

**USO AGRÍCOLA DE RESÍDUOS DE
SIDERURGIA: AVALIAÇÃO DE
EXTRATORES, CRESCIMENTO VEGETAL E
LIXIVIAÇÃO DE METAIS PESADOS**

**ROBERVONE SEVERINA DE MELO
PEREIRA DO NASCIMENTO**

2005

ROBERVONE SEVERINA DE MELO PEREIRA DO NASCIMENTO

**USO AGRÍCOLA DE RESÍDUOS DE SIDERURGIA:
AVALIAÇÃO DE EXTRATORES, CRESCIMENTO
VEGETAL E LIXIVIAÇÃO DE METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. João J.G.S.M. Marques

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

2005

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Nascimento, Robervone Severina de Melo Pereira do

Uso agrícola de resíduos de siderurgia: avaliação de extratores,
crescimento vegetal e lixiviação de metais pesados / Robervone Severina
de Melo Pereira do Nascimento. – Lavras : UFLA, 2005.

109 p. : il.

Orientador: João José G.S.M. Marques

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Resíduo industrial. 2. Metal pesado. 3. Fitodisponibilidade 4. Fitotoxidez
I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-628.5-631.41-631.81

ROBERVONE SEVERINA DE MELO PEREIRA DO NASCIMENTO

**USO AGRÍCOLA DE RESÍDUOS DE SIDERURGIA:
AVALIAÇÃO DE EXTRATORES, CRESCIMENTO
VEGETAL E LIXIVIAÇÃO DE METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição Mineral de Plantas, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 29 de julho de 2005

Pesq. Leônidas Paixão Passos

Embrapa-Gado de Leite

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

UFLA-DCS

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira

UFLA-DQI



Prof. João José G. S. M. Marques

UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

“Assim que tenho visto que não há coisa melhor do que alegrar-se o homem nas suas obras, porque essa é a sua porção; porque quem o fará voltar para ver o que será depois dele?”

(Eclesiastes 3.22)

Aos meus pais, Roberto e Ivone, meus eternos conselheiros e mestres, por acreditarem em mim, pelo incentivo nas horas de desespero, pela dedicação, enfim
PELA VIDA.

Aos meus irmãos Ivoney, Júnior e Roberta e ao meu amado sobrinho, Rodrigo, por serem meus amigos de verdade, pelo amor e incentivo.

OFEREÇO

Aos meus avós Benedito e Maria (*in memoriam*), por uma vida de dedicação, amor e respeito à família, ao próximo e a Deus.

DEDICO

Aos amigos Josinaldo, Krisle, Patrícia Leal, Patrícia “Perdões”, Regla, Hécio, Carlos, Cleide, Silvana, Thaís, Zé Roberto, pelos momentos de descontração, pela amizade, paciência e confiança transmitida.

E a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

MUITO OBRIGADA!

SUMÁRIO

RESUMO GERAL.....	i
GENERAL ABSTRACT.....	iii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REFERENCIAL TEÓRICO.....	2
A siderurgia no Brasil.....	2
O processo de produção siderúrgica.....	4
Resíduos produzidos durante o processo siderúrgico.....	6
Metais pesados adicionados ao solo via resíduos siderúrgicos.....	9
OBJETIVOS.....	11
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	12
CAPÍTULO 1: Avaliação da fitodisponibilidade de metais pesados em solos tratados com resíduos de siderurgia.....	14
Resumo.....	15
Abstract.....	16
1 Introdução.....	17
2 Material e Métodos	22
3 Resultados e Discussão.....	29
4 Conclusões.....	44
Referências bibliográficas.....	45
CAPÍTULO 2: Produtividade, teor e acúmulo de metais pesados em capim-elefante e feijão após aplicação de diferentes doses de resíduos de siderurgia.....	52
Resumo.....	53
Abstract.....	54
1 Introdução.....	55
2 Material e Métodos.....	62

3 Resultados e Discussão.....	64
4 Conclusões.....	82
Referências bibliográficas.....	83
CAPÍTULO 3: Lixiviação de metais pesados em solos tratados com resíduos de siderurgia.....	88
Resumo.....	89
Abstract.....	90
1 Introdução.....	91
2 Material e Métodos.....	95
3 Resultados e Discussão.....	97
4 Conclusões.....	105
Referências bibliográficas.....	106

RESUMO GERAL

NASCIMENTO, Robervone Severina de Melo Pereira do. **Uso agrícola de resíduos de siderurgia: avaliação de extratores, crescimento vegetal e lixiviação de metais pesados**. 2005. 109 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

A preocupação com muitos metais pesados, provenientes de resíduos siderúrgicos, deve-se à possibilidade desses elementos contaminarem o sistema solo-água-plantas, podendo, desta maneira, entrar na cadeia alimentar. O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da utilização de resíduos siderúrgicos (carepa de aciaria, lama de filtro prensa e lama de fosfato) nos teores disponíveis de Pb e Zn no solo, selecionando o melhor extrator para avaliação desses elementos, bem como avaliar os efeitos destes resíduos na produtividade e teor nutricional em plantas de capim-elefante e feijão e verificar a possibilidade de contaminação do lençol freático por Pb e Zn. Este experimento foi realizado em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, em delineamento inteiramente casualizado com esquema fatorial 3 x 5, com três repetições. Utilizou-se como substrato um Latossolo Vermelho-Amarelo, coletado no Município de Juiz de Fora – MG, onde foram aplicadas cinco doses de cada resíduo (0, 1, 2, 4 e 8 t ha⁻¹) e fornecidos às culturas macro e micronutrientes via fontes de reagentes p.a. Não foi verificado aumento na disponibilidade de Zn e Pb nos solos adubados com carepa de aciaria. Enquanto que nos solos tratados com a lama de filtro prensa e a lama de fosfato, todos os extratores foram capazes de detectar o aumento nos teores disponíveis de Zn com o aumento das doses dos resíduos. O método USEPA 3051 foi o método mais eficiente para extração de Pb e Zn. Todos os métodos de extração foram eficientes em avaliar a disponibilidade de Zn no solo, porém, foi difícil selecionar o melhor método de extração de Pb. A carepa de aciaria e a lama de filtro prensa não afetaram a produtividade de capim-elefante e feijão. Entretanto, o aumento das doses da lama de fosfato aumentou os teores de Zn nas duas culturas, o que ocasionou redução da produtividade de plantas de feijão, provocando o surgimento de sintomas de toxidez de Zn. Não foram verificados sintomas de toxidez de Pb em plantas de capim-elefante e feijão, embora a aplicação de doses da lama de filtro prensa tenha ocasionado elevação nos teores de Pb nas duas culturas. A aplicação da carepa de aciaria e da lama de filtro prensa não resultaram em movimentação de Zn e Pb no perfil. Contudo, foi

* Comitê Orientador: João José G.S.M. Marques - UFLA (Professor Orientador), Leônidas Paixão Passos – Embrapa-Gado de Leite (Pesquisador Co-orientador), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA.

observado que a lama de fosfato em dose acima de 8 t ha⁻¹ pode contaminar lençóis freáticos com Zn.

GENERAL ABSTRACT

NASCIMENTO, Robervone Severina de Melo Pereira do. **Agricultural use of iron smelter residues: evaluation of extractors, plant growth and leaching of heavy metals.** 2005. 109 p. Dissertation (Master's degree in Soils and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brazil.*

The concern about a number of heavy metals coming from iron smelter residues is owing to the possibility that these elements contaminate the soil-water-plant system, they being able, in this way, to enter the food chain. The objective of this work was to evaluate the effect of the use of iron smelter residues (melallurgical scale, filter press mud and phosphate mud) upon the available contents of Pb and Zn in soil, selecting the best extractor for evaluation of these as well as to evaluate the effects of these residues on yield and nutrient content in elephantgrass and bean plants and to verify the possibility of contamination of the water table by both Pb and Zn. This experiment was undertaken in a greenhouse in the Soil Science Department of the Federal University of Lavras in a completely randomized design with a 3 x 5 factorial scheme with three replicates. As a substrate, a Yellow-Red Latosol, collected in the town of Juiz de Fora-MG was utilized, where five doses of each residue (0, 1, 2, 4 and 8 t ha⁻¹) were applied and macro and micronutrients were supplied to the crops via sources of a.d. reagents. No increased availability of Zn and Pb in the soils fertilized with melallurgical scale was verified. While in the soils treated with filter press mud and phosphate mud, all the extractors were capable of detecting increase in the available contents of Zn with the increase of the dose of the residues. The USEPA 3051 method was the most efficient method for extraction of Pb and Zn. All the extracting methods were efficient in evaluating the availability of Zn in soil, but, it was difficult to select the best method of extracting Pb. Both melallurgical scale and filter press mud did not affect yield of elephantgrass and bean. Meanwhile, the increase of the doses of phosphate mud increased Zn contents in both crops, which brought about reduced yield of bean plants, causing the appearance of symptoms of Zn toxicity. No symptoms of Pb toxicity in elephantgrass and bean plants were found, although the application of doses of filter press mud have caused rise in the Pb contents in the two crops. Application of melallurgical scale and filter press mud resulted in no movement of Zn and Pb into profile. However, it was found that phosphate mud at a dose above 8 t ha⁻¹ may contaminate water tables with Zn.

* Guidance Committee: João José G.S.M Marques - UFLA (Major Professor), Leônidas Paixão Passos – Embrapa-Gado de Leite (Researcher Co-adviser), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA.

INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos anos, o progresso brasileiro tem aumentado a exigência por produtos derivados de ferro e aço, impulsionando o crescimento do setor siderúrgico nacional e, conseqüentemente, a geração de resíduos siderúrgicos diversos. Atualmente, o consumo per capita de aço é relativamente baixo no Brasil, e, com o fortalecimento da economia, a sua produção pode crescer ainda mais, aumentando a geração de resíduos (Prado et al., 2001).

Um destino factível para esses resíduos é sua aplicação na agricultura. No entanto, quando se busca o uso agrícola de resíduos industriais, surgem imediatamente questionamentos sobre a presença de metais pesados potencialmente tóxicos. Pode-se destacar que, dos metais pesados existentes em resíduos de siderurgia, os mais perigosos pela toxicidade e potencial de bioacumulação estão restritos ao Cd, Cu, Zn e Pb (Maeda et al., 1990). Sabe-se também que as concentrações desses elementos nos resíduos siderúrgicos podem variar em função do seu tipo e do processo.

