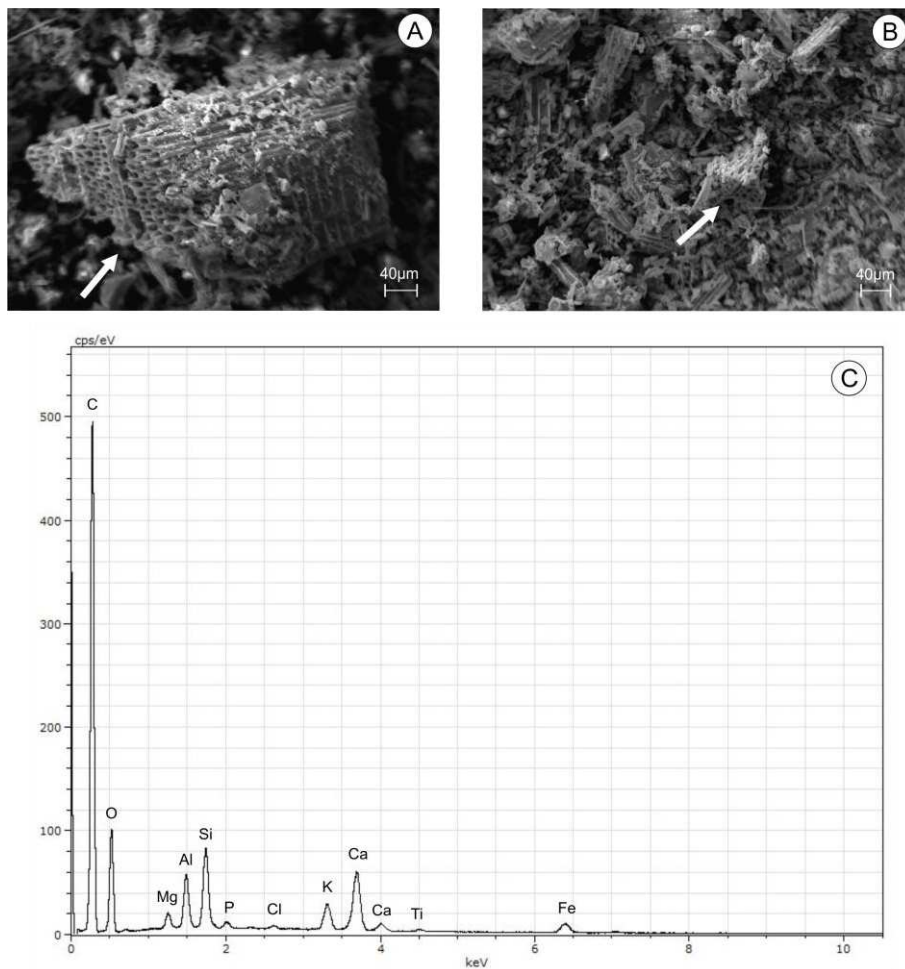


Figura 4 Eletromicrografias de varredura de amostras de pó de carvão (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do pó de carvão – EDS (C)

Nota: As setas indicam a presença de poros nos fragmentos de pó de carvão.

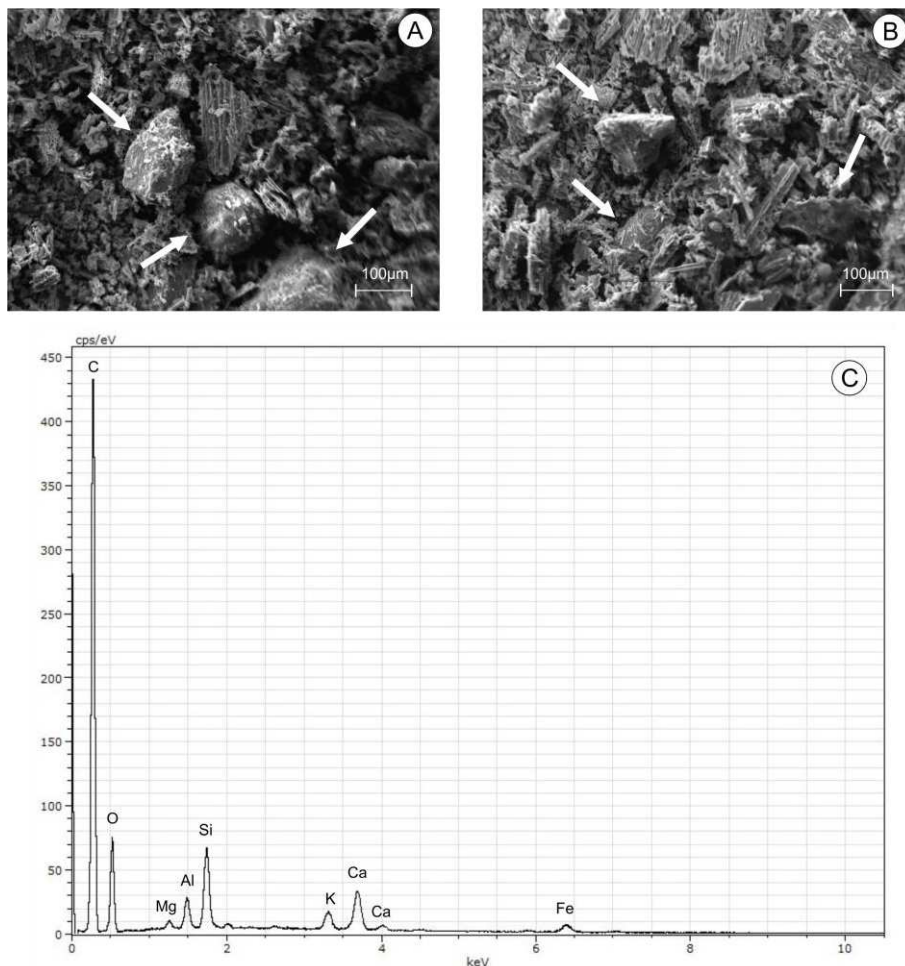


Figura 5 Eletromicrografias de varredura de amostras de resíduo de carvão (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do resíduo de carvão - EDS (C)

Nota: As setas indicam fragmentos minerais junto ao resíduo de carvão.

#### 4.1.4 Hidrolisado de couro

As imagens obtidas por MEV (Figura 6) mostram fragmentos granulares maciços de formato levemente arredondado com bordas suaves de tamanhos variados. A superfície dos grânulos é aparentemente enrugada e recoberta

uniformemente por um material com aspecto de sais cristalizados. Além destas estruturas grumosas, foi possível identificar fragmentos filamentosos curvados, possivelmente resquícios de pelo animal. Morfologicamente, este material possui características estruturais distintas do couro natural e do couro *wet-blue*, sendo que o primeiro apresenta-se como um contínuo de proteínas e o segundo, como um emaranhado de fibras individualizadas e orientadas (OLIVEIRA et al., 2008).

Quanto à composição química, a MEV/EDS identificou considerável conteúdo de Cr, Cl, Na, que são elementos comuns ao processo de preparação do couro (salga) e curtimento. Além destes, observou-se presença de Ca, S, F.

O Ca, além de constituinte essencial da matéria-prima, possivelmente também teve origem no processo chamado de ribeira do couro, o qual utiliza especialmente íons de Ca para realizar a separação das fibras e o colágeno (RIBEIRO, 2003). Na Figura 7, é possível observar a distribuição homogênea de Cr sobre as partículas de hidrolisado de couro.

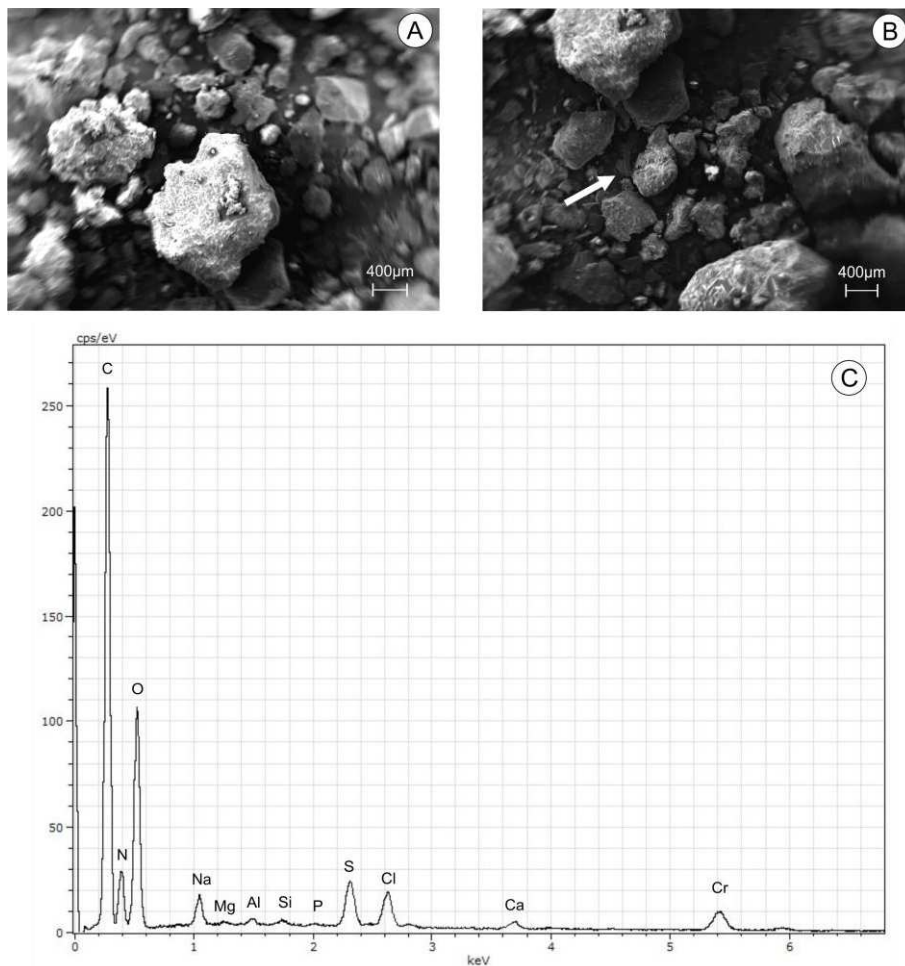


Figura 6 Eletromicrografias de varredura de amostras de hidrolisado de couro (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do hidrolisado de couro – EDS (C)

Nota: A seta indica a presença de fragmento de pelo animal.

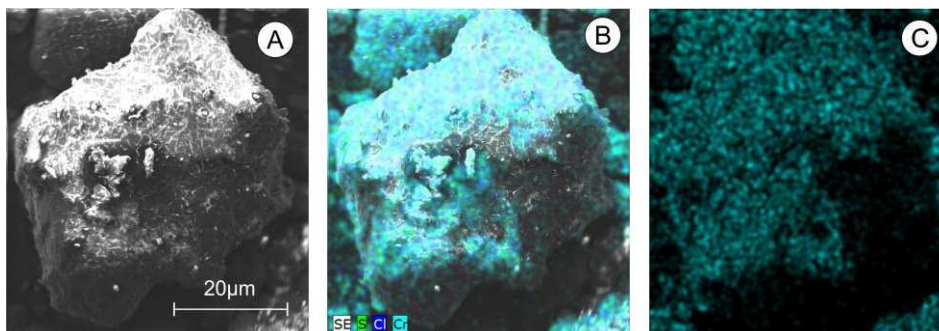


Figura 7 Eletromicrografias de varredura de amostras de hidrolisado de couro (A); Distribuição dos elementos S, Cl e Cr sobre a amostra de hidrolisado de couro (B)

Nota: Distribuição do elemento Cr sobre a superfície do hidrolisado de couro.

Martins (2009) avaliou a eficiência agronômica de hidrolisado de couro, caracterizando-o quimicamente. A Tabela 5 mostra a composição química do hidrolisado de couro e os resultados obtidos por Martins (2009). Nesta tabela é possível observar que o hidrolisado de couro utilizado neste estudo apresenta menor teor de Cu, Zn, Pb quando comparado com os resultados obtidos por MARTINS (2009) e que este amenizante apresenta considerável conteúdo de Cr ( $8,2 \text{ g kg}^{-1}$ ) e N ( $120,5 \text{ g kg}^{-1}$ ), Ca ( $1,8 \text{ g kg}^{-1}$ ) conforme relatado na literatura (RIBEIRO, 2003; MARTINS, 2009; CIAVATTA, 2012).

Tabela 5 Comparação entre a composição química do hidrolisado de couro

|    | Neste trabalho                  | Martins (2009)* |
|----|---------------------------------|-----------------|
|    | ----- % -----                   |                 |
| C  | 40                              | 43              |
|    | ----- g kg <sup>-1</sup> -----  |                 |
| N  | 120,5                           | 99              |
| Ca | 1,8                             | 2,9             |
| Mg | 0,6                             | 0,6             |
| K  | 0,9                             | 0,2             |
| Fe | 0,72                            | 1,2             |
|    | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |                 |
| Cu | 0,4                             | 20              |
| Zn | 14,1                            | 115             |
| Mn | 21,1                            | 8               |
| Ni | 0,3                             | -               |
| Cr | 8293                            | 21000           |
| Cd | 0,01                            | <0,2            |
| Pb | 0,46                            | 7               |

\* A caracterização foi realizada segundo a metodologia proposta por Tedesco et al. (1995).

#### 4.1.5 Lodo de esgoto

Observa-se pelas imagens obtidas por MEV (Figura 8), que se trata de um material composto por flocos e grânulos de tamanhos e formas irregulares. Nele, não é possível fazer distinção de nenhum dos componentes originais, tendo, portanto o aspecto de matéria orgânica decomposta. As imagens obtidas assemelham-se às de Correia et al. (2012), que também se apresentam compostas por flocos e grânulos individualizados e diferem parcialmente das de Pereira, Campos e Moterani (2009) e Silva et al. (2011), que revelam uma massa contínua e/ou flocos e grânulos agregados.



Quanto aos seus constituintes químicos, verifica-se pela análise do MEV/EDS o predomínio de Si (4,2%), Al (4%), Fe (3,4%), Ca (2%) e em menor proporção de S (0,9%), K (0,7%), Mg (0,7%), P (0,5%) e Zn (0,2%) (Tabela 4).

Dos elementos analisados, a concentração de Zn (3.082,2 mg kg<sup>-1</sup>, Tabela 5) foi superior à concentração máxima estabelecida pela resolução do CONAMA 375/2006 para uso na agricultura. Os demais elementos (Tabela 4) apresentam teores abaixo daqueles estabelecidos pela mesma resolução.

Comparando os dados obtidos por EAA (em extrato obtido por digestão com ácido nítrico) com os dados da literatura, observa-se que em geral os teores dos elementos foram semelhantes com os valores reportados por Simonete; Kiehl, (2002) - digestão nitro-perclórica; Boeira; Ligo; Dynia, (2002) - água régia e Bezerra et al. (2006) - digestão nitro-perclórica (Tabela 1), com exceção do Cu, Mn, Cr, e Ca que tiveram os teores abaixo e do Zn e Cd, que foram mais elevados.

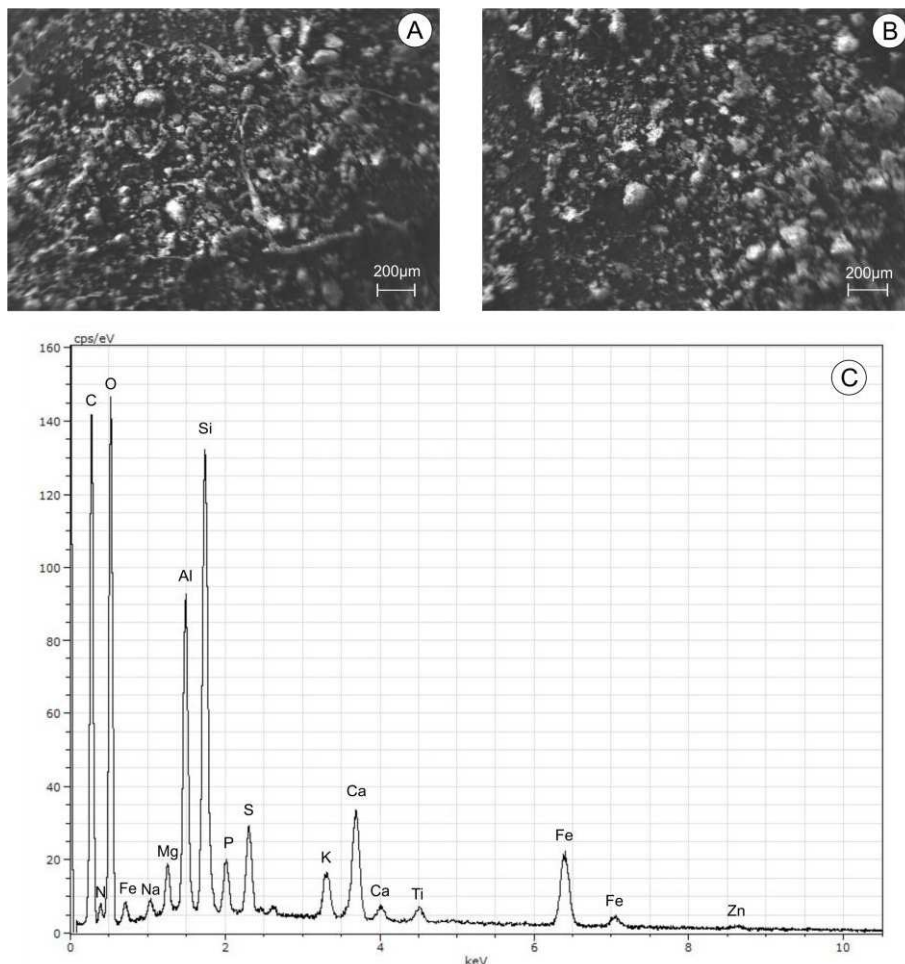


Figura 8 Eletromicrografias de varredura de amostras de lodo (A e B) e espectro de raios-X secundários característico do lodo – EDS (C)

#### 4.2 Parte II - Alterações nos solos decorrente da aplicação dos amenizantes

De forma a facilitar a visualização dos resultados obtidos das variáveis analisadas, os resultados serão discutidos isoladamente para cada solo. Ressalta-se que os gráficos plotados contêm o ponto médio para cada uma das doses e suas respectivas barras de erro padrão, isso, para cada um dos amenizantes.

Nesses gráficos, têm-se como referência os dados do controle (solo que não recebeu amenizante), representados por meio de uma linha cheia (média do controle) e duas linhas pontilhadas (erro padrão), sendo que em alguns casos estas linhas se sobrepueram.

#### **4.2.1 Solo 1**

##### **a) pH**

Houve diferença estatística entre os amenizantes e o efeito de dose para o calcário, pó e resíduo de carvão para a variável pH. Observa-se, a exceção do lodo, que todos amenizantes proporcionaram elevação do pH, sendo que este aumento foi mais pronunciado para o amenizante calcário, pó e resíduo de carvão. Observa-se também que a capacidade de elevação de pH pelo calcário comparou-se estatisticamente ao pó de carvão (Figura 9), fenômeno já esperado, uma vez que já é bem conhecido a capacidade de alcalinização do solo pela aplicação de carvão (STEINER et al., 2009).

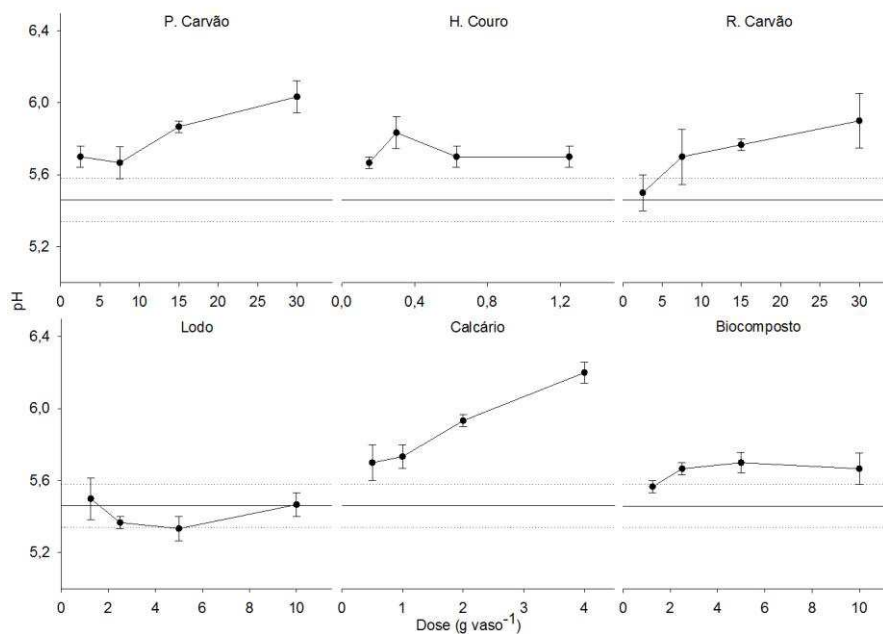


Figura 9 Efeito dos amenizantes sobre o pH do solo 1

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

A maior dose de calcário chama a atenção, pois proporcionou um aumento de 0,73 unidade de pH, elevando-o a uma faixa considerada alta, mas que ainda possibilita uma boa disponibilidade de nutrientes.

Observa-se também que o hidrolisado de couro e o biocomposto tiveram comportamentos semelhantes quanto à sua capacidade de elevar o pH, sendo que diferentemente do calcário, do pó e resíduo de carvão a elevação foi menos expressiva. De certo modo, esperava-se que a utilização de hidrolisado de couro e biocomposto reduzisse o pH em virtude dos ácidos orgânicos e CO<sub>2</sub> produzidos na mineralização da material orgânica, o que foi observado para o lodo, que mesmo não diferindo estatisticamente do controle, resultou em uma leve tendência de abaixamento de pH.

Este comportamento foi verificado por Boeira et al. (2002) e Boeira e Souza (2007), que observaram a redução do pH do solo com a aplicação de lodo de esgoto. Segundo estes autores, a acidificação pode estar relacionada ao processo de nitrificação devido à existência de interação entre o pH e o conteúdo de N-mineral. Esta evidência justifica, portanto, o comportamento do lodo, biocomposto, e do hidrolisado de couro, tendo como base o seu conteúdo de N, visto que as doses destes amenizantes foram calculadas de forma a fornecerem quantidades semelhantes de N.

#### **b) Cobre**

Para o Cu, observou-se diferença significativa entre os amenizantes, o que fez separá-los em dois grupos: biocomposto, resíduo de carvão, calcário e hidrolisado de couro com as menores médias observadas e pó de carvão e lodo com as maiores. Apenas observou-se efeito de dose para biocomposto, calcário e hidrolisado de couro.

Observa-se pela Figura 10 que todos os amenizantes, em pelo menos uma dose, proporcionaram elevação nos teores de Cu. Analisando o conteúdo deste elemento nos amenizantes (Tabela 4), verifica-se que o lodo ( $127,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e o pó de carvão ( $16,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) são aqueles que apresentam em sua composição as maiores concentrações desse elemento. Entretanto, isso apenas justifica em partes os aumentos observados para lodo, em virtude da sua maior taxa de mineralização (21 - 32%) (BOEIRA; SOUZA, 2007; KIM; OWENS, 2010) somado ao seu efeito acidificante, pois as taxas de mineralização de carvão são baixas, com valores inferiores a 1% em três meses (LUO et al., 2011), além de sua capacidade de alcalinização do solo.