Diversos metais pesados, incluindo muitos daqueles considerados essenciais aos sistemas vivos, podem causar sérios impactos negativos sobre a qualidade da água, do solo e dos ecossistemas associados. Esse problema tem merecido atenção especial em anos mais recentes, pois nas últimas décadas têm sido geradas, no mundo todo, milhões de toneladas de resíduos, contendo altas concentrações desses elementos. Devido à deposição em locais inadequados, bem como técnicas ineficientes de manejo desses resíduos, têm-se hoje, no mundo, centenas de locais contaminados com metais pesados, os quais requerem técnicas adequadas para descontaminação e reuso. Diante desse cenário, tem crescido o interesse na busca de soluções inovadoras para uma eficiente remoção de contaminantes dos solos, a fim de se preservar a qualidade das águas, tanto superficiais quanto subterrâneas, bem como minimizar o problema da poluição dos solos (Guilherme et al., 2005).

REFERENCIAL TEÓRICO

A siderurgia no Brasil

Com o advento do uso industrial da máquina a vapor, em meados do século XIX, é que a siderurgia tornou-se uma das mais importantes atividades industriais e econômicas dos países desenvolvidos, destacando-se a Inglaterra e a Alemanha, as quais propiciaram uma série de inovações técnicas que foram decisivas no desenvolvimento da tecnologia siderúrgica (Prado et al., 2001). No atual estágio de desenvolvimento da sociedade, é impossível imaginar o mundo sem o uso de ferro fundido e aço. A produção de aço é um forte indicador do estágio de desenvolvimento econômico de um país, pois seu consumo cresce proporcionalmente à construção de edifícios, execução de obras públicas, instalação de meios de comunicação e produção de equipamentos.

Quando as terras brasileiras foram descobertas, as práticas mercantilistas imperavam na Europa. Os portugueses chegaram ao Brasil com a esperança da extração de metais como ouro, prata e bronze. No entanto, nenhum tipo de metal, nem mesmo ferro, foi encontrado no primeiro momento. Os poucos ferreiros, que vieram para o Brasil, utilizavam o ferro originário da Europa para produzir os instrumentos usados na lavoura.

Quem primeiro trabalhou na redução do minério de ferro foi Afonso Sardinha. Em 1587, ele descobriu magnetita na atual região de Sorocaba, no interior de São Paulo, e iniciou a produção de ferro, a partir da redução do minério. É a primeira fábrica de ferro que se tem notícia no Brasil. As forjas construídas por Sardinha operaram até a sua morte, em 1629. Após essa data, a siderurgia brasileira entrou em um período de estagnação, que durou até o século seguinte (Queiroz, 1987).

Foi a descoberta de ouro no atual Estado de Minas Gerais que desencadeou um novo estímulo à siderurgia. Fundições foram abertas para a

construção de implementos de ferro utilizados no trabalho das minas (Paula, 2001). Porém, seu desenvolvimento culminou, sem dúvida, no ano de 1946, com a corrida do ferro-gusa, no então único alto-forno da Companhia Siderúrgica Nacional, instalada em Volta Redonda (RJ). No mesmo ano, foram ativados os altos-fornos e a aciaria. As laminações entraram em atividade em 1948 e marcaram o início da autonomia brasileira na produção de ferro e aço (Prado et al., 2001).

Em 1973, foi inaugurada a primeira usina integrada produtora de aço, utilizando o processo de redução direta de minérios de ferro à base de gás natural, a Usina Siderúrgica da Bahia (Usiba). No mesmo ano, foi criada a Siderurgia Brasileira S.A (Siderbrás). Dez anos depois, entrou em operação, em Vitória-ES, a Companhia Siderúrgica de Tubarão. Em 1986, foi a vez da Açominas começar a funcionar em operação em Ouro Branco-MG. Assim, na década de 80, o Brasil possuía cerca de dez parques siderúrgicos, estando em crescente desenvolvimento pelas inovações tecnológicas, simplificando e tornando mais eficientes os métodos de fabricação do ferro-gusa e aço (Campus Filho, 1981).

O parque siderúrgico nacional iniciou a década de 90 contando com 43 empresas estatais e privadas, cinco delas integradas a coque, nove a carvão vegetal, duas integradas a redução direta e 27 semi-integradas, além de produtores independentes de ferro-gusa e carvão vegetal, que somavam cerca de 120 altos-fornos. A instalação dessas unidades produtoras se concentrou principalmente no Estado de Minas Gerais e no eixo Rio - São Paulo, devido à proximidade de regiões ricas em matérias-primas empregadas na fabricação do aço, ou de locais com grande potencial de consumo (Pinho & Lopes, 2000).

Hoje, o setor é formado por grandes indústrias siderúrgicas tais como: Acesita, Aços Villares, Companhia Siderúrgica Belgo Mineira, Companhia Siderúrgica Nacional, Companhia Siderúrgica de Tubarão, Gerdau Açominas,

Siderúrgica Barra Mansa, Usiminas/Cosipa, V&M do Brasil e Villares Metals. Dentre estas, a Companhia Siderúrgica Nacional destaca-se como maior complexo siderúrgico brasileiro, com uma produção de 5 milhões de toneladas por ano de aço bruto. Os 10 maiores produtores mundiais de aço - China, Japão, Estados Unidos, Rússia, Alemanha, Coreia do Sul, Ucrânia, Índia, Brasil e Itália - responderam por 69% da produção siderúrgica mundial no ano de 2001. Na América Latina, o maior produtor siderúrgico é o Brasil detendo 50% da produção e, em segundo lugar, vem a Argentina, com apenas 8%.

A indústria siderúrgica fornece bens intermediários para a maior parte dos setores econômicos. Embora venha experimentando forte concorrência de materiais alternativos, como plásticos e alumínio, o aço ainda é a principal fonte de material básico da indústria, especialmente aquela ligada a bens de consumo duráveis e a bens de capital. No ano de 2001, o consumo aparente global de produtos siderúrgicos foi de 771,3 milhões de toneladas (IBS, 2002).

O processo de produção siderúrgica

A separação entre ferro e aço foi definida na Revolução Industrial, com a invenção de fornos que permitiam não só corrigir as impurezas do ferro, como adicionar-lhes propriedades como: resistência ao desgaste, ao impacto, à corrosão, etc. Por causa dessas propriedades e do seu baixo custo, o aço passou a representar cerca de 90% de todos os metais consumidos pela civilização industrial.

Basicamente, o aço é uma liga de ferro e carbono. O ferro é encontrado em toda crosta terrestre, fortemente associado ao oxigênio e à sílica. O minério de ferro é geralmente um óxido de ferro, misturado com areia fina. Conforme Prado et al. (2001), os minérios de ferro mais utilizados são a magnetita, hematita, limonita, siderita e pirita. Essas formas de ferro, antes de entrarem nos altos-fornos, sofrem processo de beneficiamento (britagem, moagem,

peneiramento e separação magnética), purificação (calcinação ou ustulação) e aglomeração por pelletização e sinterização, obtendo-se minério de ferro com cerca de 40 a 60% de Fe.

O carbono é também abundante na natureza e pode ser encontrado sob diversas formas. Na siderurgia, usa-se carvão mineral, e, em alguns casos, o carvão vegetal. O carvão, assim como o minério de ferro, é previamente preparado para melhoria do rendimento e economia do processo, sendo então destilado para obtenção do coque, dele se obtendo ainda subprodutos carboquímicos. O carvão, por sua vez, exerce duplo papel na fabricação do aço. Como combustível, permite alcançar altas temperaturas (cerca de 1.500°C) necessárias à fusão do minério. Como redutor, associa-se ao oxigênio que se desprende do minério com a alta temperatura, deixando livre o ferro. O processo de remoção do oxigênio do ferro para ligar-se ao carbono chama-se redução e ocorre dentro de um equipamento chamado alto-forno (Prado et al., 2001).

No processo de redução, o ferro se liquefaz e é chamado de ferro-gusa ou ferro de primeira fusão, possui cerca de 90% de pureza, e atua como matéria-prima na fabricação de diversos tipos de aço e de ferros fundidos, materiais que formam os principais pilares de sustentação da moderna tecnologia industrial (Prado et al., 2001). Neste processo, também são geradas impurezas denominadas de escória de siderurgia que, de acordo com Malavolta (1981), pode ser definida como sendo obtida através da sílica do minério de ferro, que reage com o cálcio do calcário em alto-forno, resultando em silicato de cálcio e impurezas. Um alto-forno típico tem capacidade de produzir, normalmente, 3.000 toneladas por dia de ferro-gusa. Para cada tonelada de ferro-gusa produzido, obtêm-se 0,75 toneladas de escória de siderurgia (Prado et al., 2001).

A etapa seguinte do processo é o refino. O ferro-gusa é levado para a aciaria, ainda em estado líquido, para ser transformado em aço, mediante queima de impurezas e adições de outros produtos. O refino do aço se faz em fornos a

oxigênio ou elétricos. A aciaria é responsável pelas características físicas e químicas do produto final, produzindo aços com teores de carbono inferiores a 2%. Finalmente, a terceira fase clássica do processo de fabricação do aço é a laminação. O aço, em processo de solidificação, é deformado mecanicamente e transformado em produtos siderúrgicos, utilizados pela indústria de transformação, como chapas grossas e finas, bobinas, vergalhões, arames, perfilados, barras etc.

Com a evolução da tecnologia, as fases de redução, refino e laminação estão sendo reduzidas no tempo, assegurando maior velocidade na produção. Conforme Prado et al. (2001), é importante lembrar que os processos e a eficiência de produção de ferro-gusa e do aço não são iguais para todas as siderúrgicas, de forma que cada uma apresenta suas particularidades, as quais irão influenciar sobremaneira a qualidade dos resíduos produzidos.

Resíduos produzidos durante o processo siderúrgico

Diversos resíduos são produzidos durante o processo siderúrgico, principalmente nas etapas de redução e refino. A constituição química desses resíduos e sua qualidade irão depender da constituição química da matéria-prima (minério de ferro, carvão, calcário ou cal) utilizada no processo de fabricação do produto siderúrgico, além do tipo de refratário usado nas paredes do forno, bem como das características da liga metálica. Os principais tipos de resíduos estão listados na tabela 1.

Os resíduos utilizados neste trabalho são carepa de aciaria, lama de filtro prensa e lama de fosfato, os quais provêm da etapa de refino. Os dois últimos também podem vir da etapa de redução.

A carepa de aciaria é resultante da lingotagem do aço, após a raspagem das impurezas da superfície. É diferente da escória de aciaria, a qual tem a sua formação nos processos de oxidação do aço, processo que elimina carbono e

fósforo, que entram na composição da escória, juntamente com o fundente (em geral, CaO). A lama de filtro prensa é originária da prensagem, sob elevada pressão, de ligas diversas, para retirada de impurezas da fração líquida. A lama de fosfato provém do tratamento para retirada de impurezas da liga metálica, através da sua infusão com fosfato. O fosfato, por sua vez, acaba sendo recuperado, atuando como carregador de vários contaminantes metálicos ou não.

TABELA 1 Origens de alguns resíduos produzidos durante os processos de redução e refino para a produção de aço

Resíduo	Processo siderúrgico	Origem
Lama de Alto-Forno	Redução	Lavagem de chaminés
Pó de Alto-Forno	Redução	Limpeza do gás de alto-forno
Escória de Alto Forno	Redução	Alto-forno
Escória de Convertedor	Refino	Convertedor
Lama de Convertedor	Refino	Lavagem de gás
Escória de Forno Panela	Refino	Forno, panela
Lama de Filtro Prensa	Redução e Refino	Prensagem de ligas diversas
Lama de Fosfato	Redução e Refino	Tratamento com fosfato
Carepa de aciaria	Refino	Lingotamento contínuo

Fonte: www.belgo.com.br.

Os dois últimos resíduos são formados pelo programa de controle de sistemas de tratamento de efluentes do alto-forno e aciaria, nas siderúrgicas. O processo consiste em recepcionar a lama proveniente do alto-forno e da aciaria e processar a separação dos sólidos para o retorno da água ao processo industrial. Para tanto, são utilizados grandes decantadores, com operação informatizada. Após a decantação, os resíduos são acumulados ao relento, formando grandes aglomerados, quase sempre próximos a um curso d'água, significando risco ecológico.

Diante do volume desses resíduos produzidos, muitas vezes os mesmos são alocados em locais impróprios, expostos, podendo contaminar o ambiente, pela falta de construção de pátios ou aterros sanitários, que possuem um custo

relativamente alto para as indústrias siderúrgicas. No entanto, caso não se defina um local adequado para tais resíduos, a indústria estará sujeita a multas de crimes ambientais e também à privação do certificado ISO 14001 (Prado et al., 2001).

Assim, têm sido estudadas maneiras de uso destes resíduos, com técnicas que obedecem às normas da legislação ambiental brasileira e, logicamente, em sintonia com as fundações de proteção ambiental. Dentre estes estudos, os mais promissores são: ajustes no processo siderúrgico para evitar ou diminuir a geração dos resíduos; e processos de reciclagem e aproveitamento de resíduos em diversos setores da economia.

Tais resíduos podem ser utilizados para diversos fins, como nas indústrias de cimento, na pavimentação de estradas, na construção civil, nas indústrias de cerâmica, nas indústrias de tintas e até na agricultura. Deve-se ressaltar que esses setores citados, com exceção da agricultura, possuem baixo potencial de consumo, seja devido a alguma restrição técnica de uso, seja pela falta de pesquisa na área, o que implica o crescimento, a cada ano, dos pátios de deposição destes resíduos (Prado et al., 2001).

Desta forma, o desenvolvimento acelerado da siderurgia brasileira tem gerado grande quantidade de resíduos que podem constituir uma alternativa viável ao fornecimento de alguns micronutrientes às plantas e reduzir problemas ambientais causados pelo seu acúmulo em pátios e aterros (Melloni et al., 2001). As escórias viáveis para uso agrícola apresentam grande potencial devido à sua ação como corretivo de acidez do solo, ou como fonte de alguns nutrientes, ou elementos benéficos, ou como agente fundente, juntamente com fosfato natural, para a produção de adubos fosfatados, num processo similar ao do termofosfato (Firme, 1986). Essas escórias têm recebido relativa atenção dos pesquisadores brasileiros. Algumas já são usadas em larga escala, e até existe um mercado consumidor para as mesmas.

Metais pesados adicionados ao solo via resíduos siderúrgicos

Vários elementos, denominados de elementos-traço, presentes na litosfera em concentrações menores do que 0,1%, podem ser tóxicos para os organismos vivos. Entre eles, destacam-se os metais pesados e alguns micronutrientes de plantas. Os metais pesados são constituintes naturais de rochas e solos onde normalmente ocorrem em baixas concentrações, não representando em condições naturais riscos para o homem, animais e plantas (Costa et al., 2004).

A classificação existente para metais pesados é baseada na densidade atômica ($> 6 \text{ g cm}^{-3}$) e, dessa forma, acaba englobando um grupo de metais, semimetais e até não-metais (Se) que, normalmente, causam contaminação, incluindo ainda alguns elementos essenciais aos seres vivos, tais como Cu, Zn, Fe, Mn, Co, Mo e Se (Accioly & Siqueira, 2000). Um dos aspectos mais importantes, que distingue metais pesados de outras substâncias tóxicas, é a sua não biodegradabilidade. O estado de oxidação dos metais determina a sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade (Costa et al., 2004). Geralmente, os metais pesados associados à toxidez ou poluição são As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Hg, Mo, Ni, Se e Zn (Nellessen & Fletcher, 1993). Dentre estes, o Cd, Cu, Zn e Pb são os mais freqüentes em resíduos de siderurgia, sendo considerados os mais perigosos pela toxicidade e potencial de bioacumulação (Maeda et al., 1990).

Rejeitos com altas concentrações de diversos metais são gerados nas indústrias metalúrgicas, siderúrgicas, coureira, de tintas e pigmentos, e de artefatos galvanizados; nos resíduos urbanos, tais como compostos de lixo, lodo de esgoto e águas residuárias; e também, nas atividades agrícolas através do emprego de defensivos, aplicação de resíduos orgânicos e inorgânicos, bem como pela utilização de fertilizantes e corretivos (Accioly & Siqueira, 2000). Assim, é evidente que a atividade antropogênica é a principal razão do aumento crescente na concentração de metais pesados em solos agrícolas.

A maioria desses rejeitos tem geralmente como destino final aterros sanitários ou o solo, onde sofrem transformações químicas, que podem resultar na biodisponibilização de formas anteriormente imobilizadas de metais presentes nos resíduos (Accioly & Siqueira, 2000). Uma vez liberados para a solução, os metais podem ser lixiviados para o subsolo, atingindo o lençol freático, com sérias conseqüências. Podem ainda causar toxidez às plantas e organismos do solo ou serem adsorvidos nas argilas e complexados à matéria orgânica, representando uma fonte poluidora potencial (Mattigod et al., 1981).

OBJETIVOS

Considerando a importância de avaliar a disponibilidade e o acúmulo de metais pesados no sistema solo-planta-água, decorrentes da aplicação de resíduos siderúrgicos, e também de investigar os procedimentos para extração desses elementos do solo, principalmente para solos de regiões tropicais, o presente trabalho teve como objetivos:

1. Avaliar a biodisponibilidade de Pb e Zn, após aplicação de resíduos de siderurgia em um Latossolo Vermelho-Amarelo coletado no município de Juiz de Fora – MG, bem como selecionar o melhor extrator para previsão da absorção destes elementos em solos;
2. Avaliar os efeitos dos resíduos siderúrgicos sobre a produtividade, teor e acúmulo de Zn e Pb em plantas de capim-elefante e feijão;
3. Verificar a movimentação de Pb e Zn num Latossolo Vermelho-Amarelo típico, tratado com resíduos de siderurgia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCIOLY, A. M. de A.; SIQUEIRA, J. S. Contaminação química e biorremediação do solo. In: **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 299-352.
- CAMPUS FILHO, M. P. Processos siderúrgicos. In: _____. **Introdução à metalurgia extrativa e siderurgia**. Campinas: Fundação de Desenvolvimento da Unicamp, 1981. p. 122-153.
- COSTA, A. C. S. da COSTA; LOPES, L. F.; D'OLIVEIRA, P. S.; SILVA, M. A. G. da; GIL, L. G.; ROCHA, R. A. A. Acúmulo de Zn, Fe e Pb em plantas de crisântemo após cultivo em substrato contendo doses de resíduo industrial de galvanoplastia. *Acta Scientiarum Agronomy*, Maringá, v. 26, n. 4, p. 407-411, out./dez. 2004.
- FIRME, D. J. **Enriquecimento e fusão de escória de siderurgia com fosfato natural**. 1986. 54 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, viçosa, MG.
- GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L. Elementos-traço em solos, sedimentos e águas. In: **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v. 4, p. 299-352.
- IBS. **Mercado Brasileiro de Aço**. Rio de Janeiro: IBS, 2002. 500 p.
- MAEDA, S.; MIZOGUCHI, M.; OHKI, A. Bioaccumulation of zinc and cadmium in freshwater alga, *chlorella vulgaris*. Part I. Toxicity and accumulation. *Chemosphere*, Oxford, v. 21, n. 8, p. 953-963, 1990.
- MALAVOLTA, E. Corretivos cálcicos, magnesianos e cálcio-magnesianos. In: _____. **Manual de química agrícola: adubos e adubação**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1981. p. 232-245.
- MATTIGOD, S. V.; SPOSITO, G.; PAGE, A. L. Factors affecting the solubilities of trace metals in soils. In: _____. BAKER, D.E, ed. *Chemistry in the soil environment*. Madison, American Society of Agronomy, 1981. 259p.
- MELLONI, R.; SILVA, F. A. M.; MOREIRA, F. M. S.; FURTINI, A. E. N. Pó de forno de aciaria elétrica na microbiota do solo e no crescimento de soja.

Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1547-1554, dez. 2001.

NELLESSEN, J. E.; FLETCHER, J. S. Assessment of published literature on the uptake, accumulation, and translocation of heavy metals by vascular plants. **Chemosphere**, Oxford, v. 27, n. 9, p. 1669-1680, Nov. 1993.