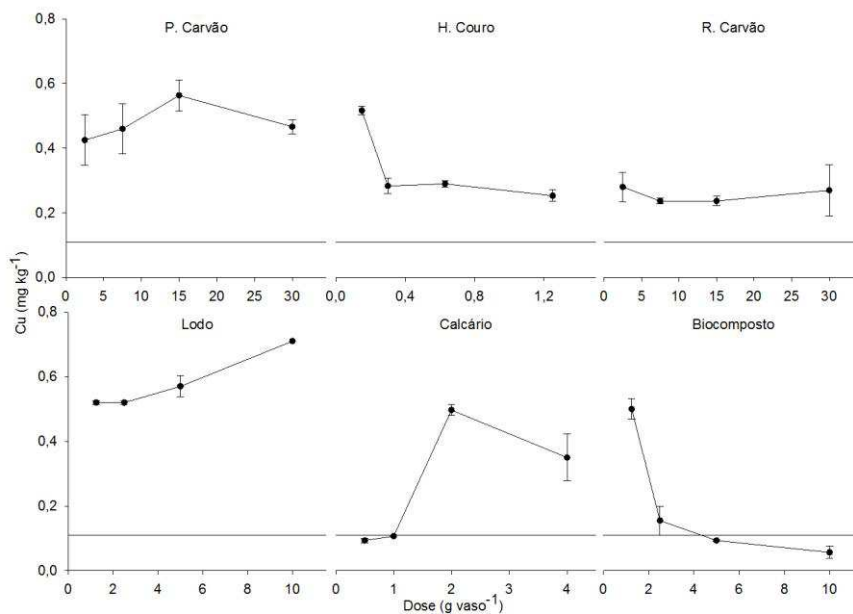


Figura 10 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cu do solo 1

Nota: A barra contínua representa a média do controle. As barras tracejadas que representam o erro padrão se sobrepuseram a barra contínua.

Para os amenizantes de matriz orgânica, um fenômeno que pode explicar este comportamento é o “*priming effect*” ao qual é atribuído a aceleração (efeito positivo) ou desaceleração (efeito negativo) da mineralização do carbono orgânico do solo após a adição de um substrato lábil (LUO et al., 2011). Assim, os aumentos observados podem ser atribuídos a um possível incremento na atividade microbológica devido ao fornecimento de nutrientes, condições de umidade e temperatura, favoráveis ao aumento da taxa de mineralização da matéria orgânica presente neste solo, liberando possivelmente os elementos adsorvidos à sua estrutura, dentre eles o Cu.

Estudos mostram que a aplicação de carvão em solo proporciona alterações na qualidade deste, aumentando a respiração basal e a eficiência

microbiana, o que pode ter favorecido a disponibilidade de Cu (STEINER et al., 2009). Entretanto, Fellet et al. (2011) sugerem que o carvão possivelmente não representa uma fonte de carbono para a biomassa microbiana do solo e que o aumento observado na lixiviação de Cu após tratar o solo contaminado de mina com biocarvão é possivelmente devido ao conteúdo de Cu deste material.

Outra hipótese para a elevação nos teores de Cu é correlacionada ao favorecimento da mineralização da matéria orgânica do solo (4,4% de matéria orgânica) e liberação de ácidos orgânicos para a solução decorrente da adição de amenizantes. Dada à elevada afinidade de Cu pelos ligantes orgânicos, este possivelmente pode estar associado a estes ácidos, tornando-se mais disponível. Essa hipótese é sustentada pelos trabalhos de Joris et al. (2012) que observaram correlação negativa entre os teores de Cu e carbono extraídos com água quente, indicando que o Cu pode se complexar com ácidos em solução e, conseqüentemente, reduzir a adsorção na fração sólida.

Quanto à redução observada para o biocomposto, ela pode ser atribuída ao efeito “*priming effect*” negativo. A interação deste amenizante com a matriz do solo possivelmente não favoreceu a mineralização da matéria orgânica e, conseqüentemente, aumentando a adsorção nesta fração. Ou, simplesmente, a redução nos teores observada com o aumento das doses do biocomposto é decorrente da maior afinidade do Cu pelos ligantes orgânicos presente neste amenizante.

### **c) Chumbo**

Houve diferença significativa entre os amenizantes quanto à capacidade de alterar o teor de Pb do solo, bem como o efeito de dose para hidrolisado de couro, calcário, pó e resíduo de carvão. Dentre eles, destaca-se o resíduo de carvão, o qual proporcionou a maior redução, seguido por calcário,

biocomposto, lodo e hidrolisado de couro, com valores semelhantes e, por fim, pó de carvão, que pouco influenciou os teores de Pb no solo.

O Pb possui alta afinidade com a matéria orgânica e tem a sua disponibilidade reduzida pelo aumento do pH (KABATA-PENDIAS, 2011). Em geral houve redução nos teores de Pb. Nos tratamentos com pó de carvão e hidrolisado de couro, observaram-se aumentos na disponibilidade de Pb nas doses iniciais e tendência de redução nas maiores doses (Figura 11).

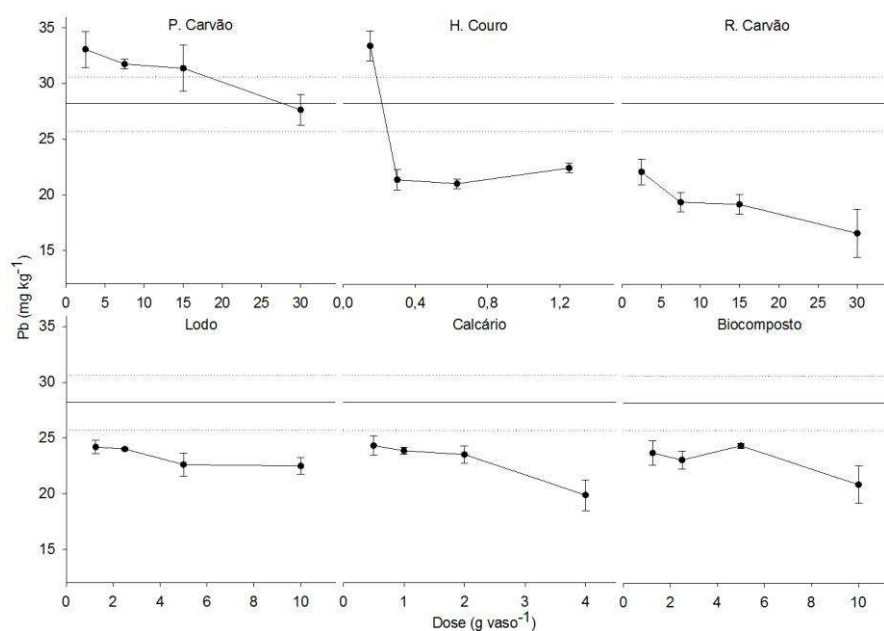


Figura 11 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Pb do solo 1

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Tendo como parâmetro o conteúdo de Pb dos amenizantes (Tabela 4) e o pH do meio, esperava-se que o lodo ( $Pb = 159 \text{ mg kg}^{-1}$ , não elevou o pH do solo) aumentasse a disponibilidade de Pb do solo. Entretanto, isso não foi



observado, sugerindo, desta forma, que a matéria orgânica fornecida pelos amenizantes tem forte influência sobre a disponibilidade deste elemento. Basta et al. (2005) confirmam esta hipótese mostrando que as características químicas do Pb possibilitam uma forte interação com a matriz orgânica, formando, em alguns casos, complexos de esfera interna.

Além de sua interação com a matéria orgânica, associa-se também a carbonatos, sendo a sua disponibilidade reduzida com a calagem. Além disso, a elevação do pH do solo favorece a precipitação de compostos de Pb e o estabelecimento de complexos mais estáveis com a matéria orgânica do solo (KABATA-PENDIAS, 2011), sendo esta a justificativa para a redução nos teores de Pb pela adição dos amenizantes. Cabe ressaltar que a deposição de material orgânico que produz compostos de baixo peso molecular pode aumentar a disponibilidade de Pb nos solos (JIN et al., 2005).

Quanto à diferença observada entre os amenizantes de matriz orgânica, possivelmente a redução foi condicionada tanto pela quantidade de matéria orgânica fornecida, quanto pelo seu efeito sobre o pH. Isso é facilmente observado quando se verifica o comportamento semelhante entre o lodo e o biocomposto, que foram aplicados nas mesmas dosagens e afetaram de maneira semelhante o pH do solo. Diferentemente do resíduo de carvão, que foi aplicado em uma dose aproximadamente três vezes maior, além de ter afetado de maneira mais marcante o pH do solo. Desta forma, a associação entre amenizantes de matriz orgânica com um aumento do pH é favorável, visto que a capacidade de adsorção de cátions pela matéria orgânica se eleva com o aumento do pH, devido à maior formação de grupos funcionais ionizados (BASTA; RYAN; CHANEY, 2005).

Apesar do pó e do resíduo de carvão terem sido aplicados nas mesmas doses e terem afetado o pH de maneira semelhante, o comportamento quanto à capacidade de alterar os teores de Pb foi distinto. Isso pode estar associado às

diferenças nas características químicas destes dois amenizantes, as quais devem ter influenciado o equilíbrio na fase sólida do solo. Dentre as características que diferem estes dois materiais, cita-se o conteúdo de Si e C que é maior no resíduo de carvão.

#### d) Cádmio e Zinco

Quanto aos efeitos da aplicação dos amenizantes sobre os teores de Cd e Zn, verifica-se que todos os amenizantes proporcionaram reduções nas concentrações desses elementos. Estatisticamente, para ambos, houve diferença entre amenizantes (Tabela 6) e efeito de dose, com exceção do lodo. Observou-se também comportamento semelhante entre as tendências destes dois elementos-traço.

Tabela 6 Média dos teores fitodisponíveis de Cd e Zn de todos os tratamentos no solo 1 após aplicação dos amenizantes

| Amenizante           | Cd                              | Zn        |
|----------------------|---------------------------------|-----------|
|                      | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |           |
| Biocomposto          | 2,53 bc                         | 316,02 ab |
| Calcário             | 2,73 ab                         | 340,56 a  |
| Pó de carvão         | 2,76 a                          | 323,32 ab |
| Resíduo de carvão    | 2,45 c                          | 306,97 b  |
| Hidrolisado de couro | 2,61 abc                        | 338,97 ab |
| Lodo                 | 2,68 ab                         | 343,32 a  |

As médias seguidas das mesmas letras não diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey.

Verifica-se que o lodo não apresentou efeito de dose sobre os teores de Cd e Zn (Figura 12 e 13). Entretanto, observou-se uma pequena redução nos teores destes elementos em comparação ao controle, relacionada possivelmente ao efeito da adição da matéria orgânica, dado que não houve modificações no pH. Tal resultado corrobora aos encontrados por Pierangeli et al. (2005), que não

observaram correlação entre o teor de matéria orgânica e adsorção de Cd nesta mesma faixa de pH.

O biocomposto, mesmo sendo aplicado em doses semelhantes ao lodo, propiciou maiores reduções nas concentrações de Zn e Cd, fato compreensível, já que este material proporcionou uma pequena elevação do pH, além de possuir menor conteúdo de Cd ( $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Zn ( $296,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) quando comparado com o lodo ( $\text{Cd} = 10,9 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $\text{Zn} = 3082,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Analisando as Figuras 12 e 13, percebe-se que, mesmo a média de pó de carvão tendo proporcionado as menores reduções para Cd, suas maiores doses proporcionaram reduções significativas, comparadas às oriundas do uso de resíduo de carvão e calcário. Tal fato pode ser explicado, possivelmente, pelo efeito da adição de grande volume de matéria orgânica, da elevação do pH e também do baixo conteúdo de Cd e Zn em sua matriz sólida.

Sabe-se que o pH influencia marcadamente a disponibilidade de Cd e Zn (MCBRIDE; SAUVE; HENDERSHOT, 1997; PIERANGELI et al., 2005; MELO et al., 2008). Assim, esperava-se que o uso de calcário proporcionasse maiores reduções desses elementos, visto que foi o amenizante que mais influenciou o pH. Possivelmente, as reduções não foram tão expressivas em virtude do seu conteúdo de Cd ( $19,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Zn ( $3641,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ), o que fica evidente ao verificar que os amenizantes hidrolisado de couro e biocomposto, que mesmo elevando de maneira pouco expressiva o pH, por apresentarem baixo conteúdo de Cd e Zn, proporcionaram reduções semelhantes. Desta forma, o amenizante ideal seria aquele que adicionasse matéria orgânica com baixo conteúdo destes elementos e que ainda elevasse o pH do solo.

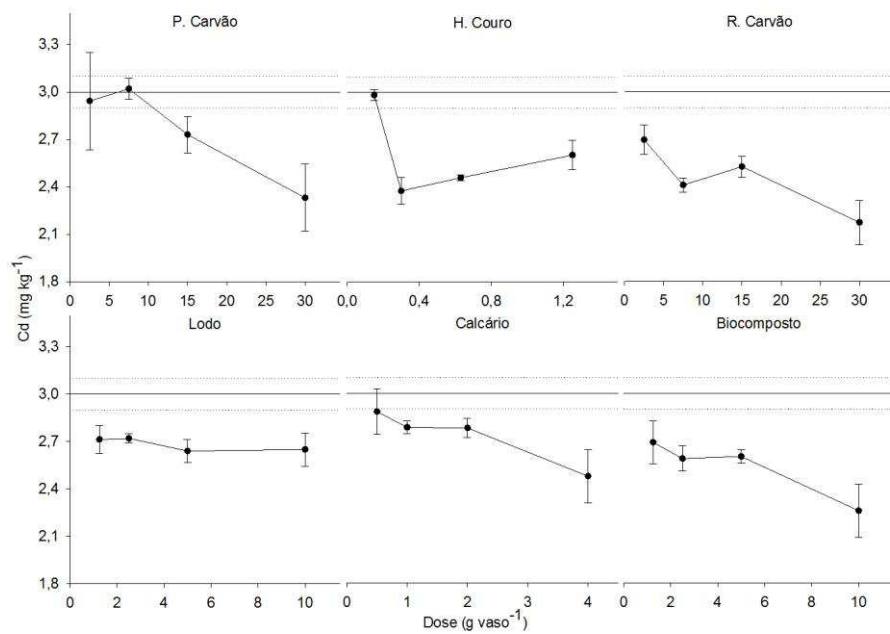


Figura 12 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cd do solo 1

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

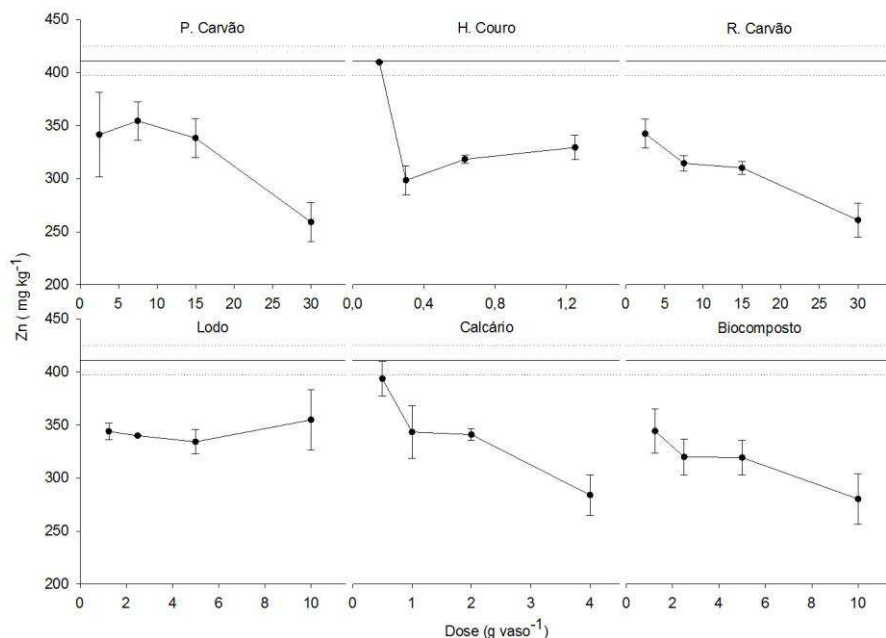


Figura 13 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Zn do solo 1

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Por fim, com base nas análises anteriores, verifica-se que para este solo, o amenizante resíduo de carvão proporcionou alterações favoráveis nos teores de Cd, Zn, Cu e Pb além de elevar o pH do solo a uma faixa agronomicamente considerada boa. Os resultados dão indícios de que esse material é um dos mais indicados para esta área. Entretanto, não deve ser descartada a possibilidade de utilização de biocomposto e pó de carvão, os quais devem ser preferidos em relação a calcário, devido ao conteúdo de elementos-traço.

#### 4.2.2 Solo 7

Este solo foi coletado na parte inferior da antiga cava de mineração de zinco, local que recebe sedimento dos taludes e bermas que compõem a cava, fazendo com que os teores dos elementos-traço sejam naturalmente elevados devido à contribuição do próprio material de origem. Este fato, somado ao reduzido teor de matéria orgânica (1%) e aos impedimentos físicos, como elevada pedregosidade, estresse hídrico e térmico, potencializam o efeito tóxico dos elementos-traço e dificulta o estabelecimento e desenvolvimento de plantas.

##### a) pH

Estatisticamente, houve diferença significativa entre amenizantes e efeito de dose para lodo, hidrolisado de couro, pó e resíduo de carvão para a variável pH. Com relação às médias, ocorreu a separação em três grupos, sendo as menores médias para o lodo e o hidrolisado de couro, seguidas por calcário e biocomposto e as maiores para resíduo e pó de carvão. Em relação ao controle, houve acidificação para o primeiro grupo, pouca influência do segundo grupo (grande parte das doses não diferiram do controle), e por fim, alcalinização no terceiro grupo (Figura 14).

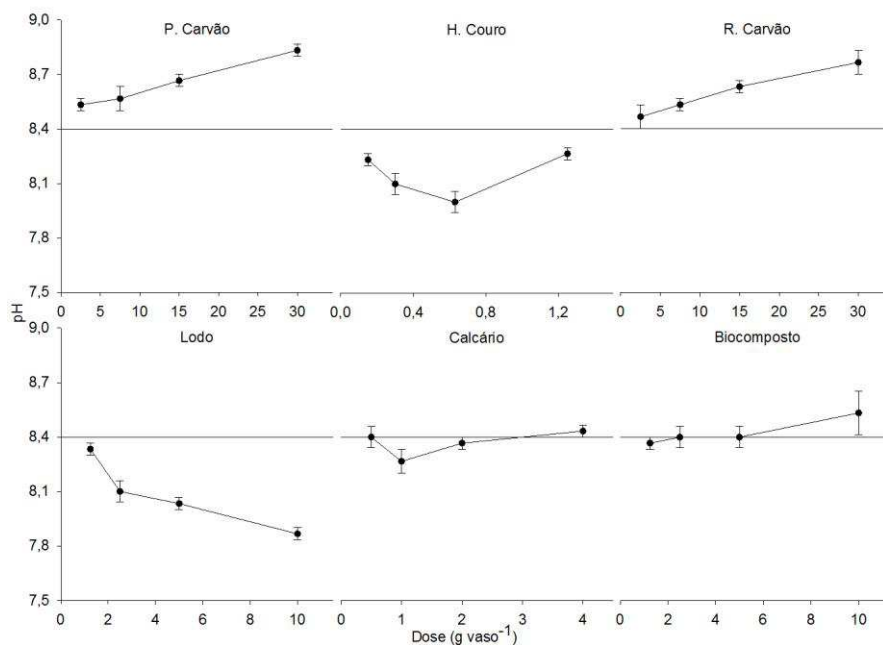


Figura 14 Efeito dos amenizantes sobre o pH do solo 7

Nota: A barra contínua representa a média do controle. As barras tracejadas que representam o erro padrão se sobrepuseram a barra contínua.

Os amenizantes pó e resíduo de carvão foram os que proporcionaram os maiores aumentos de pH, sendo a diferença entre o controle de 0,43 e 0,36 unidade de pH, respectivamente. As maiores doses elevaram o pH para próximo de 9, valor considerado muito alto (ALVAREZ et al., 1999), limitando a disponibilidade de nutrientes. Estes aumentos são bem inferiores ao máximo valor observado para o solo 1 (0,73), indicando que outros fatores condicionaram o efeito tampão, visto que esse solo apresenta um baixo teor de matéria orgânica.

Observa-se que os amenizantes fornecedores de matéria orgânica mais lábil, como lodo e hidrolisado de couro, tiveram comportamentos semelhantes quanto à sua capacidade de abaixar o pH. Martins (2009), ao analisar a eficiência agrônômica de hidrolisado de couro, verificou que a adição deste

produto não afeta significativamente o pH do solo, entretanto, observou uma tendência de redução com o aumento da dose. Já Bavaresco (2012), ao avaliar os efeitos da aplicação do hidrolisado de couro em Argissolo Vermelho Distrófico arênico, Argissolo Vermelho Distrófico típico e Gleissolo Háptico Ta distrófico, verificou diferença significativa para valores de pH apenas no segundo solo, para a maior dose ( $8 \text{ t ha}^{-1}$ ), na qual o solo teve seu pH reduzido em 0,6 unidades. Segundo esta autora, a redução no pH está associado ao caráter ácido do hidrolisado de couro, além de sua reação ácida no solo, apresentando comportamento semelhante ao dos fertilizantes amoniacais e amídicos.

Quanto ao lodo, Bezerra et al. (2006) também obtiveram reduções significativas no pH do solo com sua aplicação. Os autores atribuíram a redução aos produtos ácidos oriundos da sua decomposição microbiológica, além de citar a nitrificação dos resíduos orgânicos como uma fonte de acidificação do solo.

Para este solo, o calcário apresentou comportamento distinto do esperado, em que o aumento da dose seria responsável por um incremento nos valores de pH. Este fato pode ser parcialmente explicado considerando a possível heterogeneidade existente entre as amostras somadas ao erro analítico, pois a diferença observada para a dose de calcário que abaixou o pH foi de 0,2, sendo este valor pouco expressivo quando verificada a repetibilidade do método.

Isolando-se o efeito da matéria orgânica (devido ao baixo teor presente neste solo), o  $\text{Al}^{+3}$  seria o principal componente do poder tampão da acidez até pH próximo de 5,2, enquanto que o  $\text{H}^+$  passaria a atuar em valores de pH mais elevados, pois em pH acima de 5,2 a atividade de Al é muito baixa (ALMEIDA; ERNANI; MAÇANEIRO, 1999). Desta forma, como este solo apresenta pH elevado (8,4), a atividade de Al é praticamente nula, restando como componente tamponante os  $\text{H}^+$  de grupamentos hidroxilas de óxidos-hidróxidos de Fe e Al, o que, conseqüentemente, demandaria doses mais elevadas de calcário para sua neutralização devido ao seu maior efeito tampão (NETO et al., 2001).



A ausência de efeito do calcário sobre o pH pode também estar relacionada ao equilíbrio dos carbonatos em solo. O equilíbrio entre as espécies de carbonato é controlado pelo pH do meio, sendo o  $pK_a$  do  $H_2CO_3$  igual a 6,3 e do  $HCO_3^{2-}$  igual a 10,3 (WILLIAMS, 2012). Assim, em um pH inferior a 6,3, o equilíbrio químico com as espécies de carbonato é deslocado no sentido de formação do  $H_2CO_3$  e, conseqüentemente, liberação de duas hidroxilas para cada íon carbonato. Já em pH entre 6,3 – 10,3 o equilíbrio seria deslocado no sentido de maior formação do  $HCO_3^{2-}$  e liberação de apenas uma hidroxila para cada íon carbonato, o que conseqüentemente reduz o poder neutralizante. Em pH acima de 10,3, o equilíbrio tenderia à formação do íon carbonato e portanto não há a hidrólise da água e liberação de hidroxilas e conseqüentemente, não há efeito neutralizante dos calcários. Desta forma a ausência de efeito do calcário pode estar também relacionada à redução da sua capacidade neutralizante, pois o pH natural do solo é 8,4 e tenderia à formação do íon bicarbonato.