PAULA, G. M. **Inovação tecnológica na siderurgia brasileira: contexto internacional, tendências recentes e proposição de uma estratégia tecnológica**. Rio de Janeiro: FINEP, 2001. 60 p.

PINHO, M.; LOPES, A. **Limites e possibilidades do Brasil nas configurações produtivas globalizadas: a cadeia siderúrgica**. São Carlos: Convênio GEEIN/DE-Unesp/Ipea (Relatório do Projeto “Limites e possibilidades do Brasil nas configurações produtivas globalizadas”), 2000. 210 p.

PRADO, R. M.; FERNANDES, F. M.; NATALE, W. **Uso agrícola da escória de siderurgia no Brasil: estudos na cultura da cana-de-açúcar**. Jaboticabal: Funep, 2001. 67 p.

QUEIROZ, S. R. R. **Siderurgia no Brasil: o desenvolvimento do setor de aços especiais**. 1987. 120 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Campinas, Campinas.

CAPÍTULO 1

AVALIAÇÃO DA FITODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS TRATADOS COM RESÍDUOS DE SIDERURGIA

RESUMO

NASCIMENTO, Robervone Severina de Melo Pereira do. Avaliação da fitodisponibilidade de metais pesados em solos tratados com resíduos de siderurgia. In: _____. **Uso agrícola de resíduos de siderurgia: avaliação de extratores, crescimento vegetal e lixiviação de metais pesados.** 2005. Cap. 1, p. 14-51. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. *

Este estudo teve como objetivo avaliar a biodisponibilidade de Pb e Zn após aplicação de resíduos de siderurgia em um Latossolo Vermelho-Amarelo coletado no município de Juiz de Fora – MG, bem como selecionar o melhor extrator para previsão da absorção destes elementos em solos. Este experimento foi conduzido em casa de vegetação, utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 3×5 , com três repetições, combinando-se três resíduos siderúrgicos (carepa de aciaria, lama de filtro prensa e lama de fosfato) com cinco doses de cada resíduo (0, 1, 2, 4 e 8 t ha⁻¹). Para tanto, foram utilizadas Água, Mehlich-1, DTPA, Ácido cítrico e USEPA 3051 para quantificar os teores de Zn e Pb em amostras, coletadas em diferentes épocas, de um Latossolo Vermelho-Amarelo, submetido a doses crescentes dos resíduos e cultivado com plantas de capim-elefante e feijão. O método USEPA 3051 foi o mais eficiente em comparação com os demais métodos de extração em quantificar o teor de Zn e Pb, presente no solo. Os coeficientes de correlação entre Zn-planta e Zn-solo, para todos os extratores, foram superiores aos obtidos para o Pb, indicando a maior eficiência dos métodos químicos em avaliar a disponibilidade de Zn em solos contaminados. A aplicação de doses crescentes da lama de filtro prensa e da lama de fosfato aumentou o teor de Zn no solo, o que não foi observado para a carepa de aciaria. Foi constatada a presença de Zn em frações solúveis e trocáveis, indicando a maior solubilidade de Zn, em comparação ao Pb, o que possibilita a contaminação do sistema solo-planta-água por Zn.

* Comitê Orientador: João José G.S.M. Marques - UFLA (Professor Orientador), Leônidas Paixão Passos – Embrapa-Gado de Leite (Pesquisador Co-orientador), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA.

ABSTRACT

NASCIMENTO, Robervone Severina de Melo Pereira do Nascimento. Evaluation of the plant availability of heavy metals in soils treated with iron smelter residues. In: _____ **Agricultural use of iron smelter residues: evaluation of extractors, plant growth and leaching of heavy metals.** 2005. Chap.1, p. 14-51. Dissertation (Master's degree in Soils and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais. Brazil. *

This study was intended to evaluate the bioavailability of Pb and Zn after application of iron smelter residues in a Yellow-Red Latosol collected in the town of Juiz de Fora – MG, as well as to select the best extractor for the prevision of the uptake of those elements in soils. This experiment was conducted in a greenhouse utilizing the completely randomized design in a 3 x 5 factorial scheme with three replicates by combining three iron smelter residues (melallurgical scale, filter press mud and phosphate mud) with five doses of each residue (0, 1, 2, 4 and 8 t ha⁻¹). So, Water, Mehlich-1, DTPA, Citric Acid and USEPA 3051 were utilized to quantify the content of Zn and Pb in samples collected in different times from a Yellow-Red Latosol submitted the increasing doses of the residues and grown with elephantgrass and bean plants. The USEPA 3051 method was the most efficient as compared with the other extracting methods in quantifying the content of Zn and Pb present in soil. The correlation coefficients between Zn-plant and Zn-soil for all the extractors were superior to the ones obtained for Pb denoting greater efficiency of the chemical methods in evaluating the Zn availability in contaminated soils. Application of growing doses of filter press mud and phosphate mud increased the content of Zn in soil, which was not found for melallurgical scale. The presence of Zn was observed in soluble and exchangeable fractions, indicating the highest solubility of Zn as compared with Pb, which enables the contamination of the soil-plant-water system by Zn

* Guidance Committee: João José G.S.M Marques - UFLA (Major Professor), Leônidas Paixão Passos – Embrapa-Gado de Leite (Researcher Co-adviser), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento acelerado da siderurgia brasileira tem gerado grande quantidade de resíduos, que podem constituir uma alternativa viável no fornecimento de micronutrientes às plantas (Melloni et al., 2001). A aplicação de resíduos na agricultura também pode ter importante papel na diminuição dos impactos ambientais gerados pelo acúmulo desses materiais em pátios e aterros. Contudo, é preciso considerar os riscos ambientais de sua utilização agrícola, especialmente se feita de forma descontrolada e sem critérios. Uma das limitações do emprego desses resíduos é a presença de metais pesados em concentrações relativamente altas, que podem acumular-se no solo, inviabilizando seu uso agrícola, e nas plantas, prejudicando a saúde dos consumidores.

Hoje, o solo é tido como um dos meios mais promissores para a reciclagem de vários resíduos que têm por finalidade melhorar as condições físicas do solo e fornecer nutrientes às plantas. Muitas vezes, contudo, esses resíduos também apresentam altos teores de metais pesados. Esse problema, entretanto, não ocorre apenas com os resíduos, pois fertilizantes, corretivos, defensivos e outros produtos usados na agricultura podem conter esses elementos. Os principais metais pesados presentes no solo e nos produtos utilizados na agricultura são Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, e Sn. Dentre estes, deve-se ressaltar que alguns são essenciais às plantas (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn), às bactérias fixadoras de N (Co e Mo) e aos animais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn) (Abreu et al., 2002).

Sendo assim, a contaminação do solo por metais pesados é cada vez mais freqüente e preocupante por causa do impacto negativo desses elementos no ecossistema. Desta forma, tem aumentado a cada dia o interesse por parte de cientistas, técnicos e agricultores na análise de metais em solos, devido ao

aumento da aplicação de resíduos ao solo, ao tempo indefinido que esses elementos podem permanecer no solo e aos seus impactos na saúde animal e humana. A previsão da quantidade de metal disponível às plantas é uma tarefa complicada e depende das características do solo, do metal, de outros elementos presentes no solo e da planta. Um dos desafios da pesquisa com metais pesados é a busca de métodos de avaliação, capazes de levar em consideração todas essas variáveis e que ainda sejam seguros, exatos, precisos, sensíveis, seletivos e econômicos (Abreu et al., 2002).

Os processos químicos mais importantes que afetam o comportamento e a disponibilidade de metais pesados em solos, entre eles os micronutrientes Zn, Cu, Fe e Mn, são os que se relacionam com a adsorção dos metais à fase sólida. Esses processos controlam a concentração dos íons e dos complexos metálicos na solução do solo e, conseqüentemente, influenciam a absorção dos mesmos pelas raízes das plantas. Diversos mecanismos podem estar envolvidos na adsorção dos metais, incluindo troca catiônica, adsorção específica, complexação orgânica e precipitação, sendo tais mecanismos influenciados pelo pH do solo, pela interação com superfícies de materiais secundários, bem como pelo teor de matéria orgânica (Ferreira et al., 2001).

O primeiro passo para se avaliar a disponibilidade de micronutrientes e metais pesados é selecionar um extrator que solubilize as formas biodisponíveis desses elementos, visto que não há uma correlação consistente entre as concentrações totais e a biodisponibilidade de elementos em solos (Martens & Lindsay, 1991). Os esforços iniciais no desenvolvimento de métodos de análise de solo para micronutrientes foram direcionados à preparação de soluções que simulassem o poder de extração das raízes, usando para isso água, ácidos ou bases diluídas, ou soluções salinas diluídas (Sims & Johnson, 1991). Atualmente, diversos extratores químicos têm sido utilizados na avaliação da disponibilidade de micronutrientes para plantas, dentre eles, ácidos diluídos

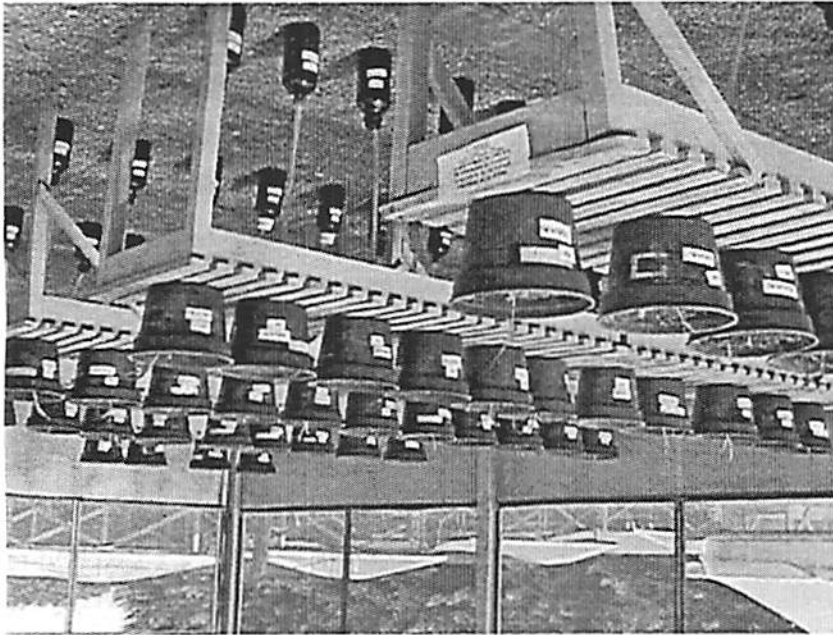
(Abreu et al., 1995; Haq & Miller, 1972; Silveira & Sommers, 1977) e agentes quelantes, tais como o DTPA e o EDTA (Haynes & Swift, 1983; Lantamann & Meuer, 1982; Lindsay & Norvell, 1978; Shuman & Anderson, 1974). O sucesso da avaliação da fitodisponibilidade de metais pesados em solos depende, em parte, de um método químico eficiente para medir a fração desses elementos colocada à disposição das plantas.

Internacionalmente, continua-se considerando apenas o teor total, ou semi-total, de um metal pesado como indicador de poluição e toxidez (Link et al., 1998). No entanto, o teor total ou semi-total de metais presentes no solo não é um bom parâmetro para se fazer previsões de fitodisponibilidade, principalmente pelo fato da absorção desses elementos ocorrer a partir da solução do solo (Kiekens & Cottenie, 1985). Obviamente, determinações totais e semi-totais de metais pesados têm por objetivos a obtenção de dados sobre acúmulo destes elementos ao longo do tempo e não simplesmente analisar sua fitotoxidez.

Entre os extratores universais mais utilizados no diagnóstico da disponibilidade de elementos no solo, estão o DTPA e o Mehlich-1 (Raij, 1994). Entretanto, esses extratores têm apresentado resultados controversos para avaliar a disponibilidade de metais pesados, em decorrência das diferenças nos teores considerados disponíveis pelos diversos extratores, e suas relações com características dos solos e formas químicas em que se encontram tais elementos. Enquanto Mulchi et al. (1991) observaram que os extratores DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3 foram igualmente eficientes na avaliação dos teores disponíveis de Ni, Cu e Zn para plantas de fumo cultivadas em solos, que receberam lodo de esgoto, Abreu et al. (1995) verificaram que eles foram ineficientes na avaliação da disponibilidade de Ni e Pb para plantas de trigo e de Pb para plantas de feijão, em 31 amostras de solos do Estado de São Paulo. Por outro lado, Abreu et al. (1998) verificaram que DTPA e Mehlich-3 foram igualmente eficientes na

O segundo corte do capim-elefante foi realizado aos 120 dias após o plantio da cultura. Após o segundo corte, separou-se o solo das raízes, sendo este submetido à análise química e posterior correção com CaCO_3 ($1,35 \text{ t ha}^{-1}$) para elevar a saturação por bases a 70%. Logo após, foi realizado o plantio do feijão, sendo semeadas cinco sementes/vaso, deixando, posteriormente, apenas 2 plantas/vaso até a produção de grãos (75 dias após o plantio). Aos cinco dias após o plantio desta cultura, iniciou-se a suplementação nutricional com N, P, K, S, B, Cu, Zn e Mg, usando solução nutritiva com 200; 150; 160; 40; 0,25; 0,75; 2,5 e 20 mg kg^{-1} de reagentes p.a., respectivamente. O Mg, P, S, Cu, Zn e B

FIGURA 1 Vista da instalação do experimento



após o plantio da cultura. Após mais 15 dias foi realizado o segundo parcelamento com N e K. Aos 60 dias após o plantio foi feito o primeiro corte. Aos 15 dias após o primeiro corte foi promovido o terceiro parcelamento e o quarto foi realizado aos 90 dias após o plantio da cultura.

foram adicionados de uma única vez, enquanto que N, K e S foram parcelados em quatro vezes, sendo adicionados de oito em oito dias após a primeira adubação.

A adubação, para as duas culturas, foi realizada conforme Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais (1999), considerando a necessidade da cultura e que a mesma estivesse presente em vaso, ambiente restrito, com menor exploração radicular.

2.5 Análises posteriores

2.5.1 Matéria seca e teores de nutrientes e metais pesados nas culturas

A matéria seca, produzida em cada corte do capim-elefante e nos grãos, vagens e folhas do feijão, bem como nas raízes das duas culturas, foi medida. Entretanto, houve uma maior dificuldade na coleta das raízes do feijão, por ser um sistema radicular pivotante e pouco desenvolvido, o que ocasionou pouca produção de raízes, impedindo que as mesmas fossem analisadas quimicamente.

Procedeu-se à secagem do material vegetal (folha, raízes, grãos e vagem) em estufa de circulação forçada de ar a 65°C, até atingir massa constante. Logo após, o material foi moído e submetido à digestão nitro-perclórica. Após a digestão, a solução foi filtrada em papel de filtro Whatman nº 40. O filtrado foi utilizado para a determinação de Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, e Pb em espectrofotômetro de absorção atômica, de B e P em colorímetro, de S em turbidimetria e de K em fotômetro de chamas. O N foi determinado pelo método de Kjeldahl (Silva, 1999).

2.5.2 Análise de fertilidade

Nas amostras coletadas antes da montagem do ensaio, após o primeiro e segundo corte do capim-elefante e logo após o término do cultivo do feijão, foram realizadas análises de fertilidade (pH, Al, H + Al, Ca, Mg, K, P, P-rem,

determinação de metais pesados poluentes em solo, adubos e outros materiais. É uma medida semi-total do teor de metais pesados em solos. Este método extrai o teor máximo potencialmente biodisponível de um dado metal em uma condição extrema (Link et al., 1998).

O limite de detecção qualitativo de cada método analítico (MDL) foi calculado, lendo-se a concentração da substância de interesse em sete amostras de branco e aplicando-se a fórmula abaixo (APHA, 1989):

$$\text{MDL} = (\bar{x} + t \times s) \times d$$

Onde: \bar{x} é o teor médio da substância de interesse em sete amostras em branco, t é o valor de Student a 0,01 de probabilidade e $n - 1$ graus de liberdade (para $n = 7$ e $\alpha = 0,01$, $t = 3,14$), s é o desvio padrão das sete amostras em branco e d é a diluição eventualmente empregada em cada método.

Os limites de detecção do método calculado para os parâmetros analisados nas alíquotas após o método de extração específico e nas amostras do lixiviado são em mg kg^{-1} : $\text{Pb} = 0,11$ e $\text{Zn} = 0,11$.

2.6 Análises estatísticas

As quantidades de metais pesados extraídas nas diferentes épocas de coleta do solo, em cada uma das etapas da extração não sequencial, foram correlacionadas com a quantidade de cada elemento-traço absorvida pelas plantas, usando-se correlação de Pearson pelo teste t a 5% de significância. Isso possibilitaria a escolha de um extrator que fosse mais indicado em prever a absorção de metais pesados oriundos de resíduos siderúrgicos pelas plantas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do solo e resíduos

A caracterização química e física do solo, utilizado no experimento, encontra-se na tabela 2, o qual foi classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo típico, textura argilosa. Observa-se que embora esse solo não tenha sido adubado e nem corrigido há mais de dez anos, suas características químicas, conforme Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais (1999), são consideradas boas para pH, K, P, Ca e Mg, baixas para C orgânico e alta para Zn, Cu, Fe e Mn. Quanto aos teores de Pb e Zn extraídos pelo método USEPA 3051, observa-se que conforme Kabata-Pendias & Pendias (2000) os teores de Pb e Zn estão muito abaixo do limite no solo considerado fitotóxico, 100-400 e 70-400 mg kg⁻¹, respectivamente.

TABELA 2 Atributos químicos e físicos do solo em estudo.

Características					
pH H ₂ O (1:2,5)	5,9	Cu (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	3	Cu (mg dm ⁻³) ⁽⁶⁾	20
P (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	8	Fe (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	228	Fe (mg dm ⁻³) ⁽⁶⁾	42.238
K (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	44	Mn (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	34	Mn (mg dm ⁻³) ⁽⁶⁾	67
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	4	Zn (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	5	Zn (mg dm ⁻³) ⁽⁶⁾	20
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	2	Ni (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	1	Ni (mg dm ⁻³) ⁽⁶⁾	8
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0	Pb (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	2	Pb (mg dm ⁻³) ⁽⁶⁾	14
H + Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽³⁾	3	Cd (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	0,2	Cd (mg dm ⁻³) ⁽⁶⁾	0,2
CTC efetiva (cmol _c dm ⁻³)	5	Cr (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	0,2	Cr (mg dm ⁻³) ⁽⁶⁾	74
CTC a pH 7 (cmol _c dm ⁻³)	8				
V (%)	62				
m (%)	0				
C. O. (g kg ⁻¹) ⁽⁴⁾	9				
Areia (g kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	380				
Silte (g kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	160				
Argila (g kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	460				

⁽¹⁾ Mehlich-1. ⁽²⁾ KCl 1 mol L⁻¹. ⁽³⁾ CaOAC 0,5 mol L⁻¹. ⁽⁴⁾ Walkley-Black (De Filippo & Ribeiro, 1997). ⁽⁵⁾ EMBRAPA (1997). ⁽⁶⁾ USEPA 3051 (1998).

O pH, o teor de macro e micronutrientes e metais pesados dos resíduos, utilizados neste experimento, encontram-se na tabela 3. Os teores de P, K, Ca,

Mg e S foram considerados baixos para todos os resíduos, em comparação com os fertilizantes comerciais, não havendo a possibilidade dos mesmos serem usados como fontes desses nutrientes para as plantas. Embora a lama de filtro prensa e a carepa de aciaria apresentem altos valores de pH, diferentemente da lama de fosfato, com pH igual a 2,4, tais resíduos, devido às suas características químicas, não possuem ação neutralizante da acidez do solo, pois as análises feitas em amostras de solo, coletadas em diferentes épocas durante o cultivo das culturas, não revelaram aumento nem diminuição do pH do solo, com o aumento do tempo de contato do solo com as doses crescentes dos resíduos. Além disso, os materiais corretivos comumente usados na calagem são óxidos, hidróxidos, carbonatos ou silicatos.