Quanto aos amenizantes resíduo e pó de carvão, os incrementos no pH estão relacionados à natureza alcalina desses materiais. Durante a pirólise, alguns compostos contendo Ca, Mg, K e Na são convertidos a hidróxidos, óxidos, ou carbonatos e incorporados ao carvão (HOUBEN; EVRARD; SONNET, 2013) e, ao entrar em contato com a água, têm a capacidade de elevar o pH. Diferentemente do calcário, a presença dos óxidos e hidróxidos no resíduo e pó de carvão permite a elevação do pH, mesmo em condições alcalinas.

#### **b) Cobre**

Houve diferença estatística entre os amenizantes para os teores de Cu e o efeito de dose somente foi observado para lodo, biocomposto e resíduo de carvão. Na Figura 15, é possível realizar a separação de dois grupos, um contendo as médias de lodo (menores valores) e o outro contendo os demais amenizantes que não diferiram entre si.

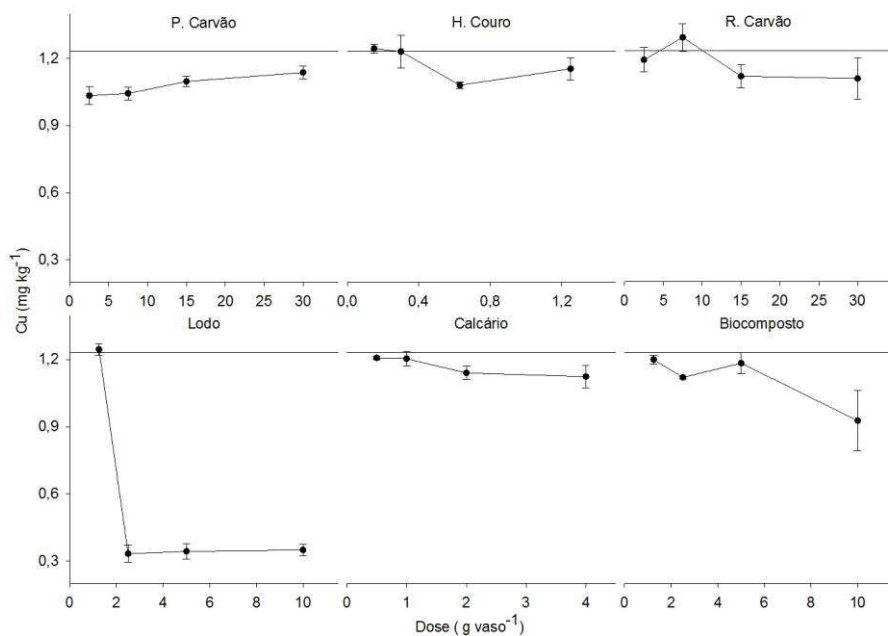


Figura 15 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cu do solo 7

Nota: A barra contínua representa a média do controle. As barras tracejadas que representam o erro padrão se sobrepuseram a barra contínua.

Destaca-se que, dos solos estudados, este é o que apresenta os maiores teores de Cu, mesmo apresentando um pH elevado. Conforme observado (Figura 15), todos os amenizantes proporcionaram reduções nos teores de Cu, com exceção de algumas doses que não diferiram do controle. Em geral, nota-se tendência de redução nos teores, que possivelmente está relacionada às mudanças no pH e à adição de matéria orgânica.

Os menores valores médios foram observados para lodo. Entretanto, esperava-se que a sua adição aumentasse os teores de Cu, visto que proporcionou uma redução no pH e ainda apresenta elevado conteúdo de Cu em sua matriz orgânica. Sabe-se também que em valores de pH inferiores a 8, o decréscimo de uma unidade de pH provoca um aumento de aproximadamente

100 vezes na atividade de Cu (LINDSAY, 1979). Além disso, Kabata-Pendias (2011) ainda evidencia que compostos orgânicos de baixo peso molecular possuem a capacidade de elevar a disponibilidade de Cu, chamando a atenção para os compostos liberados durante a mineralização de lodo.

Os teores de Cu obtidos em extrator DTPA para o amenizante lodo seguiram as tendências esperadas segundo relatos da literatura, refletindo a forte interação com a MO, a qual foi adicionada pela aplicação deste amenizante.

O hidrolisado de couro, por apresentar baixo conteúdo de Cu e ter levado a uma menor redução nos valores de pH, não apresentou efeito acentuado sobre os teores de Cu. Os amenizantes biocomposto e calcário não afetaram o pH, mas apresentaram efeito semelhante, porém com mecanismos diferentes. A redução observada no calcário possivelmente está relacionada à precipitação de Cu associado a carbonatos, enquanto que para o biocomposto esta possivelmente está ligada à interação com ligantes orgânicos.

Conforme apresentado por Kabata-Pendias (2011), a solubilidade dos compostos de Cu é reduzida em pH 7 – 8. Portanto, a elevação do pH somado a outros fatores como textura, mineralogia e teor de matéria orgânica são responsáveis por controlar a disponibilidade deste elemento. Assim, conforme observado para o pó e resíduo de carvão, a elevação no pH do solo a valores próximos a 9 somado ao volume de matéria orgânica adicionado pode justificar a redução nos teores de Cu. Este comportamento foi distinto do ocorrido no solo 1, onde a aplicação tendeu a um aumento nos teores. Cabe ressaltar que as modificações de pH ocorridas no solo 1 levaram a uma faixa de classificação agrônômica considerada boa, onde a solubilidade de Cu ainda não é drasticamente reduzida e os processos de mineralização são favoráveis.

### c) Chumbo

Desconsiderando-se o amenizante L, verificou-se diferença estatística entre os amenizantes e efeito de dose para o biocomposto, calcário e pó de carvão para a variável Pb. Dentre eles, destacam-se o biocomposto e o calcário, por apresentarem valores médios de Pb menores que os do controle, seguidos por resíduo de carvão e hidrolisado de couro que pouco ou não diferiram e, por fim, o pó de carvão, com médias superiores, conforme observado na Figura 16.

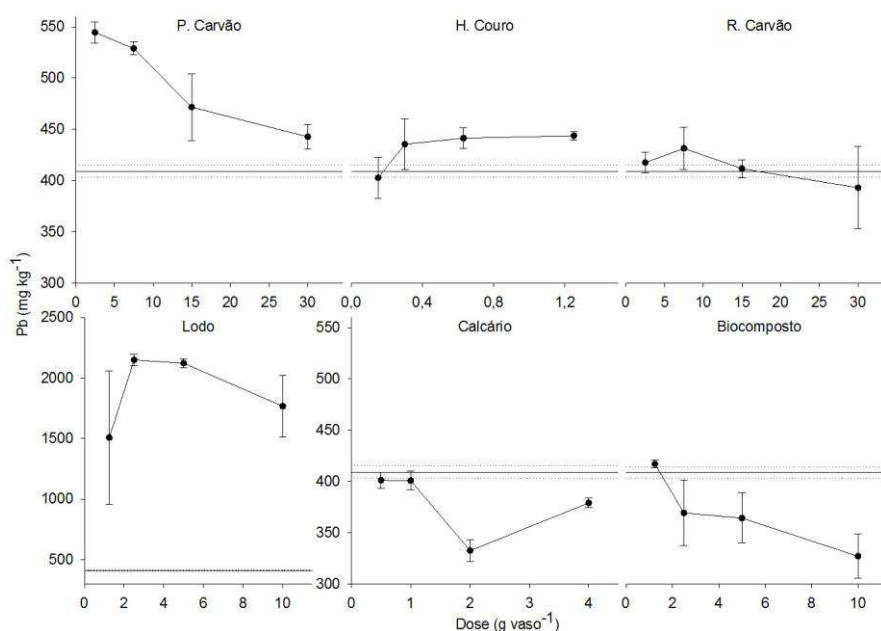


Figura 16 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Pb do solo 7

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle. Para o lodo as barras tracejadas se sobrepuseram a barra contínua.

Conforme observado na Figura 16, os amenizantes calcário e biocomposto foram os que se destacaram dentre os demais quanto à capacidade

de reduzir os teores de Pb. Para o calcário, o efeito pode ser atribuído à adsorção do Pb aos carbonatos, uma vez que não houve alterações significativas no pH do solo, que já era elevado (~ 8,5). Amaral Sobrinho et al. (1997), estudando o fracionamento de Pb em solos tratados com corretivos, observaram que as principais interações do Pb ocorreram com a fração carbonato, em decorrência do pH do meio.

Para o biocomposto, a redução no teor de Pb deve estar associada à sua interação com a matéria orgânica adicionada. Ribeiro-Filho et al. (2001) analisaram o fracionamento e a biodisponibilidade de elementos-traço catiônicos em solos contaminados tratados com diferentes materiais. Estes autores observaram que as frações de Pb foram bastante influenciadas pelos tratamentos que envolveram a adição de matéria orgânica, mostrando ser esta prática uma boa opção para a redução da solubilidade de Pb, tendo como justificativa o deslocamento deste elemento para as frações orgânicas e fração residual.

Os amenizantes pó de carvão, resíduo de carvão, hidrolisado de couro e lodo (Figura 16), mesmo possuindo também matriz orgânica, apresentaram comportamentos distintos dos observados pelo uso de biocomposto. Constatou-se o aumento para pó de carvão e hidrolisado de couro e pouca influência para resíduo de carvão e lodo. Essas diferenças de comportamento podem estar associadas às características específicas da matriz orgânica, como por exemplo, o tipo e predomínio de grupamentos reativos responsáveis pela retenção dos elementos-traço, o que resulta em diferentes capacidades de adsorção dos materiais (PIERANGELI et al., 2005). Além disso, também se deve ressaltar a interação desta matriz orgânica com a fração mineral do solo, o que também pode alterar a dinâmica de adsorção.

#### d) Cádmio e Zinco

Apesar de Cd e Zn apresentarem tendência de redução semelhante, estatisticamente houve diferença entre os amenizantes apenas para Cd. O efeito de dose foi observado em biocomposto, pó e resíduo de carvão para Cd e apenas biocomposto e pó de carvão para Zn. As Figuras 17 e 18 ilustram a influência dos amenizantes sobre os teores de Cd e Zn.

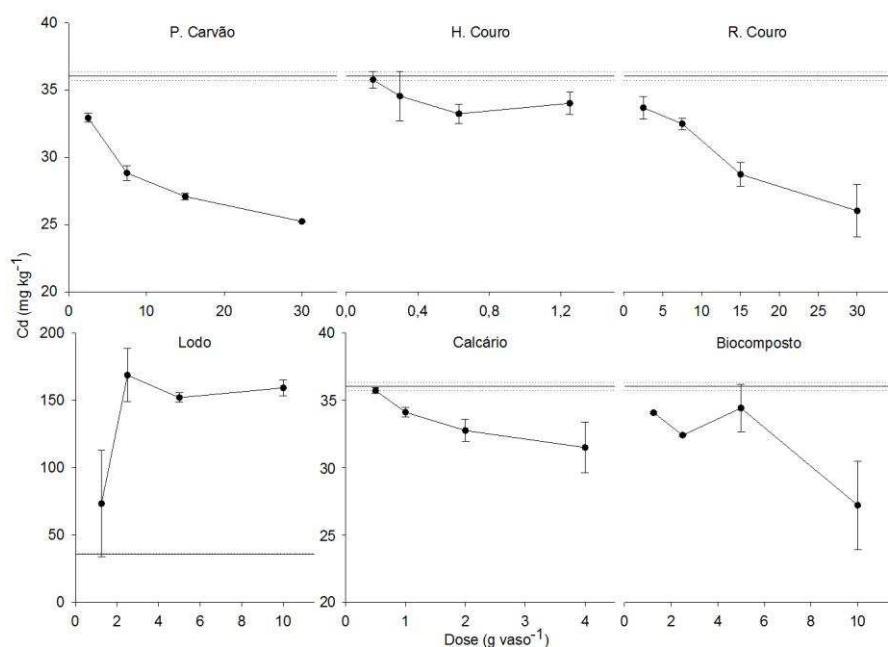


Figura 17 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cd do solo 7

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle. Para o lodo as barras tracejadas se sobrepuseram a barra contínua.

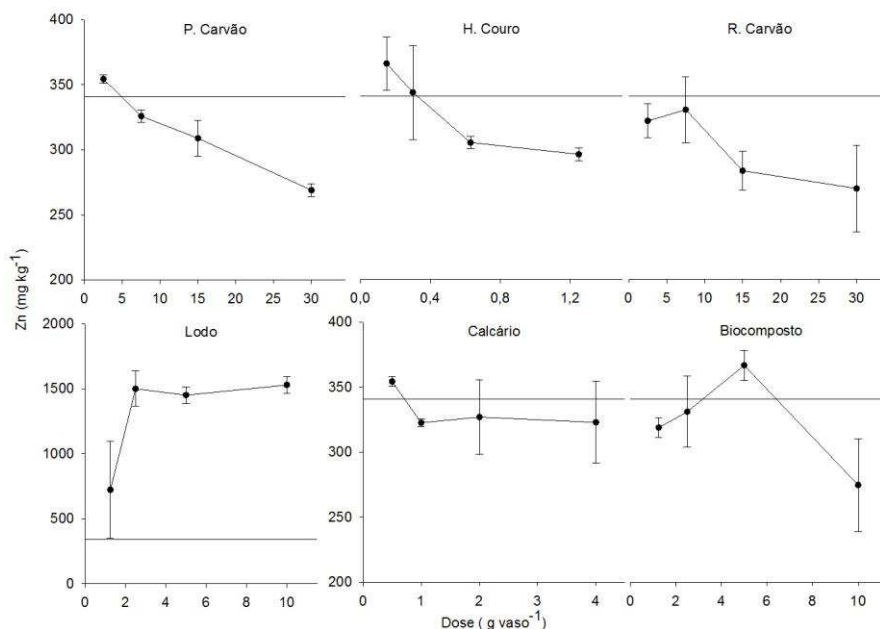


Figura 18 Efeito da aplicação dos amenizantes sob os teores fitodisponíveis (DTPA) de Zn do solo 7

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle. Para o lodo as barras tracejadas se sobrepuseram a barra contínua.

Segundo Kabata-Pendias (2011), a mineralogia e o pH, em geral, são os fatores mais importantes que controlam a solubilidade do Zn, ressaltando que em pH elevado há também grande influência da matéria orgânica. A autora comenta que a precipitação de Zn na forma de carbonatos é um processo de menor importância quando comparado com os anteriores.

Assim, por não haver efeito da mineralogia, as principais alterações sobre os teores de Zn e Cd são atribuídas aos efeitos do pH e matéria orgânica. As maiores reduções foram obtidas pelos amenizantes que elevaram o pH, principalmente pó e resíduo de carvão, que também são os amenizantes que adicionaram o maior volume de matéria orgânica.

Para o calcário, as reduções nos teores de Cd e Zn podem ser atribuídas à associação destes elementos à fração carbonato deste amenizante. Quanto à intensidade, o menor efeito quando comparado com pó e resíduo de carvão, é possivelmente devido à sua pouca influência sobre o pH do solo, somado ao elevado conteúdo de Cd e Zn presente em sua matriz sólida.

O hidrolisado de couro e o lodo, mesmo levando a decréscimos nos valores de pH, ainda proporcionaram reduções nos teores de Cd e Zn. Esperava-se que, devido ao pH, houvesse um incremento nos teores desses elementos. Entretanto, observou-se o contrário, isso, possivelmente, devido ao efeito da adição da matéria orgânica.

Assim, com base no exposto, fica evidenciado que aplicações de biocomposto, pó e resíduo de carvão podem favorecer o desenvolvimento das plantas em razão do seu efeito sobre os teores de Cd e Zn. Entretanto, devido ao efeito do pó e do resíduo de carvão sobre os teores de Pb, deve-se preferir a aplicação de biocomposto, pois este amenizante proporcionou redução nos teores de todos os elementos-traço estudados. Além disso, o amenizante biocomposto influenciou pouco os valores de pH, além de possuir baixo conteúdo de Cd e Zn. Essa pequena variação no pH é favorável, pois evita que aumente a disponibilidade dos elementos-traço com a acidificação ou que diminua a disponibilidade de nutrientes em pH muito elevado.

#### **4.2.3 Solo 17**

Este solo foi coletado em um talude no interior da cava de mineração, na face noroeste. Apresenta características visualmente distintas dos demais solos encontrados no interior da cava. Possui cor avermelhada e representa a área no interior da cava que possui a menor densidade de vegetação, apresentando, em muitos pontos, ausência quase completa de plantas.



### **a) pH**

Estatisticamente, houve diferença entre os amenizantes e efeito de dose para todos eles. Dentre os solos, este foi o mais responsivo em relação às mudanças de pH, em que todos os tratamentos, com exceção do lodo, levaram a um aumento do pH. As alterações observadas foram significativas ao ponto de modificar a classe agronômica de pH, passando de baixo (4,5 - 5,4) para bom (5,5 - 6,0), alto (6,1 - 7,0) e, em alguns tratamentos, muito alto (>7), evidenciando que esse solo possui um baixo poder tampão, quando comparado aos demais.

Os tratamentos com biocomposto e hidrolisado de couro não causaram aumentos de pH em função das doses e, de modo semelhante ao ocorrido no solo 1, estes amenizantes pouco influenciaram o pH do solo (Figura 19). Esperava-se que a utilização destes materiais, incluindo lodo, reduzisse o pH do solo, devido aos produtos de sua mineralização e nitrificação (BOEIRA; LIGO; DYNIA, 2002; BEZERRA et al., 2006; BOEIRA; SOUZA, 2007), uma vez que suas doses foram calculadas para fornecer aproximadamente a mesma quantidade de N. Entretanto, isso não foi observado.

Corroborando com estes resultados, os trabalhos de Martins (2009) e Bavaresco (2012) também não evidenciaram diferenças significativas para o pH em relação à aplicação de hidrolisado de couro.

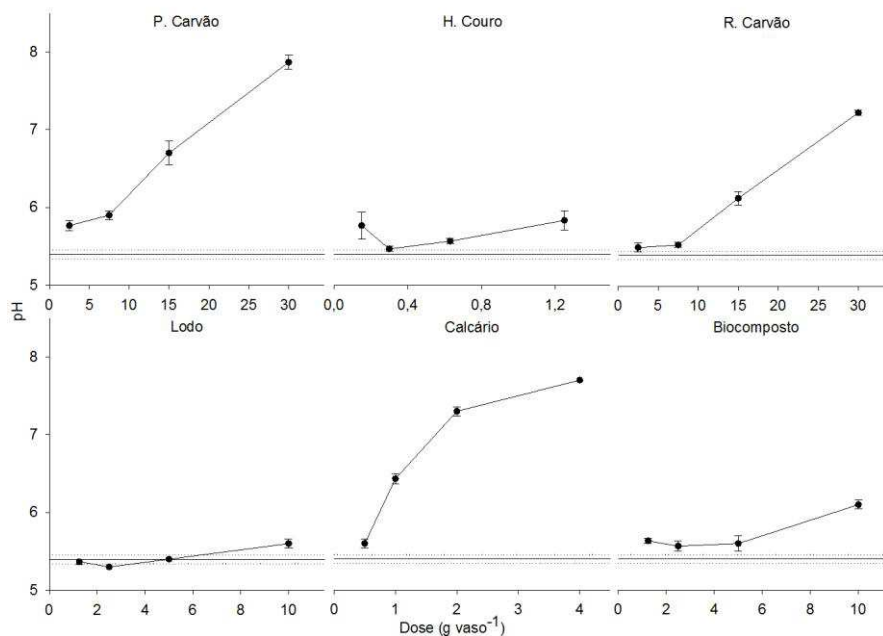


Figura 19 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre o pH do solo 17

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Já os amenizantes calcário, pó de carvão e resíduo de carvão aumentaram o pH em função do aumento da dose. Proporcionaram um incremento em relação ao controle de 2,3; 2,5; 1,8 unidades de pH, respectivamente, e elevaram o pH a valores agronomicamente considerados muito alto (Ribeiro et al., 1999).

Essas alterações são justificadas pela matriz sólida destes materiais. O C, devido à sua dissolução, libera íons  $\text{CO}_3^{2-}$  para a solução, os quais, nesta faixa de pH (devido ao equilíbrio dos carbonatos) hidrolisam as moléculas de água, liberando para o meio as hidroxilas (NETO et al., 2001). Já os amenizantes pó e resíduo de carvão apresentam em sua composição óxidos e hidróxidos de Ca, Mg, K e Na, oriundos das transformações dos compostos vegetais durante as reações de pirólise (HOUBEN; EVRARD; SONNET, 2013). Os hidróxidos

apresentam efeito direto sobre a acidez devido à dissociação e liberação das hidroxilas, enquanto que os óxidos primeiro reagem espontaneamente com água produzindo hidróxidos, os quais irão reduzir a acidez.

### b) Cobre

Quanto às alterações nos teores de Cu, houve diferença estatística entre os amenizantes, sendo as maiores médias observadas para o lodo, biocomposto e calcário e, as menores, para pó de carvão, hidrolisado de couro e resíduo de carvão. O efeito de dose foi observado apenas para biocomposto, lodo e pó de carvão (Figura 20). Ressalta-se que todos os teores observados foram inferiores aos obtidos em substrato comercial ( $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), o qual foi analisado em conjunto com as amostras de amenizantes.

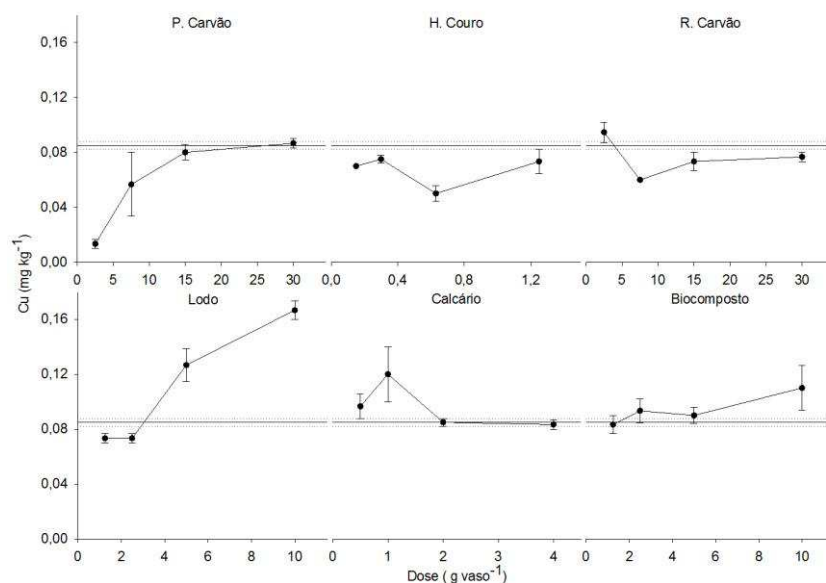


Figura 20 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cu do solo 17

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Conforme observado, os amenizantes lodo e biocomposto proporcionaram os maiores aumentos nos teores de Cu, sendo estes condizentes com o conteúdo de Cu presente na matriz sólida, sua taxa de mineralização (21-32%) e pH do solo. Kabata-Pendias (2011) mostra que compostos orgânicos de baixo peso molecular, como os liberados durante a mineralização de lodos de esgoto, possuem a capacidade de aumentar a disponibilidade de Cu. Assim, deve-se ressaltar que este aumento é favorável, pois, o teor deste nutriente no solo é baixo (ALVAREZ et al., 1999). Este aumento também não configura um problema, pois os teores obtidos não são sequer maiores que o teor encontrado em substrato comercial ( $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), o qual foi analisado em conjunto com as mostras de amenizantes.

Os amenizantes pó e resíduo de carvão, conforme observado na Figura 19, elevaram o pH do solo nas maiores doses para 7,9 e 7,2, respectivamente. Conforme apresentado por Kabata-Pendias (2011), a solubilidade dos compostos de Cu é reduzida em pH 7 – 8. Entretanto, este não é o único mecanismo envolvido nas alterações verificadas para Cu no solo, pois, caso contrário, as reduções seriam proporcionais às observadas com o uso de calcário, que elevou o pH do solo para 7,7. Neste caso, o volume de matéria orgânica adicionado pode justificar a redução nos teores de Cu, uma vez que o teor de matéria orgânica neste solo é muito baixo.

Outros trabalhos também observaram redução nos teores de Cu com a adição de carvão (JIANG et al., 2012). Este material apresenta abundância de grupamentos carboxílicos e fenólicos (LUO et al., 2011). Devido à alta afinidade do Cu por estes grupamentos (principalmente fenólicos), a matéria orgânica é um dos principais fatores que controlam a disponibilidade de Cu no solo (PONIZOVSKY et al., 2006). Esse efeito ainda é potencializado pelo aumento do pH, em função da desprotonação destes grupamentos funcionais que aumenta a afinidade com os cátions metálicos, principalmente o Cu e Cd (ADRIANO et

al., 2004; BASTA; RYAN; CHANEY, 2005). Esta última explicação também é válida para HC.

Quanto ao calcário, percebe-se pouca alteração na disponibilidade de Cu, sendo que apenas uma das doses diferiu do controle. Este solo apresenta 56% de argila e, aparentemente, grande quantidade de óxidos de Fe. A combinação destes fatores pode ser a justificativa para o menor efeito do calcário sobre os teores de Cu (SILVEIRA et al., 2008) mostram que os carbonatos são mais eficientes na imobilização de Cd e Zn do que de Cu, sendo que o efeito menos expressivo sobre os teores de Cu estariam relacionados à sua forte interação com os óxidos de Fe, argilas e matéria orgânica presente no solo, dando indícios de que a adição do  $\text{CaCO}_3$  atuaria principalmente no aumento dos sítios de adsorção.

Efeito semelhante foi observado por Ribeiro-Filho et al. (2001), ao analisarem o fracionamento de Cu em solo após o tratamento com materiais orgânicos e inorgânicos. Estes autores verificaram que a adição de gesso e calcário pouco afeta a distribuição do Cu nas diferentes frações, diferentemente do ocorrido para os materiais orgânicos. Desta forma, fica evidente a grande afinidade de Cu pela matriz orgânica.

Assim, a adição de calcário, por elevar o pH e neutralizar o Al, aumentaria a CTC do solo, gerando mais sítios de adsorção, enquanto que a adição de pó e resíduo de carvão, além de aumentar a CTC pelo mesmo mecanismo, ainda aumentaria pela adição da matéria orgânica, potencializando desta forma, o efeito destes dois amenizantes em relação ao calcário.

### **c) Cádmio e Zinco**

Dos solos analisados, este apresenta os menores teores de Cd e Zn. Analisando os teores de Cd e Zn, após a aplicação dos amenizantes, verifica-se diferença estatística entre os amenizantes para ambos os elementos e também o

efeito de dose, com exceção dos amenizantes biocomposto, lodo e hidrolisado de couro, para Cd. Na Tabela 7, são apresentadas as médias gerais para cada amenizante. Por elas, é possível realizar a separação em dois grupos para Cd, sendo o primeiro composto pelos amenizantes resíduo de carvão, pó de carvão e calcário, com as maiores reduções e, o segundo, pelos amenizantes lodo, hidrolisado de couro e biocomposto, com as menores reduções. Para Zn, observou-se um efeito mais diversificado, sendo possível a separação em quatro grupos, tendo destaque os dois primeiros, compostos por calcário, pó e resíduo de carvão.

Tabela 7 Média dos teores fitodisponíveis de Cd e Zn no solo 17 após aplicação dos amenizantes

| Amenizante           | Cd                              |    | Zn    |    |
|----------------------|---------------------------------|----|-------|----|
|                      | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |    |       |    |
| Biocomposto          | 0,27                            | a  | 13,51 | b  |
| Calcário             | 0,22                            | bc | 11,12 | d  |
| Pó de carvão         | 0,2                             | c  | 12,14 | c  |
| Resíduo de carvão    | 0,18                            | c  | 11,88 | cd |
| Hidrolisado de couro | 0,27                            | a  | 14,04 | b  |
| Lodo                 | 0,25                            | ab | 17,29 | a  |

As médias seguidas das mesmas letras não diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey.

O Zn é um elemento-traço relativamente móvel, facilmente precipitado através de reações com carbonatos e adsorvido por minerais e compostos orgânicos. O Cd, por estar localizado na mesma família da tabela periódica, também apresenta propriedades químicas semelhantes, sendo que este muitas vezes ocorre associados aos minerais de Zn e Pb (KABATA-PENDIAS, 2011).

Os fatores que controlam a disponibilidade de Zn são semelhantes aos apresentados para o Cu. Entretanto, este é altamente controlado pelo pH do solo (KABATA-PENDIAS, 2011), sendo que o aumento do pH aumenta a CTC do

solo (principalmente em solos com cargas variáveis) e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção de Cd e Zn pela matéria orgânica (ADRIANO et al., 2004) e pelos componentes da fração argila.

Dentre as práticas empregadas na redução da disponibilidade de Zn, a calagem é amplamente conhecida, bem como a aplicação de cinzas com propriedades alcalinas (KABATA-PENDIAS, 2011). Lee et al. (2009) observaram que a aplicação de amenizantes de natureza alcalina, dentre eles o calcário, em solos contaminados, reduz a disponibilidade de Cd, Zn e Pb em razão do aumento das cargas negativas no solo proporcionadas pela elevação do pH, e da redução da solubilidade pela formação de precipitados de carbonato, dentre outros. Ribeiro-Filho et al. (2001) também encontraram resultados semelhantes, ao tratarem solos contaminados com amenizantes orgânicos e inorgânicos.

Assim, conforme observado nas Figuras 21 e 22, os teores de Cd e Zn foram fortemente influenciados pelos amenizantes pó de carvão, resíduo de carvão e calcário. Esse comportamento pode ser justificado principalmente pelo efeito destes materiais sobre o pH do solo, passando de uma condição levemente ácida (5,4) a valores próximos à neutralidade a levemente alcalinos (pó de carvão - 7,9; resíduo de carvão - 7,2; calcário - 7,7), condição favorável à adsorção, devido ao aumento da CTC e redução da solubilidade pela formação de precipitados (e.g., carbonatos). Soma-se a isto, o efeito direto da matéria orgânica aumentando a CTC, para os amenizantes resíduo e pó de carvão.

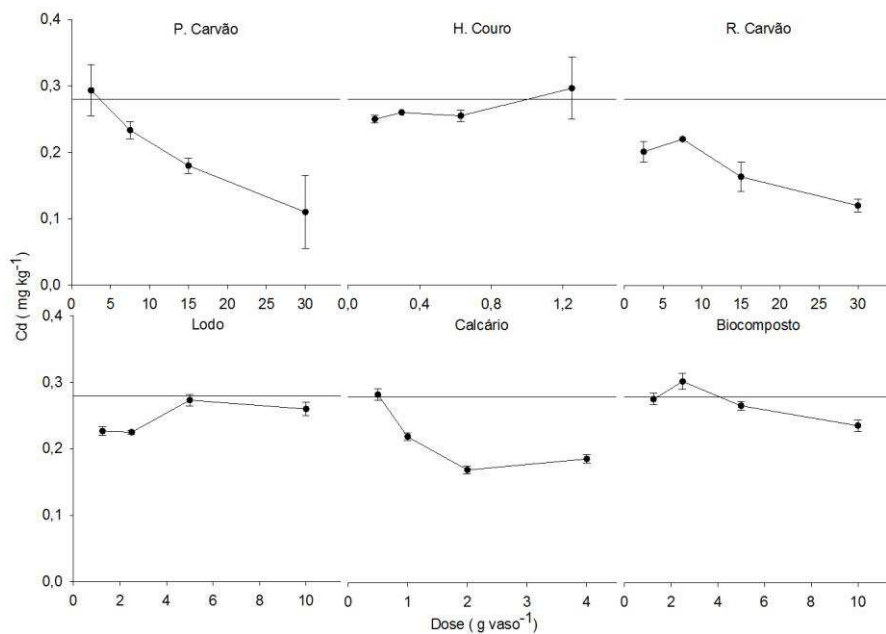


Figura 21 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cd do solo 17

Nota: A barra contínua representa a média do controle. As barras tracejadas que representam o erro padrão das médias do controle se sobrepuseram à barra contínua.



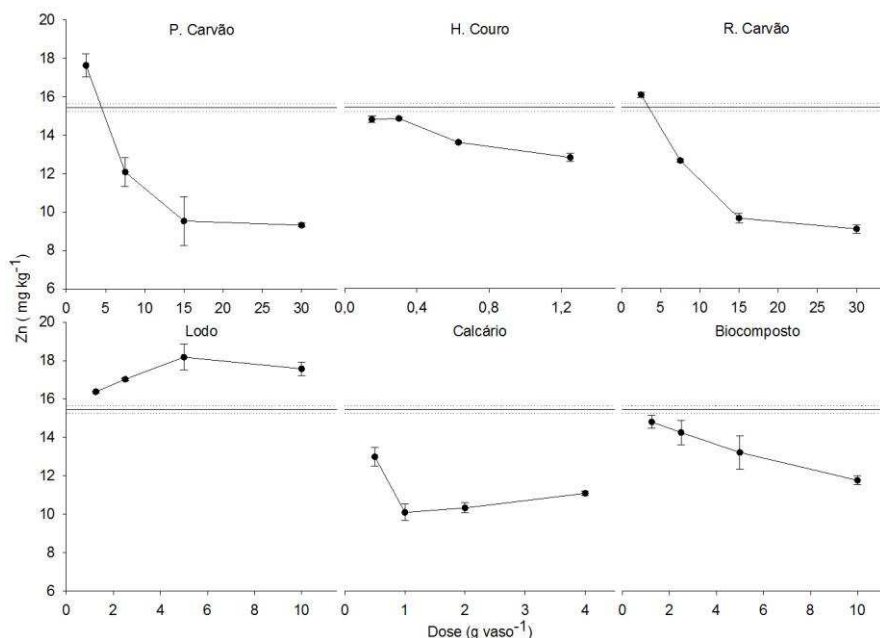


Figura 22 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Zn do solo 17

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Conforme evidenciado, a disponibilidade de Cd e Zn é fortemente afetada pelo pH, sendo este efeito perceptível quando comparam-se os tratamentos lodo, biocomposto e hidrolisado de couro. Estes amenizantes não afetaram de maneira marcante o pH do solo, o que refletiu em uma menor redução nos teores de Cd e Zn.

O lodo proporcionou um incremento na fitodisponibilidade de Zn. Esse incremento pode ser atribuído à composição de sua matriz sólida ( $\sim 3082 \text{ mg kg}^{-1}$ ) somado à ausência de efeito sobre o pH. Outro ponto que deve ser considerado é o elevado conteúdo de Cu presente neste amenizante, que pode competir pelos sítios de adsorção de Zn, reduzindo desta forma, a sua retenção (JORIS et al., 2012).

#### d) Chumbo

Quanto aos teores de Pb, verificou-se diferença estatística entre os amenizantes e efeito de dose para lodo e hidrolisado de couro. Conforme observado na Figura 23, o amenizante pó de carvão foi o que proporcionou as maiores reduções nos teores de Pb, seguido de hidrolisado de couro, resíduo de carvão e calcário. Já os amenizantes lodo e biocomposto levaram a um aumento nos teores deste elemento-traço.

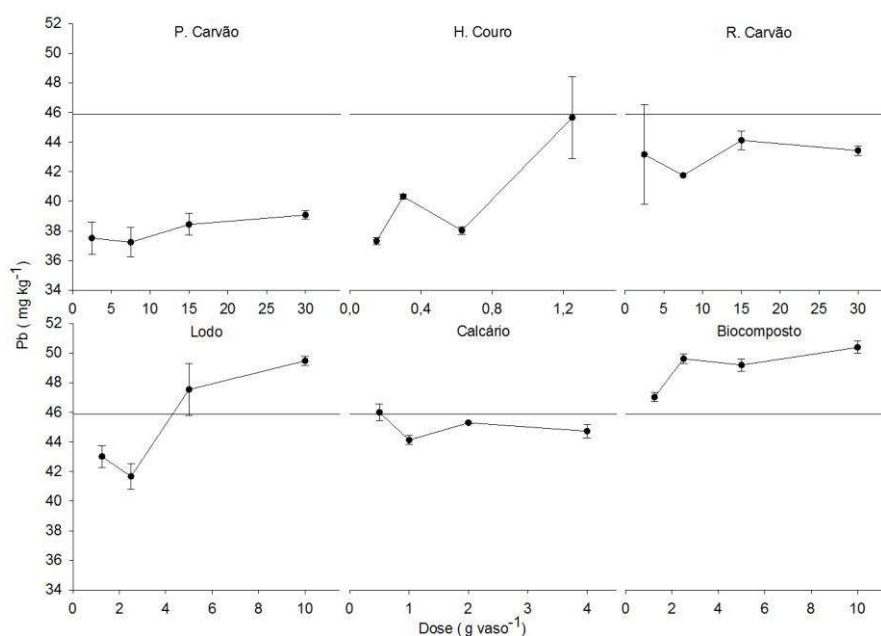


Figura 23 Efeito da aplicação dos amenizantes sob os teores fitodisponíveis (DTPA) de Pb do solo 17

Nota: A barra contínua representa a média do controle. As barras tracejadas referentes ao erro padrão das médias do controle se sobrepuseram à barra contínua.

Pierangeli et al. (2001c), analisando o efeito do pH na adsorção-desadsorção de Pb em Latossolos brasileiros, verificaram aumento da adsorção em função do aumento do pH. Esses autores levantaram algumas hipóteses para

justificar este incremento, dentre elas a formação de produtos pouco solúveis; o aumento da densidade de cargas (variáveis); da maior adsorção de espécies hidrolisadas de Pb e a menor competição dos íons  $H^+$  pelos sítios de adsorção. Ressalta-se que estes autores não observaram correlação entre os teores de matéria orgânica e a adsorção de Pb.

Desta forma, a alteração no pH do solo é uma justificativa válida. Entretanto, os resultados indicam que a disponibilidade deste elemento-traço é controlada por outros fatores, pois se fosse apenas governada pelas mudanças no pH do solo, os amenizantes pó de carvão, resíduo de carvão e calcário deveriam proporcionar reduções semelhantes, o que não foi observado.

Além disso, os resultados obtidos neste solo seguiram uma tendência distinta dos demais, indicando que não apenas o tipo e a composição da matriz sólida, mas principalmente sua interação com os constituintes do solo são os responsáveis pela disponibilidade dos elementos-traço. Esse fato é facilmente identificado ao analisarmos os dados do pó de carvão. Caso a disponibilidade de Pb fosse controlada exclusivamente pelo pH do solo, esperar-se-ia o efeito de dose para este amenizante, pois houve aumento do pH com as doses. Este mesmo raciocínio pode ser aplicado para calcário e resíduo de carvão.

Fontes e Alleoni (2006) mostram que a disponibilidade dos elementos no solo é governada pela interação de vários processos, os quais são dependentes de diferentes atributos como textura, estrutura do solo, matéria orgânica, mineralogia, dentre outros. Estes autores também ressaltam o papel das cargas variáveis formadas nas superfícies dos óxidos/hidróxidos de Fe e Al, as quais são fortemente dependentes do pH.

Desta forma, mesmo havendo outros fatores que alteram a dinâmica dos elementos-traço em solo, o pH certamente é ainda um dos mais importantes, pois além de atuar diretamente sobre as formas químicas (especiação) dos elementos, ele também pode influenciar outros fatores que controlam esta disponibilidade.

Os amenizantes pó de carvão, resíduo de carvão e calcário influenciaram fortemente o pH do solo, e as diferenças observadas entre eles podem ser associadas ao baixo conteúdo de matéria orgânica neste solo. Neste caso, a elevação do pH seria responsável por um aumento na CTC do solo, devido à geração de cargas variáveis nas superfícies dos coloides e desobstrução dos sítios de troca pela neutralização do Al (LOPES; COX, 1977). Entretanto, mesmo que os três amenizantes tivessem efeito semelhante em termos de elevação de pH, possivelmente os resultados ainda seriam distintos, pois a aplicação de calcário não geraria CTC adicional, o que é obtida com os amenizantes pó de carvão e resíduo de carvão, através da adição de matéria orgânica, o que justifica as diferenças observadas entre eles. Além disso, pode-se também atribuir o menor efeito do calcário ao seu conteúdo de Pb ( $\sim 1328 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e, às diferenças entre pó de carvão e resíduo de carvão, à composição e interação destes amenizantes com o sistema solo.

Fellet et al. (2011) também obtiveram reduções significativas nos teores de Pb após aplicação de biocarvão em solo contaminado com elementos-traço provenientes de uma mina na Itália.

Jiang et al. (2012), ao adicionarem biocarvão em solo, observaram aumento (em valores negativos) do potencial zeta, indicando que a aplicação desse material proporciona aumento das cargas negativas nas superfícies dos coloides. Estes autores observaram redução na fração disponível de Cu, Pb e Cd. Indicaram também, que a imobilização pelo carvão se dá principalmente pela redução do pH, a qual favorece a formação de precipitados e aumenta as espécies hidrolisadas dos metais (que possuem maior afinidade pelos sítios de adsorção) e também pela elevação das cargas negativas do solo, aumentando, desta forma, as superfícies de adsorção. Citam ainda que a abundância dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos nos carvões favorece a adsorção e formação de complexos estáveis de Cu e Pb, devido à alta afinidade desses

elementos-traço por estes grupamentos orgânicos, e que a presença de fosfatos no carvão também aumenta a fixação de Cu e Pb.

Já o hidrolisado de couro, mesmo não apresentando efeito marcante sobre o pH, proporcionou reduções expressivas, possivelmente relacionadas à forte interação do Pb com a sua matriz orgânica (BASTA; RYAN; CHANEY, 2005). Outra hipótese é que por ter sido aplicado em baixas doses, possivelmente deve ter pouco afetado a força iônica do solo e, conforme evidenciado por Pierangeli et al. (2001b), espera-se que a adsorção seja maior em solos com baixos valores de força iônica devido à menor competição entre os íons.

Quanto ao biocomposto e ao lodo, a aplicação destes amenizantes proporcionou aumento nos teores de Pb, o que provavelmente está associado ao menor efeito sobre o pH do solo, ao seu conteúdo de Pb e aos produtos de sua mineralização – compostos de baixo peso molecular – que podem aumentar a disponibilidade de Pb (JIN et al., 2005).

Diante do exposto, os amenizantes que se destacaram e apresentam-se promissores para a recuperação desta área são pó de carvão e resíduo de carvão, por terem proporcionado os melhores resultados quanto à redução nos teores de Cd, Zn e Pb. Entretanto, deve-se ter cautela quanto à disponibilidade de Cu neste solo, pois os teores naturais já são relativamente baixos e a aplicação destes dois amenizantes proporcionou redução nos teores deste nutriente. Quanto ao calcário, os resultados também se mostraram positivos, não devendo ser descartada a hipótese de sua utilização.

#### **4.2.4 Solo 18**

A coleta deste solo foi realizada em uma área adjacente à cava de mineração, a nordeste de uma antiga planta de concentração de minérios de zinco. Possivelmente esta área recebeu, durante algum tempo, material contendo

alta concentração de zinco (concentrado de zinco), o que justifica os seus elevados teores de Cd, Zn e Pb. Dentre as áreas analisadas, esta é a que apresenta os maiores teores destes elementos, o que é perceptível em campo devido à quase ausência de vegetação no local.

### a) pH

O pH deste solo é naturalmente elevado, sendo portanto, um fator positivo que controla a disponibilidade dos elementos-traço, reduzindo os teores fitodisponíveis. Houve diferença entre os amenizantes quanto à capacidade de alterar o pH do solo, sendo possível a separação em dois grupos, o primeiro composto por lodo e hidrolisado de couro com valores médios inferiores ao controle e os demais com médias superiores (Figura 24). Dentre os amenizantes, apenas para lodo, hidrolisado de couro e pó de carvão foi observado efeito da elevação das quantidades aplicadas.

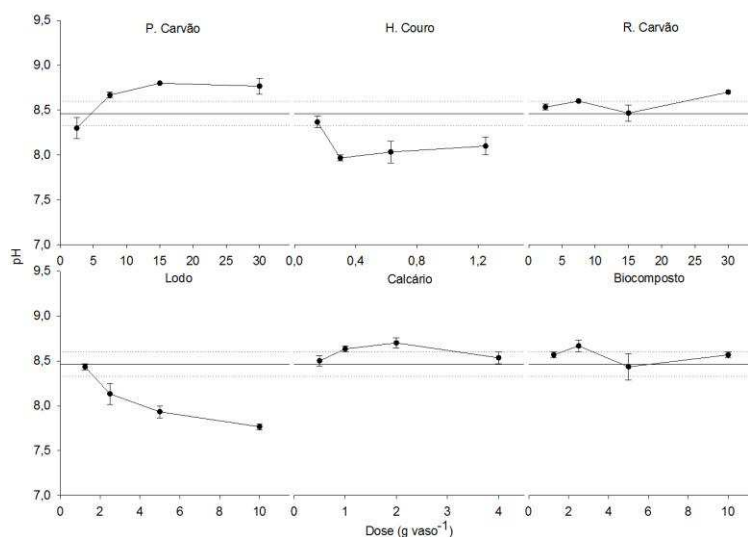


Figura 24 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre o pH do solo 18

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

O efeito dos amenizantes sobre o pH deste solo foi semelhante ao observado para o solo 7. Isso ocorreu devido à similaridade entre o pH desses dois solos (~ 8,4). Desta forma, os mesmos mecanismos que atuaram no controle do pH do solo 7, possivelmente, também atuaram neste solo. Assim, as justificativas apresentadas para o solo 7 também são válidas neste solo.

Em síntese, o pó de carvão foi o que proporcionou o maior aumento de pH, sendo a diferença entre o controle de apenas 0,3 unidades de pH. Esse valor pode ser considerado relativamente baixo quando comparado com os incrementos obtidos nos solos 1 e 7. Conforme apresentado anteriormente, o incremento no pH proporcionado por esses materiais está relacionado à sua natureza alcalina, dada a presença de hidróxidos e óxidos originados nas reações de pirólise e que foram incorporados à matriz sólida do carvão (HOUBEN; EVRARD; SONNET, 2013).

Os amenizantes lodo e hidrolisado de couro, que são compostos por uma matriz orgânica mais lábil, quando comparada com o pó de carvão e o resíduo de carvão, tiveram comportamento semelhante quanto à sua capacidade de abaixar o pH, provavelmente devido aos produtos de sua mineralização, ácidos orgânicos e CO<sub>2</sub> (BEZERRA et al., 2006). Em especial para hidrolisado de couro, conforme mencionado por Bavaresco (2012), a redução no pH está associada ao caráter ácido do hidrolisado de couro e à sua reação ácida no solo.

O amenizante biocomposto, de forma semelhante ao ocorrido nos outros solos, apresentou pouca capacidade de alterar o pH. Tendo como referência o lodo e o hidrolisado de couro, esperava-se que os produtos da mineralização do biocomposto também abaixassem o pH. Assim, a ausência de efeito deste amenizante indica que o tempo de incubação utilizado para este experimento (60 dias) não foi suficiente para sua mineralização e, conseqüentemente, para liberação de produtos ácidos.