TABELA 3 Caracterização química dos resíduos utilizados no experimento, pelo método USEPA 3051

Resíduos	pH	P	K	Ca	Mg	S	Na	Zn
				mg kg ⁻¹			
Lama de filtro prensa	7,4	2.104	735	249	37,6	270	693	10.725
Lama de Fosfato	2,4	18.649	25	21	1,2	2,4	3.770	52.498
Carepa de aciaria	7,1	75	11	2,5	2,4	390	138	31
	Ni	Cr	Pb	Cd	Mn	Fe	Cu	
				mg kg ⁻¹			
Lama de filtro prensa	151	57	6.072	4,3	1.594	296.056	459	
Lama de Fosfato	214	8	19	0,2	330	12.865	10	
Carepa de aciaria	307	566	10	0,9	3.104	477.028	677	

Não há legislação para utilização de resíduos siderúrgicos na agricultura, sendo usado, como referência, a legislação para lodo de esgoto (USEPA, 1993), a qual estabelece que teores de Zn e Pb acima de 840 mg kg⁻¹ e 7.000 mg kg⁻¹, respectivamente, inviabilizam sua utilização agrônômica. Entretanto, vale ressaltar que esta legislação é para condições de solos americanos e que as quantidades aplicadas de lodo de esgoto na agricultura são bem superiores às aquelas utilizadas em solos agrícolas, para resíduos inorgânicos.

Desta forma, a carepa de aciaria mostrou ser o resíduo potencialmente menos ofensivo ao ambiente por apresentar baixos teores de metais pesados. No entanto, a lama de filtro prensa apresentou altos teores de Pb e Zn e a lama de fosfato apresentou cerca de 5% de Zn na sua constituição, o que limitaria o uso agrônômico destes resíduos, pois haveria a possibilidade de contaminação do ambiente por tais elementos. No entanto, os atributos do solo que recebe o contaminante e o nível de contaminação levam a comportamentos distintos dos elementos em diferentes sistemas, como apresentados em alguns trabalhos (Levy et al., 1992; Chlopecka et al., 1996; Li & Shuman, 1996)

É relevante ressaltar que, ao se considerar que o Zn contido na lama de fosfato pode ser reaproveitado em uso agrícola, isto pode significar uma menor exploração de fontes naturais e menor acúmulo desse resíduo no solo e em aterros sanitários. Para isto, é necessário obter embasamento técnico-científico das potencialidades dos resíduos e da maneira adequada a serem reutilizados, evitando assim danos ao meio ambiente (Vance & Pierzynski, 2001).

3.2 Efeitos dos tratamentos nos teores disponíveis de metais pesados nos solos

3.2.1 Zinco

Os teores de Zn presentes no solo, extraídos pelos cinco métodos testados, após aplicação da carepa de aciaria, da lama de filtro prensa e da lama de fosfato, encontram-se nas tabelas 4, 5 e 6 respectivamente.

No solo no qual foi adicionada a carepa de aciaria, não foi observado aumento no teor de Zn extraído, devido ao baixo teor de Zn encontrado nesse resíduo (Tabela 4). Entretanto, tais extratores foram capazes de detectar o aumento nas quantidades extraídas de Zn, com o aumento das doses da lama de filtro prensa e da lama de fosfato (Tabelas 5 e 6). Oliveira et al. (2002) também verificaram aumentos lineares nas quantidades de Zn extraídas pelo DTPA com

a adição de composto de lixo urbano, o que confirma os resultados obtidos por Mantovani et al. (2004). De acordo com estes autores, as quantidades extraídas de Zn ocorreram em conformidade com os teores presentes no adubo orgânico e com as doses aplicadas.

TABELA 4 Zinco extraído pelos métodos: Água, Mehlich-1, DTPA, Ácido Cítrico e USEPA 3051, em diferentes épocas de coleta de solo, em cinco doses de carepa de aciaria e uma amostra referência

Época	Dose	Água	Mehlich-1	DTPA	Ac. Cítrico	3051	
	t ha ⁻¹mg kg ⁻¹					
Início	0*	1,6 ± 0,2	2,8 ± 0,1	4,4 ± 0,1	4,1 ± 0,1	20,2 ± 2,5	
	0	1,3 ± 0,3	2,8 ± 0,0	3,7 ± 0,2	4,2 ± 0,2	31,8 ± 3,9	
	1	1,6 ± 0,1	2,8 ± 0,0	4,0 ± 0,0	3,9 ± 0,1	20,6 ± 2,3	
	2	1,6 ± 0,1	2,7 ± 0,0	4,2 ± 0,1	4,0 ± 0,3	19,0 ± 2,9	
	4	1,2 ± 0,2	2,6 ± 0,1	3,8 ± 0,2	4,1 ± 0,3	22,4 ± 2,6	
	8	1,3 ± 0,1	2,7 ± 0,2	3,9 ± 0,0	4,1 ± 0,3	20,2 ± 0,4	
1° Corte	0*	2,7 ± 0,4	3,9 ± 0,2	5,1 ± 0,1	5,9 ± 0,2	17,9 ± 0,7	
	0	17,3 ± 0,4	33,8 ± 1,8	30,6 ± 0,4	22,9 ± 4,5	35,1 ± 3,0	
	Capim- elefante	1	16,7 ± 1,4	29,9 ± 1,2	23,1 ± 0,8	24,0 ± 1,6	43,8 ± 2,0
	2	20,3 ± 0,6	33,5 ± 4,0	35,0 ± 0,9	28,4 ± 3,3	42,9 ± 4,2	
	4	12,6 ± 0,7	22,2 ± 2,2	22,0 ± 1,1	18,6 ± 3,0	37,6 ± 0,1	
	8	16,4 ± 0,4	26,8 ± 0,5	30,2 ± 0,9	26,1 ± 3,5	49,2 ± 1,4	
2° Corte	0*	2,2 ± 0,1	2,8 ± 0,1	3,8 ± 0,0	5,1 ± 0,5	18,1 ± 1,1	
	0	4,6 ± 0,4	6,6 ± 0,7	12,2 ± 0,1	8,1 ± 0,7	23,0 ± 1,9	
	Capim- elefante	1	4,4 ± 0,9	7,3 ± 0,3	8,9 ± 0,8	8,7 ± 0,5	22,2 ± 0,3
	2	3,1 ± 0,5	4,8 ± 0,4	5,6 ± 0,5	6,3 ± 0,6	22,3 ± 1,2	
	4	5,4 ± 0,5	7,5 ± 1,3	8,5 ± 1,0	8,1 ± 1,1	23,7 ± 3,3	
	8	5,2 ± 0,5	7,7 ± 0,2	7,8 ± 1,1	7,6 ± 0,6	23,0 ± 2,3	
Colheita do Feijão	0*	3,8 ± 0,1	5,4 ± 0,1	4,8 ± 0,1	5,8 ± 0,3	21,8 ± 0,5	
	0	7,6 ± 0,4	10,0 ± 0,6	9,7 ± 0,2	9,9 ± 0,4	28,8 ± 0,4	
	1	6,4 ± 0,9	8,7 ± 0,5	8,8 ± 1,0	8,7 ± 0,8	22,9 ± 0,3	
	2	6,6 ± 0,5	9,0 ± 1,3	9,0 ± 1,1	9,0 ± 0,9	23,4 ± 0,1	
	4	6,5 ± 0,5	9,9 ± 0,2	8,6 ± 0,82	8,9 ± 1,1	27,8 ± 1,1	
	8	6,6 ± 0,5	8,6 ± 0,3	8,8 ± 0,6	8,4 ± 0,7	28,6 ± 1,9	

0* referência: solo sem adubo e sem resíduo. MDL (Zn): 0,11 mg kg⁻¹.

Observa-se que os maiores teores de Zn encontrados foram no solo onde houve aplicação da lama de fosfato (Tabela 6). Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2000), a faixa comum nos solos é 10–300 mg Zn kg⁻¹, sendo o valor médio 50 mg Zn kg⁻¹. Porém, no solo onde foi aplicado tal resíduo, observou-se que na dose 8 t ha⁻¹, houve um aumento na quantidade extraída de Zn, bem acima do valor médio comum. Já para o método USEPA 3051, tal fato ocorreu a

partir da dose 2 t ha⁻¹ de resíduo. Teores nessa faixa são considerados tóxicos e podem inclusive diminuir a produção vegetal.

TABELA 5 Zinco extraído pelos métodos: Água, Mehlich-1, DTPA, Ac. Cítrico e USEPA 3051, em diferentes épocas de coleta de solo, em cinco doses de lama de filtro prensa e uma amostra referência

Época	Dose t ha ⁻¹	Água	Mehlich-1	DTPA	Ac. Cítrico	3051
	mg kg ⁻¹				
Início	0*	1,6 ± 0,2	2,8 ± 0,1	4,4 ± 0,1	4,1 ± 0,1	20,2 ± 2,5
	0	1,3 ± 0,23	2,8 ± 0,0	3,7 ± 0,2	4,2 ± 0,2	31,8 ± 3,9
	1	1,2 ± 0,1	5,2 ± 0,5	6,0 ± 0,6	5,6 ± 0,4	24,6 ± 1,7
	2	1,2 ± 0,1	9,1 ± 1,4	7,2 ± 0,5	6,4 ± 1,2	35,7 ± 3,2
	4	1,3 ± 0,1	11,7 ± 1,3	9,1 ± 0,1	10,2 ± 1,6	44,5 ± 2,7
	8	1,3 ± 0,1	16,6 ± 1,7	10,9 ± 0,6	14,7 ± 2,3	40,7 ± 2,6
1º Corte Capim- elefante	0*	2,7 ± 0,4	3,9 ± 0,2	5,1 ± 0,1	5,9 ± 0,2	17,9 ± 0,7
	0	17,3 ± 0,4	33,8 ± 1,8	30,6 ± 0,4	22,9 ± 4,5	35,1 ± 3,0
	1	12,3 ± 1,5	27,8 ± 1,8	23,2 ± 0,6	23,6 ± 3,1	39,1 ± 1,8
	2	21,3 ± 2,1	40,5 ± 4,0	35,9 ± 0,6	30,2 ± 6,8	58,9 ± 5,6
	4	13,2 ± 1,7	25,2 ± 0,5	26,4 ± 1,7	26,0 ± 2,4	52,6 ± 2,1
	8	18,9 ± 0,4	46,2 ± 1,8	22,9 ± 1,8	22,9 ± 7,5	85,2 ± 3,5
2º Corte Capim- elefante	0*	2,2 ± 0,1	2,8 ± 0,1	3,78 ± 0,0	5,1 ± 0,5	18,1 ± 1,1
	0	4,6 ± 0,4	6,6 ± 0,7	12,2 ± 0,1	8,1 ± 0,7	23,0 ± 1,9
	1	4,2 ± 0,7	7,9 ± 0,2	8,1 ± 1,7	7,7 ± 0,7	25,9 ± 1,7
	2	6,5 ± 0,7	9,5 ± 0,3	9,7 ± 0,4	12,0 ± 2,9	33,7 ± 3,1
	4	10,7 ± 1,8	13,7 ± 0,8	12,4 ± 0,2	14,4 ± 1,9	73,1 ± 1,8
	8	9,0 ± 0,4	16,7 ± 1,8	12,9 ± 0,6	14,8 ± 0,3	75,8 ± 1,3
Colheita do Feijão	0*	3,8 ± 0,1	5,4 ± 0,1	4,8 ± 0,1	5,8 ± 0,3	21,8 ± 0,5
	0	7,6 ± 0,4	10,0 ± 0,6	9,7 ± 0,2	9,9 ± 0,4	28,8 ± 0,4
	1	8,8 ± 0,9	11,3 ± 1,5	12,0 ± 2,3	11,0 ± 0,9	33,5 ± 1,8
	2	8,9 ± 0,9	12,3 ± 1,7	11,3 ± 0,9	12,1 ± 1,3	41,6 ± 0,6
	4	12,1 ± 0,3	15,5 ± 1,3	13,9 ± 0,6	14,8 ± 0,5	43,5 ± 1,0
	8	13,5 ± 0,8	20,0 ± 0,3	15,6 ± 0,4	18,3 ± 0,9	74,2 ± 7,2