Por fim, a ausência do efeito do calcário está relacionada ao equilíbrio dos carbonatos em solo, que devido ao pH naturalmente elevado, favoreceria o deslocamento das reações no sentido de formação das espécies de bicarbonato, reduzindo desta forma o número de hidroxilas liberadas pela hidrólise do carbonato oriundo na dissolução do calcário (FURTINI NETO et al., 2001; ORGANIC CHEMISTRY INFO, 2012).

#### b) Cobre

Tratando-se dos teores fitodisponíveis de Cu, verifica-se diferença estatística entre os amenizantes. Entretanto, não foi observado efeito de dose dentro de cada um deles. Conforme se nota na Tabela 8 e Figura 25, os amenizantes lodo, pó de carvão e resíduo de carvão elevaram os teores de Cu do solo; hidrolisado de couro e calcário pouco diferiram do controle; e o biocomposto foi o único que proporcionou reduções. As tendências observadas neste solo foram semelhantes às do solo 1.

Tabela 8 Média dos teores fitodisponíveis de Cu no solo 18 após aplicação dos amenizantes

| Amenizante           | Cu                          |
|----------------------|-----------------------------|
|                      | --- mg kg <sup>-1</sup> --- |
| Biocomposto          | 0,23 d                      |
| Calcário             | 0,30 bc                     |
| Pó de carvão         | 0,36 a                      |
| Resíduo de carvão    | 0,34 ab                     |
| Hidrolisado de couro | 0,29 c                      |
| Lodo                 | 0,37 a                      |

As médias seguidas das mesmas letras não diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey.



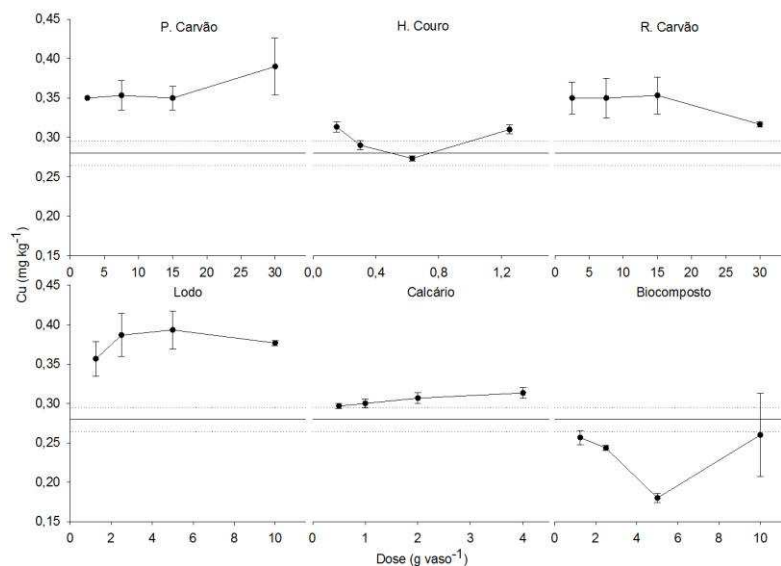


Figura 25 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cu do solo 18

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

O amenizante que mais contribuiu para a elevação dos teores de Cu foi o lodo ( $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ), o que é condizente com o conteúdo deste elemento em sua matriz sólida ( $127,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Ressalta-se que este mesmo comportamento foi observado para o solo 17. Entretanto, mesmo com a elevação dos teores, estes ainda são inferiores ao encontrado em substrato comercial ( $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), o qual foi analisado em conjunto com os amenizantes, não configurando uma limitação quanto à toxidez, mas provavelmente quanto à deficiência. Outros autores também verificaram aumento nos teores de Cu após a aplicação de lodo (SIMONETE; KIEHL, 2002).

Nos estudos de Joris et al. (2012), é possível verificar que houve aumento na capacidade de adsorção de Cu pelo solo após a aplicação de calcário, isso devido à alteração no pH e modificação na densidade de cargas dos coloides. Assim, devido à ausência de efeito de calcário sobre o pH,

possivelmente não houve alteração significativa na densidade de cargas do solo, o que refletiu-se em um baixo efeito sobre os teores de Cu. Ribeiro-Filho et al. (2001) também verificaram pequena influência sobre as formas Cu após a aplicação de doses de carbonatos em solos contaminados por elementos-traço. Além disso, deve-se ter em mente que nesta faixa de pH a solubilidade de Cu já é bastante reduzida, o que também deve ter contribuído para uma menor atividade deste elemento-traço em solução.

Esperava-se que a aplicação de pó e resíduo de carvão reduzisse a disponibilidade de Cu (BEESLEY; MORENO-JIMÉNEZ; GOMEZ-EYLES, 2010), como observado para biocomposto, devido à afinidade do Cu pela matéria orgânica. Entretanto, isso não foi observado. Uma justificativa para os aumentos observados com a aplicação de pó e resíduo de carvão está relacionada a um possível aumento do carbono dissolvido no solo. Esta hipótese tem como sustentação o estudo realizado por Joris et al. (2012), em que se verificou a diminuição na adsorção de Cu em função do aumento do carbono extraído com água quente, indicando complexação com os compostos orgânicos presentes na solução do solo e, conseqüentemente, reduzindo sua adsorção na fase sólida.

Estes resultados são distintos de outros estudos que obtiveram redução nos teores de Cu com a aplicação de doses de carvão (BEESLEY; MORENO-JIMÉNEZ; GOMEZ-EYLES, 2010; BEESLEY; MARMIROLI, 2011; JIANG et al., 2012). Porém, conforme apresentado por Fellet et al. (2011), carvões com diferentes origens (matéria-prima, método de pirólise e tempo de pirólise) não apresentam propriedades iguais, e isso, possivelmente, fará com que reajam e interajam de modos distintos no solo. Assim, é difícil prever ou comparar os resultados da literatura para este amenizante em virtude da diversidade de processos produtivos. Portanto, o comportamento deste amenizante é específico para as condições em que eles foram produzidos e ao solo em que foram aplicados.

### c) Cádmio e Zinco

Para Cd e Zn houve diferença estatística entre os amenizantes. Para Zn observou-se o efeito de dose em biocomposto e calcário, diferentemente do Cd, para o qual não foram observados efeitos de dose apenas com o uso de calcário e resíduo de carvão.

Não se observou também similaridade acentuada entre as tendências de Cd e Zn como observado anteriormente, isso, possivelmente, devido às diferentes condições de formação deste solo. Os constituintes minerais dos outros solos estudados originaram-se do intemperismo e da desagregação mecânica das rochas durante o processo de extração mineral, diferentemente deste ponto, localizado em uma zona que sofreu influência dos processos de beneficiamento de minério (dada a proximidade da planta de beneficiamento). Certamente, durante algum tempo este local deve ter recebido materiais concentrados de Zn, o que é perceptível ao observarmos os teores de Zn desta área (maiores do que os encontrados nos pontos do interior da cava). Portanto, esse solo foi enriquecido com concentrado de minério de Zn.

Analisando a Figura 26, é possível fazer a distinção de dois grupos. O primeiro, composto por pó de carvão, resíduo de carvão e calcário, em que houve redução, e o segundo, representado por hidrolisado de couro, lodo e biocomposto, em que ocorreu elevação dos teores. A Tabela 9 evidencia que dentro de cada um destes grupos há diferenças entre os amenizantes, chamando a atenção para os extremos (pó de carvão e lodo) com uma diferença média no teor de Cd de  $8,8 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Tabela 9 Média dos teores fitodisponíveis de Cd e Zn no solo 18 após aplicação dos amenizantes

| Amenizante           | Cd                              | Zn       |
|----------------------|---------------------------------|----------|
|                      | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |          |
| Biocomposto          | 18,8 b                          | 565,1 a  |
| Calcário             | 15,8 c                          | 534,6 c  |
| Pó de carvão         | 13,6 d                          | 555,4 ab |
| Resíduo de carvão    | 14,8 c                          | 554,3 ab |
| Hidrolisado de couro | 21,2 a                          | 549,3 b  |
| Lodo                 | 22,4 a                          | 560,7 ab |

As médias seguidas das mesmas letras não diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey.

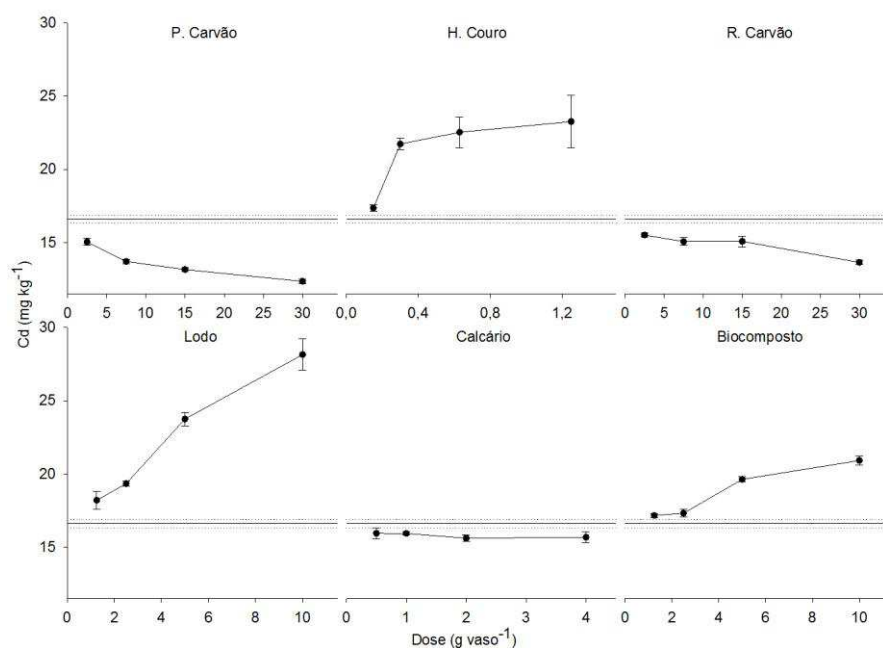


Figura 26 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Cd do solo 18

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Percebe-se que a variação nos teores de Cd foram fortemente marcadas pelas oscilações de pH do solo. Os amenizantes que acidificaram o solo, lodo (0,7 unidade de pH) e hidrolisado de couro (0,4 unidade de pH), resultaram em um incremento de aproximadamente 70% e 40% em relação ao controle respectivamente, enquanto que o amenizante biocomposto, mesmo não afetando diretamente o pH do solo, resultou em um incremento de 25%. Os amenizantes pó de carvão e resíduo de carvão elevaram o pH do solo em 0,3 e 0,2 unidades, proporcionando uma redução de 25 e 18% em relação ao controle. Já o calcário, apesar de não ter elevado significativamente o pH do solo, proporcionou uma redução de 5%.

Joris et al. (2012) observaram aumento da capacidade de adsorção de Cd pelo solo após a aplicação de calcário. Estes autores verificaram que o pH e a CTC efetiva foram os atributos mais importantes na adsorção de Cd pelo solo, sendo que sua elevação é responsável pelo aumento da adsorção do solo. Assim, a pequena redução observada para o calcário é devida à sua pouca influência sobre o pH do solo, além do seu elevado conteúdo de Cd. Possivelmente, as reduções observadas estão associadas à formação de complexos com o carbonato. Esta hipótese é sustentada pelos estudos de Ribeiro-Filho et al. (2001), que observaram redução na fração trocável de Cd e aumento da fração carbonato após a aplicação de doses de carbonatos em solos contaminados por elementos-traço.

Joris et al. (2012) também mostraram que a adsorção foi favorecida pelo aumento do teor de carbono orgânico, devido à forte interação deste elemento-traço com as substâncias húmicas. Esta, portanto, pode ser uma das justificativas para a redução da disponibilidade de Cd após a aplicação de pó e resíduo de carvão. Além disso, deve-se ter em mente que estes materiais apresentam elevada densidade de cargas negativas, considerável capacidade de retenção de cátions, presença de grupos funcionais ativos e alta superfície específica

(FELLET et al., 2011; JIANG et al., 2012), atributos que são favoráveis à retenção de cátions metálicos.

Vários outros trabalhos também obtiveram redução nos teores de Cd com a aplicação de carvão como amenizantes da toxidez desse elemento (BEESLEY; MORENO-JIMÉNEZ; GOMEZ-EYLES, 2010; BEESLEY; MARMIROLI, 2011).

Para o Zn, apenas o amenizante calcário proporcionou reduções, com destaque para a maior dose (4 g vaso<sup>-1</sup>) que apresentou uma diferença em relação ao controle de 20,2 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 27). Pó de carvão, resíduo de carvão e lodo pouco influenciaram os teores de Zn, sendo que em apenas algumas doses proporcionaram um pequeno incremento, não muito significativo. Diferentemente do biocomposto, que em sua maior dose, foi responsável por um aumento de 8% em relação ao controle, próximo a 50 mg kg<sup>-1</sup>, aumento não condizente com o conteúdo de Zn deste amenizante (296,5 mg kg<sup>-1</sup>) em função da dose aplicada. Os valores médios de cada amenizante estão mostrados na Tabela 9.

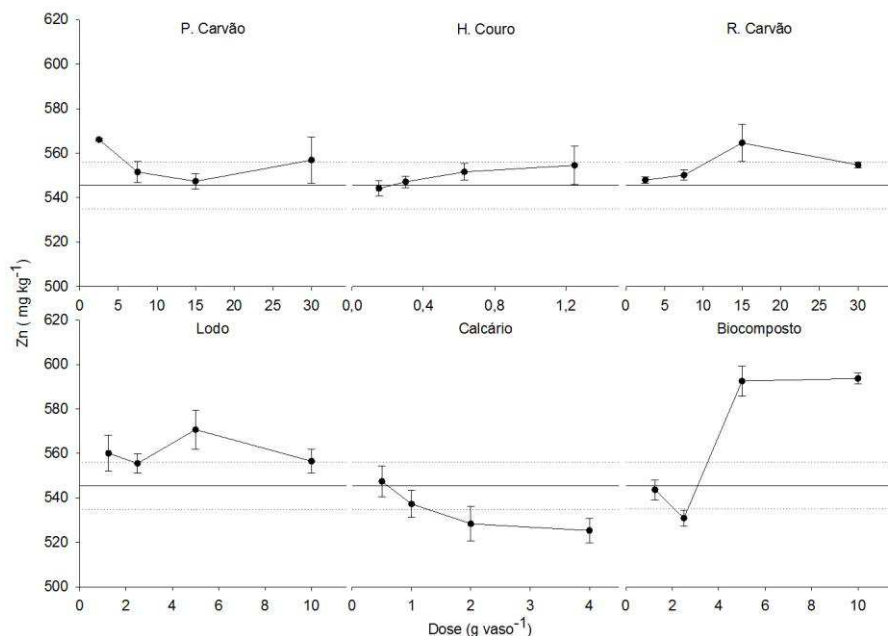


Figura 27 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Zn do solo 18

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Os resultados anteriormente apresentados são semelhantes aos de Fellet et al. (2011). Esses autores não observaram variação na mobilidade de Zn em solos provenientes de uma área de mineração após a aplicação de carvão. Simonete e Kiehl (2002) verificaram aumento no teor de Zn após a aplicação de doses de lodo em um Argissolo, enquanto Joris et al. (2012) registraram aumento da capacidade de adsorção de Zn pelo solo após a aplicação de calcário.

Sabe-se que a capacidade de adsorção dos materiais é finita. Assim, a ausência de efeito do pó e do resíduo de carvão pode estar relacionada à alta concentração de elementos-traço neste solo, os quais (com base na afinidade) devem ter saturados os sítios de adsorção destes amenizantes e, conseqüentemente, reduzido os sítios que seriam ocupados pelo Zn. Além disso,

os teores são tão elevados que a quantidade de matriz orgânica possivelmente não foi suficiente para proporcionar reduções significativas.

Ressalta-se que, o efeito dos amenizantes para um elemento-traço pode ser afetado pela presença de outro através da adsorção competitiva. Moreira e Alleoni (2010), ao avaliarem a adsorção em solos tropicais em sistemas competitivo, observaram a seguinte sequência de afinidade:  $Cu > Cd > Zn > Ni$ . Essa, portanto, pode ser outra justificativa para a ausência de efeito do pó e do resíduo de carvão, sendo que estes amenizantes proporcionaram as maiores reduções nos teores de Cd. Este elemento possivelmente deve ter ocupado grande parte dos sítios de adsorção e, conseqüentemente, reduzido o número de sítios em que o Zn poderia se ligar.

O calcário foi o responsável pela maior redução na disponibilidade de Zn. Essa redução deve estar associada à interação deste elemento-traço com a fração carbonato, formando precipitados (KABATA-PENDIAS, 2011). Esses resultados estão de acordo com o relatado por Ribeiro-Filho et al. (2001), que observaram redução na fração trocável de Zn e aumento da fração residual após a aplicação de doses crescentes de carbonatos em solos contaminados por elemento-traço. Estes autores também obtiveram incremento nos teores de Zn em extrator DTPA após a aplicação de amenizantes de matriz orgânica e pouca influência para os tratamentos com carbonatos.

#### **d) Chumbo**

Ao analisar os dados para a variável Pb, verificou-se diferença estatística entre os amenizantes e efeito de dose para todos, com exceção do calcário e do lodo. Comparado com os demais solos, este é o que apresenta os menores teores de Pb. Conforme apresentado anteriormente, essa área possivelmente recebeu concentrado de minério de Zn, que em sua produção, principalmente nas operações de flotação, remove parte do Pb contido nos minerais objetivando a



produção de “concentrado” com menos impurezas. Assim, essa área, ao ter recebido este concentrado, foi enriquecida principalmente com Zn e em menor proporção Cd e Pb.

Dos amenizantes analisados, o pó e o resíduo de carvão foram os únicos que apresentaram médias superiores a do controle, diferentemente do amenizante hidrolisado de couro, que proporcionou redução significativa nos teores de Pb até a terceira dose, e dos amenizantes lodo, calcário e biocomposto que não diferiram do controle. Exceções ocorreram apenas na primeira dose de lodo e biocomposto e na terceira de calcário, que proporcionaram uma pequena redução (Tabela 10 e Figura 28).

Tabela 10 Média dos teores fitodisponíveis de Pb no solo 18 após aplicação dos amenizantes

| Amenizante           | Pb                          |
|----------------------|-----------------------------|
|                      | --- mg kg <sup>-1</sup> --- |
| Biocomposto          | 11,2 c                      |
| Calcário             | 10,8 cd                     |
| Pó de carvão         | 12,9 a                      |
| Resíduo de carvão    | 11,9 b                      |
| Hidrolisado de couro | 10,5 d                      |
| Lodo                 | 11 c                        |

As médias seguidas das mesmas letras não diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey.

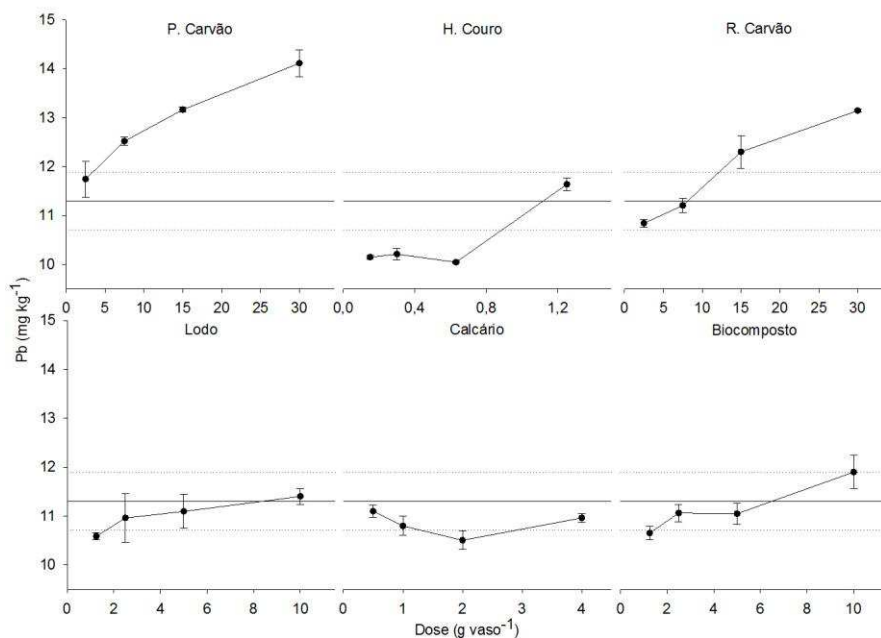


Figura 28 Efeito da aplicação dos amenizantes sobre os teores fitodisponíveis (DTPA) de Pb do solo 18

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Quanto à redução nos teores de Pb com a aplicação de calcário, apesar de pequena, está associada à precipitação de carbonatos. Isso por não haver alterações significativas no pH do solo (KABATA-PENDIAS, 2011), confirmando desta forma, a calagem como uma importante ferramenta na redução da toxicidade de metais em solo (ADRIANO et al., 2004).

Esperava-se que a aplicação de lodo e hidrolisado de couro proporcionasse elevação nos teores de Pb, devido à acidificação do meio e pela possível formação de complexos de Pb com ácidos orgânicos de baixo peso molecular (liberados durante a mineralização desta matéria orgânica mais lábil) (KABATA-PENDIAS, 2011). Também, que a aplicação de pó e resíduo de carvão reduzisse a disponibilidade de Pb devido à forte influência da matéria

orgânica sobre as frações de Pb decorrente de sua alta afinidade por ligantes orgânicos. Entretanto, isso não foi observado.

Estes resultados são semelhantes aos de Ribeiro-Filho et al. (2001). Esses autores, ao determinarem os teores de Pb em rejeito de mineração de zinco, após tratados com amenizantes orgânicos e inorgânicos (vermicomposto, serragem, substrato comercial, carbonato e gesso), não verificaram efeito dos tratamentos ou aumento da solubilidade deste elemento-traço determinado em extrator DTPA.

Pierangeli et al. (2001a) também não encontraram correlação entre a capacidade máxima de adsorção de Pb em Latossolos com os teores de matéria orgânica. Isso, possivelmente, devido à natureza variável da matéria orgânica, o que, constitui em parte uma justificativa para o comportamento distinto das matrizes orgânicas aqui estudadas.

Por fim, diante do exposto, verifica-se que a seleção dos amenizantes nesta área foi dificultada pela diversidade de comportamento observado. Entretanto, os amenizantes pó de carvão, resíduo de carvão e calcário proporcionaram alterações no solo que são favoráveis ao desenvolvimento de plantas. O amenizante calcário se destaca pela capacidade de redução na disponibilidade de Zn. Entretanto, o amenizante calcário mostrou-se pouco eficiente em reduzir os teores de Cd, o que pode, portanto, afetar a sua viabilidade. Os amenizantes pó e resíduo de carvão se destacaram pelo seu efeito sobre os teores de Cd e Cu. Em contrapartida, elevaram a disponibilidade de Pb, o que pesa negativamente. Cabe ressaltar, que, mesmo avaliando o efeito dos amenizantes sobre atributos do solo, é importante incluir o comportamento de espécies vegetais nesta avaliação. Neste contexto, a discussão dos resultados da adição dos amenizantes sobre as variáveis que se seguem (IVG, G% e Sobrevivência) irá contribuir efetivamente na seleção do amenizante, pois refletem as condições de desenvolvimento das plantas.

### **4.3 Parte III – Alterações no desenvolvimento de plantas e seleção dos amenizantes**

Os testes de germinação podem ser utilizados como avaliação aguda da toxidez, enquanto que o acompanhamento do desenvolvimento pode ser considerado como teste crônico (CRUZ et al., 2013). Em virtude do objetivo deste trabalho, foram selecionadas as seguintes variáveis: índice de velocidade de geminação (IVG, número de plantas pelo número de dias após a semeadura), germinabilidade (G, %), sobrevivência (S, %) e altura (cm), de forma que fosse possível selecionar o amenizante que melhor auxilie na recuperação das áreas em estudo.

Nesta avaliação, para que o amenizante seja considerado viável, ele deverá proporcionar melhorias na germinação das sementes, aumentar a sobrevivência das plantas germinadas e, por fim, proporcionar o melhor desenvolvimento vegetal.

O IVG é um índice que reflete a velocidade média de germinação das sementes. Ele é capaz de expressar as condições de desenvolvimento do meio, sendo o maior valor indicativo das melhores condições para a germinação (RANAL; SANTANA, 2006). Esse índice consegue também expressar o efeito adverso dos elementos-traço sobre a capacidade de germinação, podendo apenas retardar ou, até mesmo, impedir a sua ocorrência. Esse efeito é variável de acordo com o elemento-traço e entre as espécies e cultivares de plantas, sendo esse último, geralmente associado às características intrínsecas do tegumento, como anatomia e permeabilidade (WIERZBICKA; OBIDZIŃSKA, 1998). Assim, isolando o efeito semente (por tratarmos apenas de uma espécie), este índice será capaz de refletir as melhores condições de germinação proporcionadas pelos solos tratados com diferentes tipos e quantidades dos amenizantes.

A germinabilidade refere-se à proporção do número de sementes germinadas. Utilizou-se a germinabilidade como um parâmetro auxiliar visando avaliar o efeito dos amenizantes na redução da toxidez causada pelos elementos-traço. Por outro lado, a sobrevivência refere-se à proporção de plantas que sobreviveram 30 dias após o teste de germinação, sendo esse parâmetro utilizado como uma medida da eficácia do amenizante. E, por fim, como parâmetro complementar, foi medido a altura das plantas, que além de refletir a redução na toxidez, expressa, em parte, as variáveis nutricionais.

#### **4.3.1 Solo 1**

Dentre os parâmetros avaliados, não houve diferença estatística para a sobrevivência. Também não se observou efeito de dose para nenhum dos parâmetros. Conforme expresso na Tabela 11, o calcário foi aquele que apresentou os resultados menos favoráveis para altura de planta, diferentemente do lodo e do resíduo de carvão, os quais se destacaram dentre os demais, tanto para altura, quanto para os outros atributos. Ressalta-se que os amenizantes biocomposto, hidrolisado de couro e pó de carvão, assim como o lodo de esgoto e resíduo de carvão, também apresentam potencial para a utilização em programas de recuperação de áreas degradadas.

Tabela 11 Avaliação do desenvolvimento de *A. gayanus* no solo 1

| Amenizante           | IVG*    |    | G*            |    | S*   |   | Altura*  |    |
|----------------------|---------|----|---------------|----|------|---|----------|----|
|                      |         |    | ----- % ----- |    |      |   | cm       |    |
| Biocomposto          | 2,54    | ab | 67            | ab | 80   | a | 33,6     | a  |
| Calcário             | 1,98    | b  | 63            | b  | 71   | a | 18,4     | c  |
| Pó de carvão         | 2,7     | ab | 74            | ab | 76   | a | 28,2     | ab |
| Resíduo de carvão    | 2,91    | a  | 79            | a  | 83   | a | 30,7     | ab |
| Hidrolisado de couro | 2,64    | ab | 77            | ab | 77   | a | 27,4     | b  |
| Lodo                 | 3,4     | a  | 80            | a  | 85   | a | 31,7     | ab |
| Solo sem amenizante  | 2,7±0,3 |    | 78±2          |    | 71±8 |   | 23,7±4,2 |    |

IVG = Índice de velocidade de germinação; G = Germinabilidade; S = Sobrevivência.

\* As médias seguidas das mesmas letras não diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey.

Com base nas alterações observadas nos atributos do solo, o amenizante resíduo de carvão foi indicado para ser utilizado devido às alterações favoráveis nos teores de Cd, Zn, Cu e Pb, além de elevar o pH do solo a uma faixa agronomicamente considerada boa, favorecendo desta forma a disponibilidade dos nutrientes, o que é confirmado através do desenvolvimento vegetal. Entretanto, para o lodo, não foi constatado efeito sobre a elevação do pH e seu efeito foi menos expressivo sobre a redução da concentração dos elementos-traço quando comparado aos demais, o que certamente não foi uma limitação para os parâmetros IVG, G, S e altura de planta.

Quanto às alterações provocadas no solo, os resultados obtidos entre os amenizantes foram bastante semelhantes e mesmo que as alterações provocadas por alguns tenham sido menos intensas, percebe-se que possivelmente foram compensadas por questões nutricionais, como é o caso do lodo, que apresenta um considerável teor de nutrientes (Cu, P, S, Ca, Ni, Mg e K), elemento benéfico (Si), além de uma baixa relação C/N (Tabelas 3 e 4). Ressalta-se que, neste solo, os teores de Cu são baixos ( $\cong 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e que o lodo proporcionou

elevação da disponibilidade deste nutriente para teores acima de  $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ , destacando-se dentre os demais.

Analisando-se a sequência dos gráficos de IVG, G% e S% (Figuras 29, 30 e 31) percebe-se que mesmo não havendo efeito de dose para o resíduo de carvão e lodo, identifica-se uma tendência de redução desses índices em função das doses, levando a valores que não se diferenciam do controle. Desta forma, não há justificativas para o uso das maiores doses, sendo apenas indicados os tratamentos utilizando lodo nas doses 1,25 e 2,5  $\text{g vaso}^{-1}$  e resíduo de carvão na dose 2,5  $\text{g vaso}^{-1}$ .

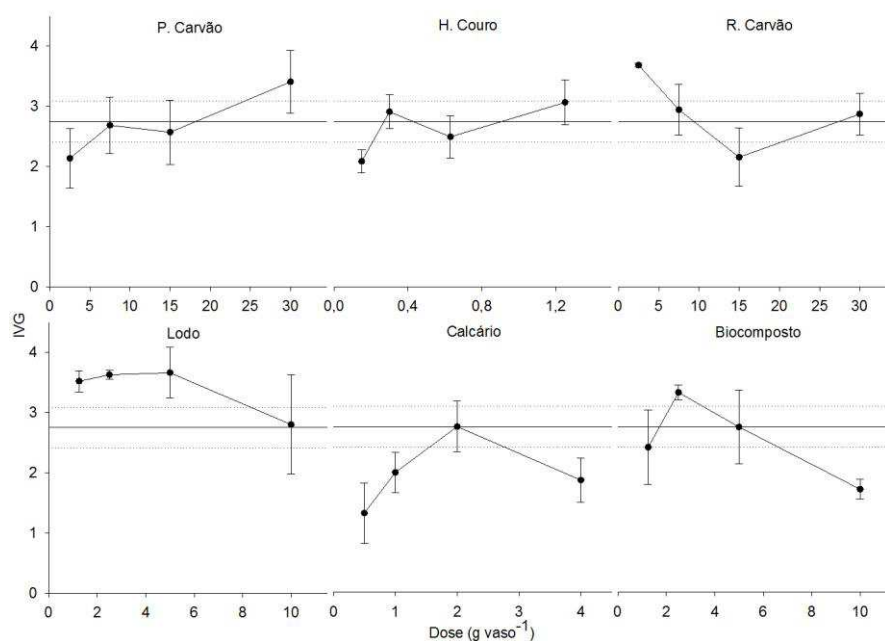


Figura 29 Efeito dos amenizantes sobre o índice de velocidade de germinação das sementes de *A. gyanus* cultivadas no solo 1

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

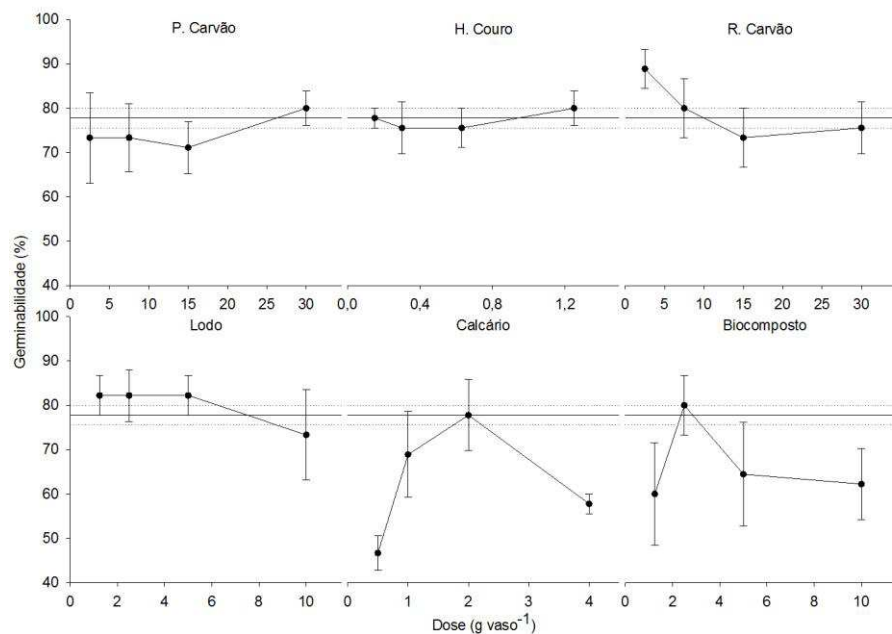


Figura 30 Efeito dos amenizantes sobre a germinabilidade das sementes de *A. gayanus* cultivadas no solo 1

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.



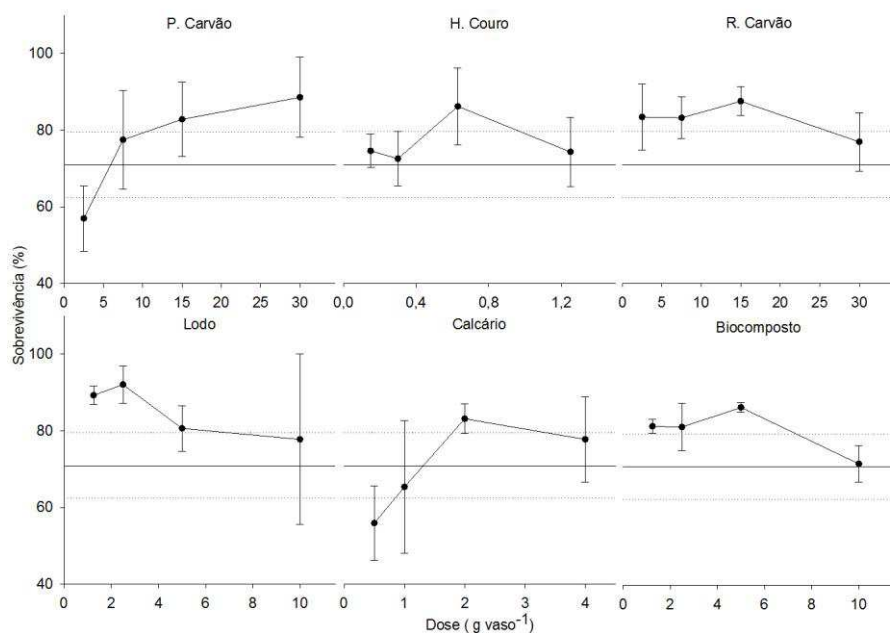


Figura 31 Efeito dos amenizantes sobre a sobrevivência de plântulas de *A. gayanus* cultivadas no solo 1

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Não se deve descartar a utilização de outros tratamentos que também se destacaram, como o calcário na dose de 2 g vaso<sup>-1</sup> e biocomposto na dose de 2,5 g vaso<sup>-1</sup>. Estes tratamentos aumentam a taxa de sobrevivência, o que é bastante favorável quando objetiva-se a recuperação de uma área degradada. Assim recomenda-se que esses tratamentos, juntamente com os anteriormente mencionados, sejam testados em campo para verificar sua eficiência mediante as condições naturais da área, que em geral não são tão favoráveis quando comparadas às laboratoriais. Outro teste a ser realizado em campo, seria a combinação de amenizantes para que os benefícios de um possam ser potencializados pelos benefícios de outro.

### 4.3.2 Solo 7

Houve diferença estatística entre os amenizantes para todos os parâmetros avaliados. O efeito das doses somente foi observado para o calcário (IVG, G, altura), o hidrolisado de couro (S e altura) e o resíduo de carvão (IVG).

Conforme observado na Tabela 12, os resultados de IVG e G% obtidos para o controle (solo que não recebeu amenizante) foram altos quando comparados com os demais tratamentos e solos. Tomando-se apenas estes dois índices como indicadores, a utilização dos amenizantes neste solo seria questionável, pois, excetuando o tratamento com calcário na dose 0,5 g vaso<sup>-1</sup> (Figuras 32 e 33) todos os demais proporcionaram reduções no IVG e na G%.

Tabela 12 Avaliação do desenvolvimento de *A. gayanus* no solo 7

| Amenizante           | IVG*     |     | G*            |   |       |    | S*      |    | Altura* |  |
|----------------------|----------|-----|---------------|---|-------|----|---------|----|---------|--|
|                      |          |     | ----- % ----- |   |       |    |         |    | cm      |  |
| Biocomposto          | 2,57     | abc | 60            | a | 86    | a  | 6,4     | ab |         |  |
| Calcário             | 2,62     | abc | 69            | a | 84    | a  | 6,8     | ab |         |  |
| Pó de carvão         | 2,3      | bc  | 56            | a | 88    | a  | 5,8     | ab |         |  |
| Resíduo de carvão    | 3,37     | ab  | 77            | a | 77    | ab | 7,2     | a  |         |  |
| Hidrolisado de couro | 2,11     | c   | 58            | a | 52    | b  | 5,1     | b  |         |  |
| Lodo                 | 3,49     | a   | 76            | a | 80    | ab | 6,7     | ab |         |  |
| Solo sem amenizante  | 4,03±0,2 |     | 84±10         |   | 75±21 |    | 5,5±0,2 |    |         |  |

IVG = Índice de velocidade de germinação; G = Germinabilidade; S = Sobrevivência

\* As médias seguidas das mesmas letras não diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey.

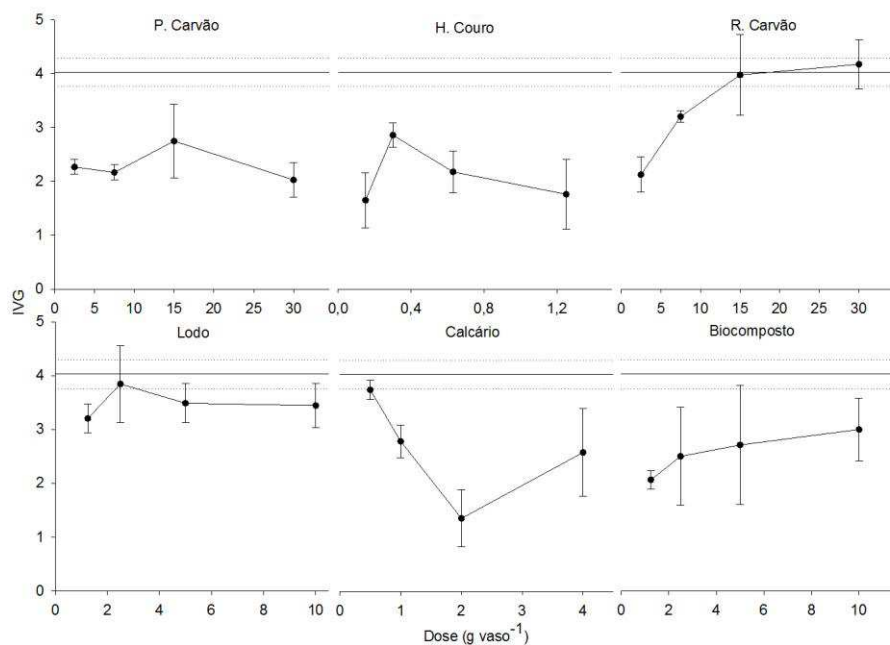


Figura 32 Efeito dos amenizantes sobre o índice de velocidade de germinação de sementes de *A. gyanus* cultivadas no solo 7

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

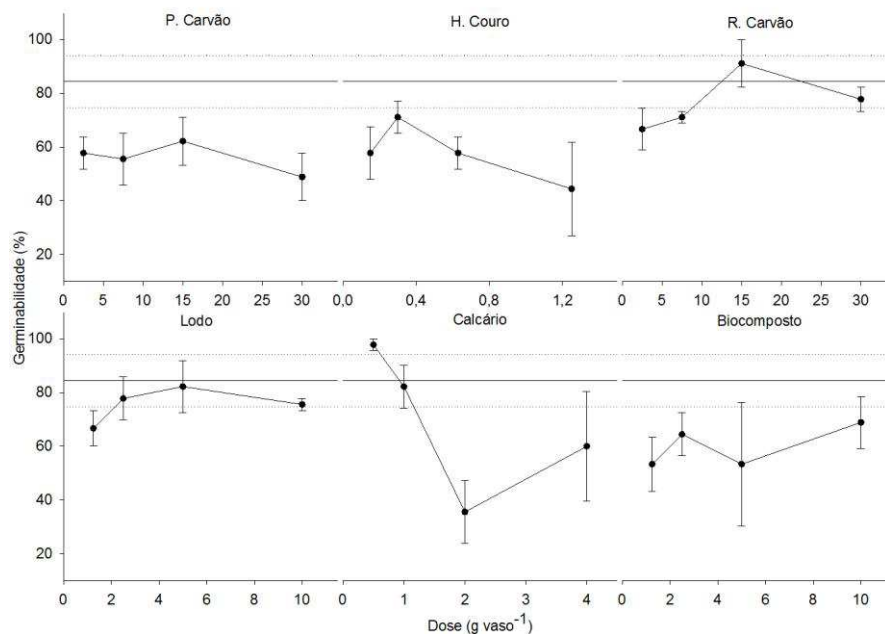


Figura 33 Efeito dos amenizantes sobre a germinabilidade de sementes de *A. gayanus* cultivadas no solo 7

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Dentre os amenizantes, os melhores resultados foram observados para lodo e resíduo de carvão. Sabe-se que o Cd é nocivo ao desenvolvimento das plantas. Assim, mesmo o resíduo de carvão tendo elevado o pH, ele também foi o que mais reduziu os teores de Cd, sendo portanto, uma das justificativas para o seu melhor desempenho. O amenizante pó de carvão, mesmo reduzindo os teores de Cd de forma semelhante ao resíduo, provavelmente apresentou resultado inferior devido ao aumento da disponibilidade de Pb, que, como relatado na literatura, tem a capacidade de retardar a germinação (WIERZBICKA; OBIDZIŃSKA, 1998). Este possivelmente também foi o motivo dos menores resultados para o hidrolisado de couro. Ressalta-se que para o hidrolisado de couro, outros fatores como o elevado teor de cromo e a

presença de sódio, podem também ter contribuído para a redução na germinabilidade.

As Figuras 34 e 35 apresentam os gráficos para a S e a altura. Conforme observado, a sobrevivência foi pouco afetada pela utilização dos amenizantes, excetuando os tratamentos utilizando as doses de 2,5 e 5 g vaso<sup>-1</sup> de hidrolisado de couro, que tiveram S inferior a 40%. Tais resultados foram diferentes dos observados nas alturas das plantas, que foi mais sensível aos tratamentos, conseguindo, desta forma, demonstrar as reduções nos teores de elementos-traço e o fornecimento de nutrientes.

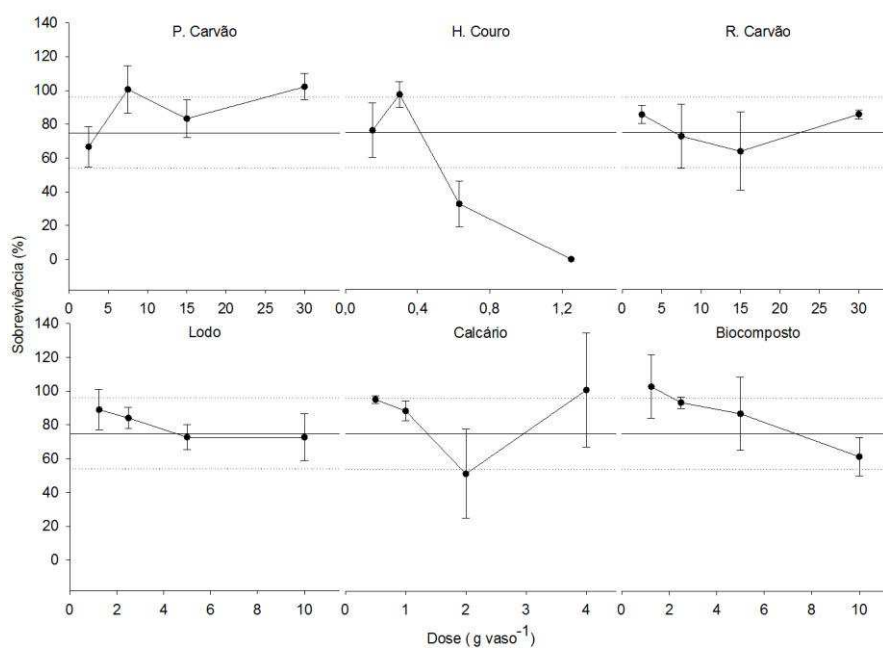


Figura 34 Efeito dos amenizantes sobre a sobrevivência de plântulas de *A. gayanus* cultivadas no solo 7

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

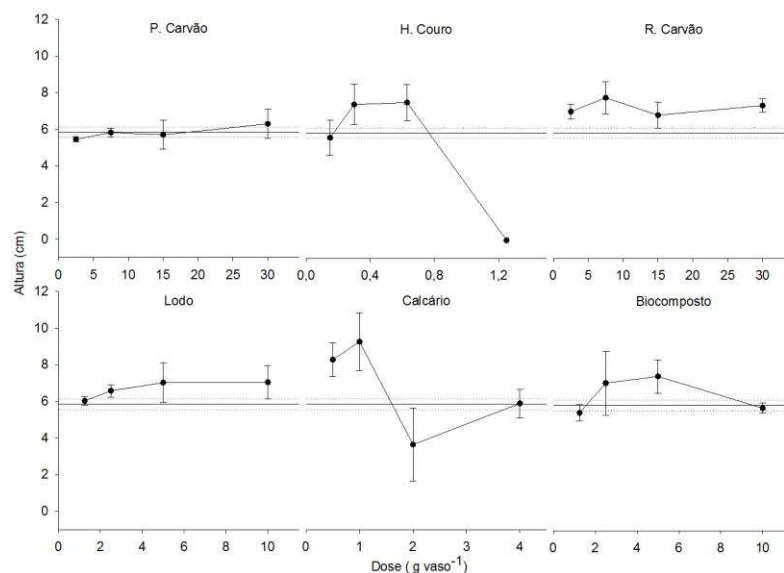


Figura 35 Efeito dos amenizantes sobre a Altura de *A. gayanus* cultivadas no solo 7

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Analisando-se a Figura 35, verifica-se que as primeiras doses dos tratamentos com biocomposto, calcário, hidrolisado de couro, resíduo de carvão e as maiores doses de lodo proporcionaram um melhor desenvolvimento das plantas. Entretanto, nem todos esses tratamentos são recomendados. Os amenizantes biocomposto e hidrolisado de couro, apesar de apresentarem bom desenvolvimento vegetal combinado com uma alta sobrevivência, também apresentaram uma baixa germinação, o que inviabiliza seu uso.

Resultados diferentes foram observados para os tratamentos 15 g vaso<sup>-1</sup> de resíduo de carvão, 0,5 g vaso<sup>-1</sup> de calcário e 5 g vaso<sup>-1</sup> de lodo, que além de proporcionarem boas condições, que refletiram em um maior crescimento e sobrevivência, também tiveram germinação igual ou superior ao controle, viabilizando-se desta forma, o seu uso. Assim, recomenda-se o teste destas doses em campo para que seja comprovada a sua eficiência.