0* referência: solo sem adubo e sem resíduo. MDL (Zn): 0,11 mg kg⁻¹.

O método USEPA 3051 apresentou maior capacidade de extração de Zn do solo, após aplicação dos resíduos siderúrgicos (Tabelas 4, 5 e 6). Os teores de Zn, extraídos por este método, mostraram um incremento de Zn, à medida que se aumentaram as doses destes resíduos. Tal fato foi observado apenas para aqueles solos onde foram adicionadas a lama de fosfato e a lama de filtro prensa.

As soluções de DTPA, Mehlich-1 e Ácido cítrico extraíram quantidades semelhantes de Zn do solo, quando adubado pelos diferentes resíduos siderúrgicos (Tabelas 4, 5 e 6). No entanto, observa-se que no solo onde foi

aplicada a lama de fosfato, a partir da dose de 4 t ha^{-1} , o Mehlich-1 extraiu maiores quantidades de Zn do solo, em comparação com os demais métodos, indicando que esse metal é fracamente adsorvido aos constituintes do solo (Li & Shuman, 1997). Pode ter ocorrido saturação das soluções de DTPA e ácido cítrico pela elevada concentração de Zn no solo, fazendo com que tais extratores diminuíssem a sua capacidade quelatante (Norwell, 1984; O'Connor, 1988). Oliveira et al. (1999), avaliando a dependência existente entre o teor de Zn disponível, por diferentes extratores, e as frações deste elemento no solo e juntamente com as características dos solos, observaram que o Mehlich-1 apresentou menores variabilidades quanto à extração, considerando o conjunto de solos analisados, apresentando maior poder de extração desse elemento. Tal fato também corrobora os resultados encontrados por Pereira et al. (2001). Mantovani et al. (2004) também observaram que, em solos argilosos, a solução Mehlich-1 apresentou maior capacidade de extração de Zn que o DTPA e o Mehlich-3.

As amostras coletadas no plantio do capim-elefante foram as que apresentaram menores teores de Zn para os três resíduos. Entretanto, as maiores quantidades de Zn, extraídas pelas soluções testadas, ocorreram no solo coletado no primeiro corte do capim-elefante, havendo um aumento bastante elevado do teor de Zn na amostra referência em comparação com o solo adubado e sem resíduo. Tal fato ocorreu, provavelmente, devido à adubação do solo com Zn e pelo fato da adubação de N com amônio gerar acidez, diminuindo o pH do solo, aumentando a disponibilidade de Zn. Nas demais épocas de coleta de solo, houve uma similaridade da quantidade extraída de Zn pelos extratores.

TABELA 6 Zinco extraído pelos métodos: Água, Mehlich-1, DTPA, Ac. Cítrico e USEPA 3051, em diferentes épocas de coleta de solo, em cinco doses de lama de fosfato e uma amostra referência

Época	Dose t ha ⁻¹mg kg ⁻¹				
		Água	Mehlich-1	DTPA	Ac. Cítrico	3051
Início	0*	1,6 ± 0,2	2,8 ± 0,1	4,4 ± 0,1	4,1 ± 0,1	20,2 ± 2,5
	0	1,3 ± 0,3	2,8 ± 0,0	3,7 ± 0,2	4,2 ± 0,2	31,8 ± 3,9
	1	1,4 ± 0,1	10,1 ± 1,0	11,3 ± 0,3	10,9 ± 0,9	32,2 ± 0,2
	2	1,6 ± 0,1	22,5 ± 1,3	21,0 ± 1,0	19,9 ± 0,5	49,0 ± 0,2
	4	2,0 ± 0,2	42,2 ± 3,3	36,4 ± 0,6	29,9 ± 5,0	84,5 ± 2,2
	8	2,7 ± 0,4	76,0 ± 1,8	59,6 ± 0,2	60,1 ± 4,1	165,2 ± 1,6
1° Corte Capim- elefante	0*	2,7 ± 0,4	3,9 ± 0,2	5,1 ± 0,1	5,9 ± 0,2	17,9 ± 0,7
	0	17,3 ± 0,4	33,8 ± 1,8	30,6 ± 0,4	22,9 ± 4,5	35,1 ± 3,0
	1	18,2 ± 1,0	28,5 ± 2,0	34,2 ± 1,8	28,4 ± 4,6	45,9 ± 1,9
	2	16,9 ± 1,2	30,5 ± 1,3	28,3 ± 2,0	30,6 ± 5,1	85,7 ± 0,2
	4	26,2 ± 1,0	50,5 ± 3,3	33,0 ± 1,8	34,9 ± 4,4	102,4 ± 5,9
	8	42,4 ± 3,9	81,2 ± 1,8	61,8 ± 2,5	71,3 ± 1,4	156,5 ± 6,5
2° Corte Capim- elefante	0*	2,2 ± 0,1	2,8 ± 0,1	3,8 ± 0,0	5,1 ± 0,5	18,1 ± 1,1
	0	4,6 ± 0,4	6,6 ± 0,7	12,2 ± 0,1	8,1 ± 0,7	23,0 ± 1,9
	1	9,7 ± 0,2	12,6 ± 0,2	13,7 ± 0,9	13,6 ± 0,4	34,0 ± 1,1
	2	12,5 ± 0,4	20,1 ± 0,2	18,2 ± 1,3	20,6 ± 0,4	75,2 ± 0,5
	4	25,3 ± 1,1	46,7 ± 2,2	25,2 ± 0,7	35,4 ± 1,4	138,4 ± 1,5
	8	35,8 ± 2,7	70,0 ± 0,3	57,2 ± 1,4	58,3 ± 4,6	218,4 ± 26,3
Colheita do Feijão	0*	3,8 ± 0,1	5,4 ± 0,1	4,8 ± 0,1	5,8 ± 0,3	21,1 ± 0,5
	0	7,6 ± 0,4	10,0 ± 0,6	9,7 ± 0,2	9,9 ± 0,4	28,8 ± 0,4
	1	14,0 ± 0,5	17,1 ± 0,3	17,4 ± 1,4	15,5 ± 1,2	74,3 ± 1,2
	2	22,9 ± 0,6	26,9 ± 1,5	24,8 ± 4,3	25,1 ± 1,0	89,9 ± 3,9
	4	35,1 ± 1,4	42,0 ± 0,2	34,4 ± 1,7	35,6 ± 2,2	134,1 ± 9,1
	8	50,7 ± 0,2	73,0 ± 0,7	55,0 ± 1,1	56,1 ± 2,1	211,9 ± 5,6

0* referência: solo sem adubo e sem resíduo. MDL (Zn): 0,11 mg kg⁻¹.

3.2.2 Chumbo

Observa-se nas tabelas 7, 8 e 9, que o método USEPA 3051 foi o que mais extraiu Pb, seguido pelo Mehlich-1 e o DTPA, o que está de acordo com Borges & Coutinho (2004). Enquanto que Mulchi et al. (1991) observaram que os extratores DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3 foram igualmente eficientes na avaliação dos teores disponíveis de Ni, Cu e Zn para plantas de fumo cultivadas em solos que receberam lodo de esgoto, Abreu et al. (1995) verificaram que eles foram ineficientes na avaliação da disponibilidade de Ni e Pb para plantas de trigo e de feijão, em 31 amostras de solos do Estado de São Paulo. Por outro lado, Abreu et al. (1998) verificaram que o DTPA e Mehlich-3 foram igualmente eficientes na avaliação da disponibilidade de Pb em áreas contaminadas.

Observa-se que tais extratores apresentam resultados controversos em solos adubados com resíduos orgânicos.

Não foi observado o efeito da época de coleta do solo na quantidade extraída de Pb pelos extratores, exceto para o Mehlich-1, onde a maior quantidade extraída desse elemento foi no solo coletado após a colheita do feijão (Tabelas 7, 8 e 9). Observou-se também um ligeiro aumento no teor de Pb nos solos adubados com a lama de filtro prensa, em comparação com os demais resíduos siderúrgicos. Todas as soluções extratoras foram sensíveis em detectar o aumento no teor de Pb, com o aumento das doses da lama de filtro prensa.