### 4.3.3 Solo 17

Para o solo 17, em nenhum dos parâmetros analisados observou-se diferença estatística. Entretanto, efeitos de doses dos amenizantes foram verificados no biocomposto para sobrevivência e no calcário, lodo, resíduo e pó de carvão para a variável altura de plantas.

Conforme se observa na Tabela 13, não houve nenhum amenizante que se destacasse entre si por apresentar o melhor resultado para todos os índices. Isso possivelmente ocorre devido à associação dos impedimentos químicos (altos teores de Pb e Al) ao baixo teor de nutrientes. Desta forma, um amenizante, mesmo que não tenha reduzido de maneira significativa os teores de elemento-traço, mas tenha fornecido nutrientes, pode igualar-se a outro que obteve efeito marcante sobre os teores de elemento-traço, mas não fornece grande quantidade de nutrientes. Como exemplo cita-se lodo e resíduo de carvão.

Tabela 13 Avaliação do desenvolvimento de *A. gyanus* no solo 17

| Amenizante           | IVG*    |   | G*            |   |      |   | S*       |   | Altura* |  |
|----------------------|---------|---|---------------|---|------|---|----------|---|---------|--|
|                      |         |   | ----- % ----- |   |      |   |          |   | cm      |  |
| Biocomposto          | 3,18    | a | 60            | a | 130  | a | 23,7     | a |         |  |
| Calcário             | 2,51    | a | 56            | a | 122  | a | 26,2     | a |         |  |
| Pó de carvão         | 2,86    | a | 65            | a | 127  | a | 21,6     | a |         |  |
| Resíduo de carvão    | 2,69    | a | 59            | a | 111  | a | 21,8     | a |         |  |
| Hidrolisado de couro | 2,65    | a | 61            | a | 105  | a | 20,9     | a |         |  |
| Lodo                 | 2,88    | a | 51            | a | 142  | a | 23,1     | a |         |  |
| Solo sem amenizante  | 3,2±0,6 |   | 62±2          |   | 86±9 |   | 17,9±1,7 |   |         |  |

IVG = Índice de velocidade de germinação; G = Germinabilidade; S = Sobrevivência

\* As médias seguidas das mesmas letras não diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey.

Chama a atenção os dados de sobrevivência superiores a 100%. Esses resultados refletem o elevado teor de Pb presente neste solo, o qual, deve ter retardado a germinação. Assim, mesmo com os resultados de germinabilidade tendo sido, em grande parte, inferiores ao controle, os valores de sobrevivência de 100% indicam que as sementes ainda estavam viáveis e que continuaram a germinar (diferentemente do solo que não recebeu amenizante), evidenciando desta forma o efeito benéfico da aplicação dos amenizantes. Esse efeito também é percebido quando se analisa a altura das plantas, que, além disso, expressa a melhoria das condições nutricionais..

Diante destes resultados, tem-se duas alternativas, testar em campo apenas pó e resíduo de carvão, por terem sido os amenizantes que proporcionaram os melhores resultados quanto à redução nos teores de Cd, Zn e Pb, ou testar todos os amenizantes, visto que não foi possível selecioná-los baseando-se nos índices, pois apresentaram resultados semelhantes.

#### **4.3.4 Solo 18**

Neste solo observou-se diferença estatística para todos os parâmetros avaliados e o efeito de dose para o biocomposto (IVG, G e S), o resíduo de carvão (IVG), o pó de carvão (S e altura) e para o calcário (altura).

O elevado teor de elementos-traço presente neste solo é evidenciado através dos menores valores dos índices, diferentemente do ocorrido para os outros solos. Neste solo, o resíduo de carvão, o lodo e o biocomposto apresentaram melhores índices comparado aos demais amenizantes, excetuando-se o parâmetro sobrevivência, para o lodo (Tabela 14).



Tabela 14 Avaliação do desenvolvimento de *A. gayanus* no solo 18

| Amenizante           | IVG*     |   | G*            |   | S*    |    | Altura* |    |
|----------------------|----------|---|---------------|---|-------|----|---------|----|
|                      |          |   | ----- % ----- |   |       |    | cm      |    |
| Biocomposto          | 2,57     | a | 52            | a | 42    | b  | 3,9     | ab |
| Calcário             | 1,17     | b | 27            | b | 19    | bc | 2,4     | bc |
| Pó de carvão         | 0,81     | b | 23            | b | 35    | b  | 2,9     | bc |
| Resíduo de carvão    | 3,04     | a | 62            | a | 81    | a  | 5,7     | a  |
| Hidrolisado de couro | 0,82     | b | 17            | b | 5     | c  | 0,7     | bc |
| Lodo                 | 2,72     | a | 60            | a | 26    | bc | 4,2     | ab |
| Solo sem amenizante  | 0,95±0,3 |   | 20±7          |   | 22±11 |    | 2,6±1,4 |    |

IVG = Índice de velocidade de germinação; G = Germinabilidade; S = Sobrevivência.

\* As médias seguidas das mesmas letras não diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey.

Dos três amenizantes que se destacaram, apenas o resíduo de carvão e o biocomposto são indicados, pois o índice de S para o lodo pouco diferenciou do controle. Para o resíduo de carvão, conforme observado na Figura 36, apenas as doses iniciais são recomendadas em virtude dos melhores resultados. Já para o biocomposto (Figuras 36, 37 e 38), recomendam-se apenas os tratamentos com 5 e 10 g vaso<sup>-1</sup>, por terem proporcionado uma maior sobrevivência.

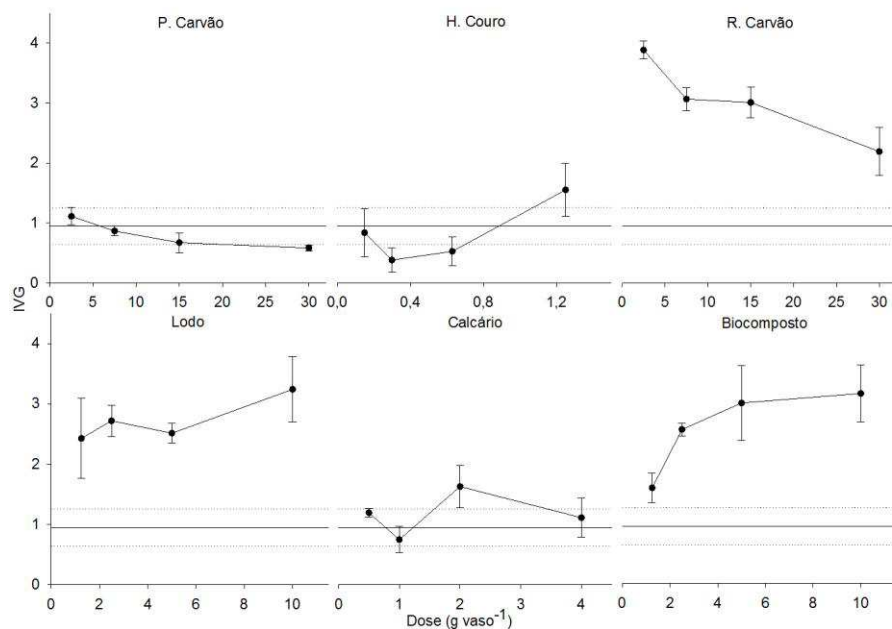


Figura 36 Efeito dos amenizantes sobre o índice de velocidade de germinação de sementes de *A. gayanus* cultivadas no solo 18

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

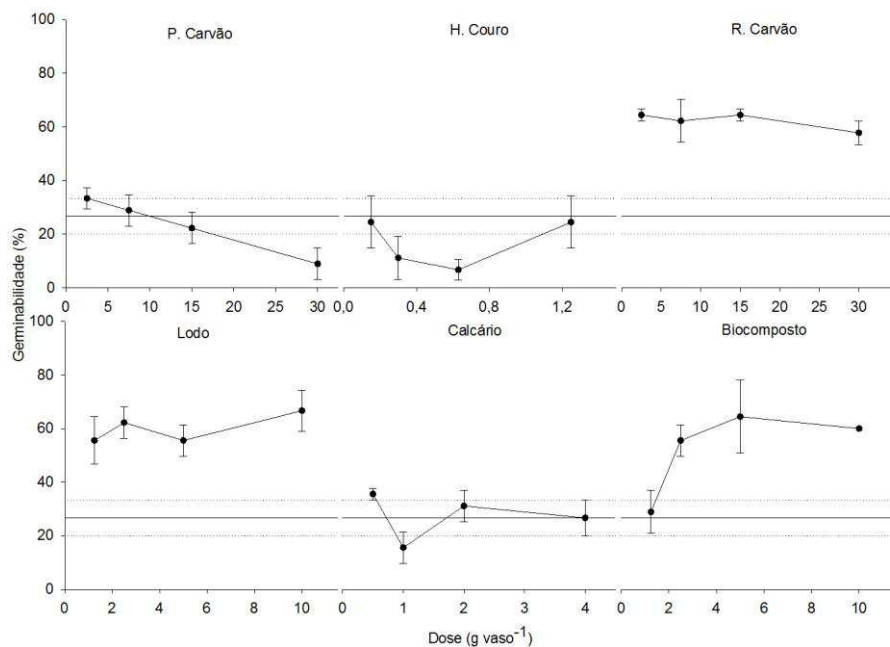


Figura 37 Efeito dos amenizantes sobre a germinabilidade de sementes de *A. gayanus* cultivadas no solo 18

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

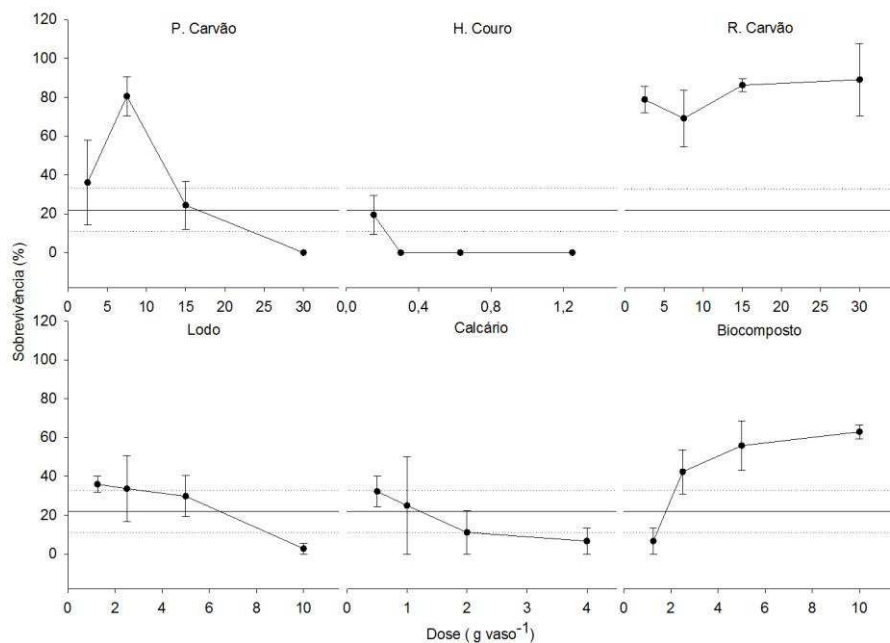


Figura 38 Efeito dos amenizantes sobre a sobrevivência de plântulas de *A. gayanus* cultivadas no solo 18

Nota: A barra contínua representa a média do controle e as barras tracejadas acima e abaixo representam o erro padrão das médias do controle.

Por fim, devido ao melhor desempenho do biocomposto e do resíduo de carvão, recomenda-se o teste das doses anteriormente mencionadas em campo, para que seja comprovada a sua eficiência.

## 5 CONCLUSÕES

Diante do exposto, é possível concluir que:

- a) A aplicação dos amenizantes altera a disponibilidade dos elementos-traço nos solos, sendo o comportamento dos amenizantes variável em função da capacidade tampão de cada solo e do modo de ação de cada amenizante;
- b) O calcário e os carvões são os amenizantes que mais elevaram o pH do solo e, conseqüentemente, os que mais reduziram os teores fitodisponíveis de Cd e Zn.
- c) Os teores de Cu e Pb mostraram elevada variabilidade em função dos amenizantes testados.
- d) O IVG e a G% são afetados de maneira distinta em cada um dos solos, sendo aumentados pela aplicação de resíduo de carvão, lodo e biocomposto em solo com elevado teor de elementos-traço.
- e) O resíduo de carvão é o melhor amenizante, destacando-se dentre os demais. Outros tratamentos também tiveram efeito positivo, dentre eles, as doses 1,25 e 2,5 g vaso<sup>-1</sup> de lodo para o solo 1; as doses de 0,5 g vaso<sup>-1</sup> de calcário e 5 g vaso<sup>-1</sup> de lodo no solo 7; e as doses de 5 e 10 g vaso<sup>-1</sup> de biocomposto no solo 18.

## REFERÊNCIAS

- ACCIOLY, A. M. A. et al. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 775–783, ago. 2004.
- ADRIANO, D. C. et al. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, n. 2-4, p. 121–142, Oct. 2004.
- ALMEIDA, J. A. de; ERNANI, P. R.; MAÇANEIRO, K. C. Recomendação alternativa de calcário para solos altamente tamponados do extremo sul do Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, n. 4, p. 651–656, dez. 1999.
- ALVAREZ, V. H. et al. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. (Ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. Viçosa: CFSEMG, 1999. p. 359-382.
- AMARAL, D. C. **Estudos ultraestruturais e da capacidade bioacumuladora de Zn, Cd e Pb por plantas em área de mineração de zinco**. 2013, 99 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B. et al. Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 17–21, mar. 1997.
- ARAÚJO, A. S. A. et al. Fitorremediação de solos contaminados com arsênio (As) utilizando braquiária. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 1, p. 84–91, fev. 2011.
- ASSIS, M. R. de et al. Qualidade e rendimento do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 291–302, set. 2012.
- ASSIS, R. L. de et al. Fitorremediação de solo contaminado com o herbicida picloram por plantas de capim pé de galinha gigante. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 11, p. 1131–1135, nov. 2010.

BALASSA, G. C.; SOUZA, D. C. de; LIMA, S. B. de. Evaluation of the potential of *Pontederia parviflora* Alexander in the absorption of copper (Cu) and its effects on tissues. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, Maringá, v. 32, n. 3, p. 311–316, Sept. 2010.

BASTA, N. T.; RYAN, J. A.; CHANEY, R. L. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 34, n. 1, p. 49–63, Feb. 2005.

BAVARESCO, J. **Dinâmica do cromo em solos fertilizados com proteína hidrolisada de couro**. 2012. 75 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BEESELEY, L. et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 159, n. 12, p. 3269–3282, Dec. 2011.

BEESELEY, L.; MARMIROLI, M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. **Environmental Pollution**, Barking, v. 159, n. 2, p. 474–80, Feb. 2011.

BEESELEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J. L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. **Environmental Pollution**, Barking, v. 158, n. 6, p. 2282–2287, June 2010.

BENITES, V. de M. et al. Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura : aprendendo com as terras pretas de índio. In: TEIXEIRA, W. G. et al. (Ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 285–296.

BEZERRA, F. B. et al. Lodo de esgoto em revegetação de área degradada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 3, p. 469–476, mar. 2006.

BHARTI, S.; BANERJEE, T. K. Phytoremediation of the coalmine effluent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 81, p. 36–42, July 2012.

BOEIRA, R. C.; LIGO, M. A. V.; DYNIA, J. F. Mineralização de nitrogênio em solo tropical tratado com lodos de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 11, p. 1639–1647, Nov. 2002.

BOEIRA, R. C.; SOUZA, M. D. de. Estoques de carbono orgânico e de nitrogênio, pH e densidade de um Latossolo após três aplicações de lodos de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 3, p. 581–590, June 2007.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaios para determinar a (Bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 394–400, fev. 2008.

BRASIL. Governo do Estado de Minas Gerais. Protocolo N° 0529581/2012. Parecer único. **SUPRAMNOR**, Unaí, p. 1-26, jul. 2012. Disponível em: <<https://www.google.com.br/#q=0529581+2012>>. Acesso em: 12 abr. 2013.

BRASIL. Governo do Estado de Minas Gerais. Protocolo n° 512619/2010. Parecer único. **SUPRAMNOR**, Unaí, p. 1-47, nov. 2010. Disponível em: <<https://www.google.com.br/#q=Parecer+%C3%BAnico+-+Protocolo+N%C2%BA+512619%2F2010>>. Acesso em: 12 abr. 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução do CONAMA N° 357, de 17 março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, seção 1, p. 58-65, mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2013.

BRASIL. Processo COPAM n°104/1988/047/2009. Atendimento às condicionantes 1 e 7. Vazante Votorantim Metais. **Diário Executivo e Legislativo**, Brasília, cad. 1, 23 jun. 2011.

BRASIL. Resolução Conama n° 375/2006 de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 167, p. 141-146, ago 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=506>>. Acesso em: 13 ago 2013.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 399–403, jun. 2004.



CARMONA, R.; MARTINS, C. R.; FÁVERO, A. P. Fatores que afetam a germinação de sementes de gramíneas nativas do cerrado. **Revista Brasileira de Sementes**, Campinas, v. 20, n. 1, p. 16–22, 1998.

CARVALHO, S. R. de et al. Instrumentação térmica aplicada ao processo de produção de carvão vegetal em fornos de alvenaria. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 36, n. 4, p. 787–796, ago. 2012.

CHEN, H.-L. et al. Effect of biosolids and Cd/Pb interaction on the Growth and Cd accumulation of brassica rapa grown in Cd-Contaminated soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 206, n. 1-4, p. 385–394, June 2009.

CIAVATTA, C. Chromium-containing organic fertilizers from tanned hides and skins: a review on chemical, environmental, agronomical and legislative aspects. **Journal of Environmental Protection**, Irvine, v. 3, n. 11, p. 1532–1541, Nov. 2012.

CIAVATTA, C.; GESSA, C. Chromium-containing fertilizers and their production. In: CANALI, S.; TITTARELLI, F.; SEQUI, P. (Ed.). **Chromium Environmental Issues**. Italy: Franco Angelis, 1997. p. 61–82.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, ago. 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 1 dez. 2013.

CORREIA, L. A. R. et al. **Microscopia de varredura (mev) do lodo de esgoto da ete Vila União**. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE AGROENERGIA, 1., 2012, Palmas. **Anais...** Palmas: Editora da UFT, 2012.

COSTA, E. T. de S. et al. Assessing the tolerance of castor bean to Cd and Pb for phytoremediation purposes. **Biological Trace Element Research**, Clifton, v. 145, n. 1, p. 93–100, Jan. 2012.

COSTA, E. T. de S. et al. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 868–874, mar. 2009.

CRUZ, J. M. et al. Toxicity assessment of contaminated soil using seeds as bioindicators. **Journal of Applied Biotechnology**, Oxford, v. 1, n. 1, p. 1–10, May 2013.

CUNHA, T. J. F. et al. O Carbono pirogênico. In: TEIXEIRA, W. G. et al. (Ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 263–284.

DORES-SILVA, P. R.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. de O. Processo de estabilização de resíduos orgânicos: vermicompostagem versus compostagem. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 5, p. 640–645, mar. 2013.

ESPÓSITO, T. de J.; DUARTE, A. P. Classificação de barragens de contenção de rejeitos de mineração e de resíduos industriais em relação a fatores de risco. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 2, p. 393–398, jun. 2010.

FARGAŠOVÁ, A. Plants as models for chromium and nickel risk assessment. **Ecotoxicology**, London, v. 21, n. 5, p. 1476–1483, July 2012.

FELLET, G. et al. Esse sem sombra de dúvida, foi um dos melhores artigos que já li. Application of biochar on mine tailings: effects and perspectives for land reclamation. **Chemosphere**, Oxford, v. 83, n. 9, p. 1262–1267, maio 2011.

FERREIRA, P. A. A. et al. Eficiência simbiótica de estirpes de *Cupriavidus necator* tolerantes a zinco, cádmio, cobre e chumbo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 1, p. 85–95, jan. 2012.

FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 6, p. 589–608, Dec. 2006.

FORZZA, R. C. **Catálogo de plantas e fungos do Brasil: volume 1**. Rio de Janeiro:Fiocruz, 2013.

FURTINI NETO, A. E. et al. **Fertilidade do solo**. Lavras: Gráfica Universitária, 2001.

GU, J.-D.; WANG, Y. Environmental feedback: lessons from pollution problems in China. **Ecotoxicology**, London, v. 21, n. 6, p. 1583–1584, jun. 2012.

GUTIÉRREZ-GINÉS, M. J.; PASTOR, J.; HERNÁNDEZ, A. J. Integrated approach to assessing the effects of soils polluted with heavy metals on a plant population. **Ecotoxicology**, London, v. 21, n. 7, p. 1965-1978, Oct. 2012.

HOUBEN, D.; EVRARD, L.; SONNET, P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. **Chemosphere**, Oxford, v. 92, n. 11, p. 1450–1457, Sept. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Cidades. **Histórico**. Vazante: IBGE, 2012b. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/cidadesat/historicos\\_cidades/historico\\_conteudo.php?codmun=317100](http://www.ibge.gov.br/cidadesat/historicos_cidades/historico_conteudo.php?codmun=317100)>. Acesso em: 25 set. 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Cidades. **Minas Gerais**. Vazante: IBGE, 2012a. Disponível em: <<http://cod.ibge.gov.br/2WC2>>. Acesso em: 25 set. 2012.

JIANG, J. et al. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 30, n. 229-230, p. 145–50, Aug. 2012.

JIN, C. W. et al. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability. **Chemosphere**, Oxford, v. 59, n. 8, p. 1151–1159, May 2005.

JORIS, H. A. W. et al. Adsorção de metais pesados após calagem superficial em um Latossolo Vermelho sob sistema de plantio direto. **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 43, n. 1, p. 1–10, mar. 2012.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4<sup>th</sup>. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

KIM, K.-R.; OWENS, G. Potential for enhanced phytoremediation of landfills using biosolids--a review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 91, n. 4, p. 791–797, Apr. 2010.

LEE, S.-H. et al. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. **Chemosphere**, Oxford, v. 77, n. 8, p. 1069–1075, Nov. 2009.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soil**. New York: John Wiley, 1979.

LIU, N.; LIN, Z.; MO, H. Metal (Pb, Cd, and Cu)-induced reactive oxygen species accumulations in aerial root cells of the Chinese banyan (*Ficus microcarpa*). **Ecotoxicology**, London, v. 21, June 2012.

LOPES, A. S.; COX, F. R. A survey of the fertility status of surface soils under “Cerrado” vegetation in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 41, n. 4, p. 742, Aug. 1977.

LUO, Y. et al. Short term soil priming effects and the mineralisation of biochar following its incorporation to soils of different pH. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 43, n. 11, p. 2304–2314, Nov. 2011.

MADEJÓN, P. et al. Do amended, polluted soils require re-treatment for sustainable risk reduction?: evidence from field experiments. **Geoderma**, Amsterdam, v. 159, n. 1-2, p. 174–181, Oct. 2010.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1980.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1976.

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

MAGUIRE, J. D. Speed of germination aid in selection and evaluation for seedling emergence and vigor. **Crop Science**, Madison, v. 2, n. 2, p. 176-177, 1962.

MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C.; SILVA, J. J. L. S. da. Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos contaminados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, n. 1, p. 1–11, fev. 2011.

MARTINS, A. F. et al. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 873–878, ago. 2007.

MARTINS, V. **Eficiência agronômica de hidrolisado de couro e resíduo de recurtimento**. 2009. 127 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

- MAŠEK, O. et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. **Fuel**, London, v. 103, n. 1, p. 151–155, Jan. 2013.
- MCBRIDE, M.; SAUVE, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 48, n. 2, p. 337–346, June 1997.
- MELLO, A. de O. **Vazante: meu bem querer**. Vazante: Prefeitura Municipal de Vazante, 2003.
- MELO, É. E. C. de et al. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 3, p. 776–784, jun. 2008.
- MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Editora da UFV, 2009.
- MÉNDEZ, A. et al. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 89, n. 11, p. 1354–1359, Nov. 2012.
- MOREIRA, C. S.; ALLEONI, L. R. F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 67, n. 3, p. 301–307, June 2010.
- MUÑIZ, G. I. B. de et al. Anatomia do carvão de espécies florestais. **Cerne**, Lavras, v. 18, n. 3, p. 471–477, set. 2012.
- NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 8, n. 3, p. 199–216, jul. 2010.
- NAHASS, S.; SEVERINO, J. **Calcário Agrícola no Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM, 2003. (Série Estudos e Documentos, 55).
- NEVES, T. A. et al. Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 319–330, dez. 2011.

NOGUEIROL, R. C. **Extração seqüencial e especiação de metais pesados , e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba , Cu , Ni , Pb e Zn.** 2008. 124 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

OECD GUIDELINES FOR THE TESTING OF CHEMICALS. **Terrestrial plant test: seedling emergence and seedling growth test.** London: OECD Publishing, 2006.

OLIVEIRA, D. Q. L. de et al. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim-elefante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 1, p. 417–424, fev. 2008.

ORGANIC CHEMISTRY INFO. Bordwell pKa table (Acidity in DMSO). [S.l.: s.n], 2012. Disponível em: <<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>>. Acesso em: 15 out. 2013.

ORRICO JUNIOR, M. A. P. et al. Compostagem dos dejetos da bovinocultura de corte: influência do período, do genótipo e da dieta. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 41, n. 5, p. 1301–1307, maio 2012.

PEREIRA, A. R. **Como selecionar plantas para áreas degradadas e controle de erosão.** Belo Horizonte: Editora da Fapi, 2008. Disponível em: <<http://www.deflor.com.br/portugues/pdf/LivroSEAD.pdf>>. Acesso em: 29 nov. 2012.

PEREIRA, B. L. C. et al. Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 37, n. 3, p. 567–576, jun. 2013.

PEREIRA, B. L. S. **Índice S como indicador de qualidade física em classe de solo.** 2012. 94 p. (Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

PEREIRA, E.; CAMPOS, C.; MOTERANI, F. Efeitos do pH, acidez e alcalinidade na microbiota de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando efluentes de suinocultura. **An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté, v. 4, n. 3, p. 157–168, dez. 2009.

PEREZ, G.; DAS, K. C.; ADAMS, T. T. Conversão termoquímica de biomassa em biorefinarias. In: TEIXEIRA, W. G. et al. (Ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia**: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 328–335.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077–1084, ago. 2001b.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 523–532, jul. 2005.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Efeito do pH na adsorção-dessorção de Chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 269–277, jun. 2001c.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 279–288, jun. 2001a.

PINHEIRO, P. C. da C.; FIGUEIREDO, F. J.; SEYE, O. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de Eucalyptus. **Biomassa & Energia**, Viçosa, v. 2, n. 2, p. 159–168, 2005.

PONIZOVSKY, A. A et al. Effect of soil properties on copper release in soil solutions at low moisture content. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 25, n. 3, p. 671–82, mar. 2006.

PROTÁSIO, T. D. P. et al. Avaliação da qualidade do carvão vegetal de *Qualea parviflora*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 295–307, dez. 2011.

RANAL, M. A.; SANTANA, D. G. de. How and why to measure the germination process? **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 1–11, Mar. 2006.

REIS, A. A. dos et al. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 277–290, set. 2012.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. **Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação**. Minas Gerais: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999.

RIBEIRO, K. C. R. **Hidrólise de resíduos de couro curtido ao cromo**. 2003. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

RIBEIRO-FILHO, M. R. et al. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 495–507, jun. 2001.

ROSSINI, O. S.; MINGORANCE, M. D.; LEIDI, E. O. Tolerance to high Zn in the metallophyte *Erica andevalensis* Cabezudo & Rivera. **Ecotoxicology**, London, v. 21, n. 7, p. 2012-2021, Oct. 2012.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. de. Calcário e dolomito. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Ed.). **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. p. 363-391.

SILVA, J. F. da et al. Avaliação microscópica da endogenia microbiana em reatores UASB concêntricos, tratando água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro por via úmida. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 33, n. 2, p. 129–135, abr. 2011.

SILVA, J. Impactos ambientais causados por mineração. **Revista Espaço Sophia**, Tomazina, n. 8, p. 1-13, nov. 2007.

SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; CHANG, A. Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em latossolos tratados com bio sólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 3, p. 1087–1098, jun. 2008.

SIMONETE, M. A.; KIEHL, J. de C. Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto no solo. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 59, n. 3, p. 555–563, set. 2002.

SOUZA, E. R. de et al. Fitoextração de sais pela *Atriplex nummularia* Lindl. sob estresse hídrico em solo salino sódico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 5, p. 477–483, maio 2011.



STEINER, C. et al. Corte e carbonização como uma alternativa ao corte e queima : estudos na Amazônia. In: TEIXEIRA, W. G. et al. (Ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia**: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 298–305.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. (Boletim Técnico, 5).  
UCHIMIYA, M. et al. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: roles of natural organic matter. **Chemosphere**, Oxford, v. 80, n. 8, p. 935–40, Aug. 2010.

TEIXEIRA, A. M. dos S. et al. Caracterização e classificação quanto ao risco ambiental do estéril da mina de cromita do município de Andorinha, Bahia. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 9, p. 1794–1799, ago. 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods**. New England: EPA, 1998.

VIEIRA, R. da S. et al. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 1, p. 59–64, mar. 2013.

WIERZBICKA, M.; OBIDZIŃSKA, J. The effect of lead on seed imbibition and germination in different plant species. **Plant Science**, Limerick, v. 137, n. 2, p. 155–171, Oct. 1998.

WU, W. et al. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 47, p. 268–276, Dec. 2012.

WU, X. et al. Accumulation of chlorothalonil successively applied to soil and its effect on microbial activity in soil. **Ecotoxicology and environmental safety**, New York, v. 81, p. 65–9, jul. 2012a.

ZHANG, M.; PU, J. Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils. **Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 23, n. 4, p. 607–615, abr. 2011.

ZHANG, W. et al. Ecotoxicological effects of decabromodiphenyl ether and cadmium contamination on soil microbes and enzymes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 72, p. 71–79, Aug. 2012.

## ANEXO

## ANEXO A - Solo 1

As regressões referem-se ao efeito das doses dos amenizantes ( variável x) em  $\text{g vaso}^{-1}$  sobre as variáveis analisadas (variável y). Para  $p < 0,05$  usou-se \* e  $p < 0,01$  usou-se \*\*.

|                              | pH  |                   |
|------------------------------|---|-------------------|
| Calcário                     | $y = 0,147x + 5,614$                              | $R^2 = 0,99^{**}$ |
| P. Carvão                    | $y = 0,013x + 5,63$                               | $R^2 = 0,92^{**}$ |
| R. Carvão                    | $y = 0,012x + 5,53$                               | $R^2 = 0,86^{**}$ |
| * $p > 0,05$ ; ** $p > 0,01$ |   |                   |
|                              | Teor fitodisponível de Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                   |
| Biocomposto                  | $y = 0,012x^2 - 0,182x + 0,686$                   | $R^2 = 0,97^{**}$ |
| Calcário                     | $y = -0,09x^2 + 0,5x - 0,195$                     | $R^2 = 0,84^{**}$ |
| H. Couro                     | $y = -0,042x + 0,435$                             | $R^2 = 0,46^*$    |
|                              | Teor fitodisponível de Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                   |
| Biocomposto                  | $y = -0,046x + 2,752$                             | $R^2 = 0,90^{**}$ |
| Calcário                     | $y = -0,109x + 2,936$                             | $R^2 = 0,93^{**}$ |
| H. Couro                     | $y = 0,087x^2 - 0,543 + 3,155$                    | $R^2 = 0,59^{**}$ |
| P. Carvão                    | $y = -0,024x + 3,09$                              | $R^2 = 0,92^{**}$ |
| R. Carvão                    | $y = -0,016x + 2,672$                             | $R^2 = 0,76^{**}$ |
|                              | Teor fitodisponível de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                   |
| Calcário                     | $y = -1,27x + 25,27$                              | $R^2 = 0,93^{**}$ |
| H. Couro                     | $y = 1,82x^2 - 12,14x + 37,89$                    | $R^2 = 0,73^{**}$ |
| P. Carvão                    | $y = -0,19x + 33,56$                              | $R^2 = 0,96^{**}$ |
| R. Carvão                    | $y = -0,176x + 21,709$                            | $R^2 = 0,88^{**}$ |

| Teor fitodisponível de Zn (mg kg <sup>-1</sup> ) |                                  |                   |
|--|----------------------------------|-------------------|
| Biocomposto                                      | $y = -6,549x + 346,72$           | $R^2 = 0,91^{**}$ |
| Calcário   | $y = -27,19x + 391,55$           | $R^2 = 0,88^{**}$ |
| H. Couro   | $y = 14,12x^2 - 91,23x + 435,64$ | $R^2 = 0,54^{**}$ |
| P. Carvão  | $y = -3,297x + 368,65$           | $R^2 = 0,83^{**}$ |
| R. Carvão  | $y = -2,756x + 344,87$           | $R^2 = 0,95^{**}$ |
| Índice de velocidade de germinação               |                                  |                   |
| Calcário   | $y = -0,401x^2 + 1,964x + 0,426$ | $R^2 = 1^*$       |
| P. Carvão  | $y = 0,041x + 2,131$             | $R^2 = 0,87^*$    |
| R. Carvão  | $y = 0,006x^2 - 0,227x + 4,24$   | $R^2 = 0,99^*$    |
| Germinabilidade (%)                              |                                  |                   |
| Calcário   | $y = -9,1x^2 + 43,27x + 30$      | $R^2 = 0,93^{**}$ |
| Sobrevivência (%)                                |                                  |                   |
| P. Carvão  | $y = 0,96x + 63,16$              | $R^2 = 0,71^*$    |
| Altura (cm)                                      |                                  |                   |
| Calcário   | $y = -2,38x^2 + 11,28x + 9,87$   | $R^2 = 0,80^*$    |
| Massa seca da parte aérea (g)                    |                                  |                   |
| Biocomposto                                      | $y = 0,20x + 2,63$               | $R^2 = 0,68^*$    |

**ANEXO B - Solo 7**

As regressões referem-se ao efeito das doses dos amenizantes (variável X) em  $\text{g vaso}^{-1}$  sobre as variáveis analisadas (variável y). Para  $p < 0,05$  usou-se \* e  $p < 0,01$  usou-se \*\*.

|             | pH  |                   |
|-------------|---|-------------------|
| Biocomposto | $y = 0,018x + 8,33$                               | $R^2 = 0,91^*$    |
| H. Couro    | $y = 0,053x^2 - 0,291x + 8,39$                    | $R^2 = 0,99^{**}$ |
| Lodo        | $y = -0,045x + 8,29$                              | $R^2 = 0,84^{**}$ |
| P. Carvão   | $y = 0,011x + 8,49$                               | $R^2 = 0,99^{**}$ |
| R. Carvão   | $y = 0,01x + 8,45$                                | $R^2 = 0,98^{**}$ |
|             | Teor fitodisponível de Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                   |
| Biocomposto | $y = -0,028x + 1,24$                              | $R^2 = 0,77^{**}$ |
|             | Teor fitodisponível de Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                   |
| Biocomposto | $y = -0,72x + 35,46$                              | $R^2 = 0,71^{**}$ |
| Calcário    | $y = -1,107x + 35,61$                             | $R^2 = 0,88^{**}$ |
| P. Carvão   | $y = -0,247x + 31,92$                             | $R^2 = 0,81^{**}$ |
| R. Carvão   | $y = -0,285x + 34,15$                             | $R^2 = 0,95^{**}$ |
|             | Teor fitodisponível de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                   |
| Biocomposto | $y = -8,68x + 410,16$                             | $R^2 = 0,82^{**}$ |
| Calcário    | $y = 18,3x^2 - 92,5x + 454,5$                     | $R^2 = 0,78^*$    |
| P. Carvão   | $y = -3,82x + 549,49$                             | $R^2 = 0,91^{**}$ |
|             | Teor fitodisponível de Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                   |
| Biocomposto | $y = -3,45x^2 + 34,51x + 275,81$                  | $R^2 = 0,96^*$    |
| H. Couro    | $y = -15,18x + 363,32$                            | $R^2 = 0,80^*$    |

|           |                       |                   |
|-----------|-----------------------|-------------------|
| P. Carvão | $y = -2,93x + 354,86$ | $R^2 = 0,97^{**}$ |
| R. Carvão | $y = -2,19x + 331,48$ | $R^2 = 0,80^*$    |

## Índice de velocidade de germinação

|           |                              |                   |
|-----------|------------------------------|-------------------|
| Calcário  | $y = 0,62x^2 - 3,15x + 5,21$ | $R^2 = 0,99^{**}$ |
| R. Carvão | $y = 0,06x + 2,44$           | $R^2 = 0,74^*$    |

## Germinabilidade (%)

|          |                                  |                   |
|----------|----------------------------------|-------------------|
| Calcário | $y = 14,79x^2 - 78,84x + 138,14$ | $R^2 = 0,95^{**}$ |
|----------|----------------------------------|-------------------|

## Sobrevivência (%)

|             |                                  |                   |
|-------------|----------------------------------|-------------------|
| Biocomposto | $y = -4,55x + 107,56$            | $R^2 = 0,98^*$    |
| Calcário    | $y = 14,79x^2 - 66,78x + 130,71$ | $R^2 = 0,89^*$    |
| H. Couro    | $y = -20,72x + 100,23$           | $R^2 = 0,84^{**}$ |

## Altura (cm)

|          |                               |                   |
|----------|-------------------------------|-------------------|
| Calcário | $y = 1,06x^2 - 5,85x + 12,07$ | $R^2 = 0,67^{**}$ |
| H. Couro | $y = -0,93x^2 + 3,95x + 3,64$ | $R^2 = 0,99^{**}$ |

### ANEXO C - Solo 17

As regressões referem-se ao efeito das doses dos amenizantes (variável X) em  $\text{g vaso}^{-1}$  sobre as variáveis analisadas (variável y). Para  $p < 0,05$  usou-se \* e  $p < 0,01$  usou-se \*\*.

|             | pH                            |                   |
|-------------|-------------------------------|-------------------|
| Biocomposto | $y = 0,058x + 5,45$           | $R^2 = 0,80^{**}$ |
| Calcário    | $y = -0,27x^2 + 1,81x + 4,81$ | $R^2 = 0,99^{**}$ |
| H. Couro    | $y = 0,05x^2 - 0,271x + 5,84$ | $R^2 = 0,72^{**}$ |
| Lodo        | $y = 0,03x + 5,27$            | $R^2 = 0,86^{**}$ |
| P. Carvão   | $y = 0,079x + 5,45$           | $R^2 = 0,98^{**}$ |
| R. Carvão   | $y = 0,06x + 5,18$            | $R^2 = 0,97^{**}$ |

|             | Teor fitodisponível de Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                   |
|-------------|---|-------------------|
| Biocomposto | $y = 0,01x + 0,064$                               | $R^2 = 0,86^{**}$ |
| Lodo        | $y = 0,01x + 0,05$                                | $R^2 = 0,94^{**}$ |
| P. Carvão   | $y = 0,002x + 0,02$                               | $R^2 = 0,70^{**}$ |

|             | Teor fitodisponível de Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                   |
|-------------|---|-------------------|
| Biocomposto | $y = -0,006x + 0,29$                              | $R^2 = 0,73^*$    |
| Calcário    | $y = 0,02x^2 - 0,13x + 0,34$                      | $R^2 = 0,98^{**}$ |
| P. Carvão   | $y = -0,006x + 0,29$                              | $R^2 = 0,95^{**}$ |
| R. Carvão   | $y = -0,003x + 0,22$                              | $R^2 = 0,86^{**}$ |

|          | Teor fitodisponível de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                   |
|----------|---|-------------------|
| H. Couro | $y = 1,69x + 36,36$                               | $R^2 = 0,74^{**}$ |
| Lodo     | $y = 0,86x + 41,38$                               | $R^2 = 0,81^{**}$ |

Teor fitodisponível de Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

|             |                                 |                   |
|-------------|---------------------------------|-------------------|
| Biocomposto | $y = -0,34x + 15,12$            | $R^2 = 0,98^{**}$ |
| Calcário    | $y = 0,68x^2 - 3,44x + 13,92$   | $R^2 = 0,64^{**}$ |
| H. Couro    | $y = -0,49x + 15,18$            | $R^2 = 0,92^{**}$ |
| Lodo        | $y = -0,06x^2 + 0,905x + 15,28$ | $R^2 = 0,99^*$    |
| P. Carvão   | $y = 0,024x^2 - 1,09x + 19,77$  | $R^2 = 0,97^{**}$ |
| R. Carvão   | $y = 0,017x^2 - 0,82x + 17,98$  | $R^2 = 0,99^{**}$ |

## Índice de velocidade de germinação

|      |                     |                |
|------|---------------------|----------------|
| Lodo | $y = -0,17x + 3,71$ | $R^2 = 0,96^*$ |
|------|---------------------|----------------|

## Germinabilidade (%)

|             |                      |                |
|-------------|----------------------|----------------|
| Biocomposto | $y = -3,15x + 74,78$ | $R^2 = 0,74^*$ |
| Lodo        | $y = -3,58x + 67,92$ | $R^2 = 0,97^*$ |

## Sobrevivência (%)

|             |                                 |                   |
|-------------|---------------------------------|-------------------|
| Biocomposto | $y = 11,65x + 75,06$            | $R^2 = 0,76^{**}$ |
| Lodo        | $y = -3,97x^2 + 53,17x + 24,49$ | $R^2 = 0,99^*$    |

## Altura (cm)

|             |                                |                   |
|-------------|--------------------------------|-------------------|
| Biocomposto | $y = 1,3x + 17,6$              | $R^2 = 0,86^{**}$ |
| Lodo        | $y = -0,48x^2 + 6,4x + 9,12$   | $R^2 = 0,78^{**}$ |
| P. Carvão   | $y = -0,05x^2 + 1,75x + 14,74$ | $R^2 = 0,97^{**}$ |
| R. Carvão   | $y = -0,03x^2 + 1,62x + 11,33$ | $R^2 = 0,93^*$    |

## Massa seca da parte aérea (g)

|             |                                |                   |
|-------------|--------------------------------|-------------------|
| Biocomposto | $y = 0,22x + 0,42$             | $R^2 = 0,96^{**}$ |
| H. Couro    | $y = 0,19x + 0,44$             | $R^2 = 0,79^*$    |
| Lodo        | $y = -0,053x^2 + 0,67x - 0,17$ | $R^2 = 0,83^*$    |

|           |                                  |                   |
|-----------|----------------------------------|-------------------|
| P. Carvão | $y = -0,006x^2 + 0,22x + 0,0003$ | $R^2 = 0,94^{**}$ |
| R. Carvão | $y = -0,005x^2 + 0,199x - 0,25$  | $R^2 = 0,85^*$    |



**ANEXO D - Solo 18**

As regressões referem-se ao efeito das doses dos amenizantes ( variável X) em g vaso<sup>-1</sup> sobre as variáveis analisadas (variável y). Para  $p < 0,05$  usou-se \* e  $p < 0,01$  usou-se \*\*.

|             | pH   |                   |
|-------------|--|-------------------|
| Calcário    | $y = -0,063x^2 + 0,29x + 8,38$                   | $R^2 = 0,96^*$    |
| H. Couro    | $y = 0,053x^2 - 0,33x + 8,46$                    | $R^2 = 0,56^{**}$ |
| Lodo        | $y = -0,06x + 8,38$                              | $R^2 = 0,83^{**}$ |
| P. Carvão   | $y = -0,001x^2 + 0,06x + 8,16$                   | $R^2 = 0,95^{**}$ |
|             | Teor fitodisponível de Cu (mg kg <sup>-1</sup> ) |                   |
| Biocomposto | $y = 0,003x^2 - 0,045x + 0,31$                   | $R^2 = 0,90^{**}$ |
|             | Teor fitodisponível de Cd (mg kg <sup>-1</sup> ) |                   |
| Biocomposto | $y = 0,45x + 16,6$                               | $R^2 = 0,92^{**}$ |
| H. Couro    | $y = -0,62x^2 + 4,67x + 15,46$                   | $R^2 = 0,85^{**}$ |
| Lodo        | $y = 1,15x + 16,92$                              | $R^2 = 0,97^{**}$ |
| P. Carvão   | $y = -0,087x + 14,77$                            | $R^2 = 0,85^{**}$ |
| R. Carvão   | $y = -0,065x + 15,72$                            | $R^2 = 0,92^*$    |
|             | Teor fitodisponível de Pb (mg kg <sup>-1</sup> ) |                   |
| Biocomposto | $y = 0,13x + 10,55$                              | $R^2 = 0,92^{**}$ |
| Calcário    | $y = 0,17x^2 - 0,84x + 11,47$                    | $R^2 = 0,99^*$    |
| H. Couro    | $y = 0,15x^2 - 0,53x + 10,5$                     | $R^2 = 0,98^{**}$ |
| Lodo        | $y = 0,08x + 10,62$                              | $R^2 = 0,87^*$    |
| P. Carvão   | $y = 0,08x + 11,75$                              | $R^2 = 0,96^{**}$ |
| R. Carvão   | $y = 0,08x + 10,69$                              | $R^2 = 0,95^{**}$ |

| Teor fitodisponível de Zn (mg kg <sup>-1</sup> ) |                                  |                   |
|--|----------------------------------|-------------------|
| Biocomposto                                      | $y = -1,22x^2 + 21,1x + 507$     | $R^2 = 0,77^{**}$ |
| Calcário   | $y = -5,61x + 545,1$             | $R^2 = 0,76^*$    |
| P. Carvão  | $y = 0,08x^2 - 2,97x + 571,68$   | $R^2 = 0,94^*$    |
| Índice de velocidade de germinação               |                                  |                   |
| Biocomposto                                      | $y = 0,14x + 1,87$               | $R^2 = 0,66^{**}$ |
| H. Couro   | $y = 0,209x + 0,32$              | $R^2 = 0,60^*$    |
| Germinabilidade (%)                              |                                  |                   |
| Biocomposto                                      | $y = -1,261x^2 + 17,23x + 13,32$ | $R^2 = 0,89^{**}$ |
| H. Couro   | $y = 3,92x^2 - 21,67x + 34,91$   | $R^2 = 0,94^*$    |
| P. Carvão  | $y = -0,88x + 35,5$              | $R^2 = 1^{**}$    |
| Sobrevivência (%)                                |                                  |                   |
| Biocomposto                                      | $y = 5,26x + 17,29$              | $R^2 = 0,66^{**}$ |
| Lodo   | $y = -3,85x + 43,59$             | $R^2 = 0,93^*$    |
| P. Carvão  | $y = -2,03x + 63,3$              | $R^2 = 0,52^{**}$ |
| Altura (cm)                                      |                                  |                   |
| Biocomposto                                      | $y = -0,14x^2 + 1,92x - 0,12$    | $R^2 = 0,77^*$    |
| Calcário   | $y = -0,85x + 3,97$              | $R^2 = 0,39^*$    |
| Lodo   | $y = -0,33x + 5,78$              | $R^2 = 0,75^*$    |
| P. Carvão  | $y = -0,13x + 4,81$              | $R^2 = 0,68^*$    |