TABELA 7 Chumbo extraído pelos métodos: Água, Mehlich-1, DTPA, Ac. Cítrico e USEPA 3051, em diferentes épocas de coleta de solo, em cinco doses de carepa de aciaria e uma amostra referência

Época	Dose	Água	Mehlich-1	DTPA	Ac. Cítrico	3051
	t ha ⁻¹mg kg ⁻¹				
Início	0*	<0,1	2,3 ± 0,2	1,0 ± 0,0	<0,1	14,0 ± 1,0
	0	<0,1	2,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	<0,1	16,1 ± 0,9
	1	<0,1	2,5 ± 0,4	0,8 ± 0,2	0,1 ± 0,2	17,1 ± 0,4
	2	0,1 ± 0,1	2,5 ± 0,1	0,8 ± 0,2	<0,1	14,2 ± 0,8
	4	<0,1	2,5 ± 0,3	0,2 ± 0,3	<0,1	12,9 ± 1,8
	8	0,3 ± 0,3	2,7 ± 0,1	0,4 ± 0,2	<0,1	13,3 ± 0,5
1° Corte	0*	0,1 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,4 ± 0,1	<0,1	17,6 ± 0,7
	0	0,2 ± 0,2	1,4 ± 0,4	1,2 ± 0,1	<0,1	16,6 ± 1,1
	1	0,7 ± 1,0	2,2 ± 0,2	1,2 ± 0,0	<0,1	17,9 ± 1,7
	2	0,4 ± 0,1	2,1 ± 0,2	1,5 ± 0,3	<0,1	17,2 ± 2,4
	4	0,2 ± 0,0	2,1 ± 0,5	1,0 ± 0,1	<0,1	15,0 ± 2,1
	8	<0,1	2,5 ± 0,4	1,4 ± 0,2	<0,1	15,5 ± 1,6
2° Corte	0*	<0,1	1,8 ± 0,3	0,4 ± 0,2	<0,1	20,2 ± 1,7
	0	0,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,1 ± 0,1	17,6 ± 1,4
	1	<0,1	2,3 ± 0,1	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,3	17,1 ± 1,8
	2	0,3 ± 0,1	2,1 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,1 ± 0,2	18,7 ± 2,3
	4	0,5 ± 0,2	2,5 ± 0,2	0,7 ± 0,1	<0,1	17,9 ± 2,5
	8	0,4 ± 0,3	1,6 ± 0,3	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,2	17,2 ± 2,8
Colheita do Feijão	0*	<0,1	4,6 ± 0,7	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,2	24,4 ± 1,1
	0	<0,1	4,8 ± 0,6	0,4 ± 0,0	<0,1	24,8 ± 0,4
	1	<0,1	4,5 ± 0,6	0,4 ± 0,1	0,1 ± 0,1	15,8 ± 0,5
	2	0,2 ± 0,2	5,9 ± 0,4	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,2	15,4 ± 1,7
	4	<0,1	5,8 ± 0,1	0,2 ± 0,0	<0,1	17,3 ± 1,7
8	0,2 ± 0,2	6,8 ± 0,4	0,4 ± 0,1	<0,1	22,8 ± 1,4	

0* referência: solo sem adubo e sem resíduo. MDL (Pb): 0,11 mg kg⁻¹.

TABELA 8 Chumbo extraído pelos métodos: Água, Mehlich-1, DTPA, Ac. Cítrico e USEPA 3051, em diferentes épocas de coleta de solo, em cinco doses de lama de filtro prensa e uma amostra referência

Época	Dose	Água	Mehlich-1	DTPA	Ac. Cítrico	3051
	t ha ⁻¹	mg kg ⁻¹				
Início	0*	<0,1	2,3 ± 0,2	1,0 ± 0,0	<0,1	14,0 ± 0,1
	0	<0,1	2,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	<0,1	16,1 ± 0,9
	1	<0,1	3,4 ± 0,2	1,2 ± 0,4	<0,1	21,9 ± 1,9
	2	<0,1	4,6 ± 0,4	1,8 ± 0,0	<0,1	31,0 ± 0,5
	4	<0,1	4,7 ± 0,6	3,0 ± 0,2	<0,1	40,9 ± 1,9
	8	<0,1	6,1 ± 0,3	5,6 ± 0,2	0,7 ± 0,3	41,1 ± 0,5
1° Corte	0*	0,1 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,4 ± 0,1	<0,1	17,6 ± 0,7
	0	0,2 ± 0,2	1,4 ± 0,4	1,2 ± 0,1	<0,1	16,6 ± 1,1
	1	<0,1	2,7 ± 0,5	2,0 ± 0,1	<0,1	16,3 ± 1,6
	2	<0,1	3,3 ± 0,6	2,4 ± 0,1	<0,1	22,5 ± 3,0
	4	0,1 ± 0,1	3,9 ± 0,4	3,9 ± 0,1	0,1 ± 0,2	30,1 ± 1,3
	8	1,1 ± 0,2	5,2 ± 0,4	4,6 ± 0,2	0,6 ± 0,0	36,1 ± 0,5
2° Corte	0*	<0,1	1,8 ± 0,3	0,4 ± 0,2	<0,1	20,2 ± 1,7
	0	0,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,1 ± 0,1	17,6 ± 1,4
	1	<0,1	2,3 ± 0,3	1,6 ± 0,3	0,2 ± 0,2	23,2 ± 2,1
	2	<0,1	4,2 ± 0,0	3,0 ± 0,1	0,2 ± 0,2	32,0 ± 1,9
	4	0,1 ± 0,2	5,3 ± 0,4	5,0 ± 0,1	0,6 ± 0,4	38,0 ± 3,1
	8	0,6 ± 0,3	5,4 ± 0,2	4,6 ± 0,2	1,2 ± 0,3	47,5 ± 1,3
Colheita do Feijão	0*	0,1 ± 0,1	4,6 ± 0,7	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,2	24,4 ± 1,1
	0	0,1 ± 0,1	4,8 ± 0,6	0,4 ± 0,0	<0,1	24,8 ± 0,4
	1	0,4 ± 0,2	6,6 ± 0,2	0,9 ± 0,3	0,5 ± 0,1	23,1 ± 1,53
	2	0,1 ± 0,2	8,1 ± 0,4	1,6 ± 0,4	0,3 ± 0,1	27,1 ± 3,6
	4	<0,1	9,4 ± 0,7	3,4 ± 0,1	0,7 ± 0,0	35,1 ± 1,5
	8	<0,1	10,9 ± 0,6	3,3 ± 0,3	0,9 ± 0,0	39,8 ± 2,7

0* referência: solo sem adubo e sem resíduo. MDL (Pb): 0,11 mg kg⁻¹.

De acordo com Abreu et al. (2001), ainda não existe um procedimento definido para avaliar a disponibilidade de metais pesados potencialmente tóxicos, pois quando esses metais são aplicados ao solo, por meio de resíduos orgânicos e inorgânicos, como lodo de esgoto ou resíduos siderúrgicos, seu comportamento pode mudar, assim como a eficiência do extrator.

As quantidades de Zn (Tabelas 4, 5 e 6), extraídas pelas soluções extratoras testadas, foram bem maiores que as quantidades extraídas de Pb (Tabelas 7, 8 e 9), isto provavelmente ocorreu pois os teores de Zn, presentes no resíduo, devem estar em formas mais solúveis do que os teores de Pb. Isto demonstra a baixa presença de Pb em formas lábeis, o que confirma o comportamento típico desse elemento em solos contaminados, isto é, sua alta

retenção (Elliott et al., 1986), baixa mobilidade (Biddappa et al., 1982) e baixa biodisponibilidade (Alloway, 1999). Segundo Sheppard & Thibault (1992), tais comportamentos estão associados à elevada afinidade desse metal com as frações óxido e residual.

O ácido cítrico teve comportamento semelhante ao DTPA e ao Mehlich-1 na extração de Zn do solo (Tabelas 4, 5 e 6). No entanto, para Pb, a quantidade extraída pelo ácido cítrico assemelhou-se à quantidade extraída pela água (Tabelas 7, 8 e 9). Isto reforça o que foi dito anteriormente sobre o Pb, demonstrando sua baixíssima solubilidade. Entretanto, o Zn no solo revelou uma elevada solubilidade em água, o que se reflete em sua elevada capacidade de contaminar o solo, a planta, bem como o lençol freático.

TABELA 9 Chumbo extraído pelos métodos: Água, Mehlich-1, DTPA, Ac. Cítrico e USEPA 3051, em diferentes épocas de coleta de solo, em cinco doses de lama de fosfato e uma amostra referência

Época	Dose t ha ⁻¹	Água	Mehlich-1	DTPA	Ac. Cítrico	3051
	mg kg ⁻¹				
Início	0*	<0,1	2,3 ± 0,2	1,0 ± 0,0	<0,1	14,0 ± 1,0
	0	<0,1	2,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	<0,1	16,1 ± 0,9
	1	<0,1	3,2 ± 0,3	1,5 ± 0,2	<0,1	13,5 ± 0,2
	2	0,1 ± 0,2	3,9 ± 0,2	1,3 ± 0,2	<0,1	18,6 ± 1,8
	4	0,1 ± 0,2	3,5 ± 0,3	1,8 ± 0,8	<0,1	17,9 ± 0,2
	8	<0,1	1,0 ± 0,5	1,0 ± 0,1	<0,1	16,7 ± 3,5
1° Corte Capim- elefante	0*	0,1 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,4 ± 0,1	<0,1	17,6 ± 0,7
	0	0,2 ± 0,2	1,4 ± 0,4	1,2 ± 0,1	<0,1	16,6 ± 1,1
	1	0,2 ± 0,2	2,0 ± 0,3	0,6 ± 0,2	0,2 ± 0,3	13,2 ± 0,9
	2	0,7 ± 0,1	2,1 ± 0,3	0,8 ± 0,2	<0,1	15,7 ± 1,0
	4	0,5 ± 0,5	2,4 ± 0,8	0,7 ± 0,0	<0,1	20,7 ± 0,7
	8	<0,1	2,0 ± 0,3	0,4 ± 0,1	<0,1	16,1 ± 0,4
2° Corte Capim- elefante	0*	<0,1	1,8 ± 0,3	0,4 ± 0,2	<0,1	20,2 ± 1,7
	0	0,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,1 ± 0,1	17,6 ± 1,4
	1	0,6 ± 0,2	1,4 ± 0,3	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,4	20,8 ± 1,8
	2	0,3 ± 0,4	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,0	0,2 ± 0,3	22,8 ± 2,1
	4	<0,1	1,5 ± 0,3	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,2	25,0 ± 3,6
	8	0,2 ± 0,2	1,1 ± 0,2	0,1 ± 0,1	<0,1	18,9 ± 4,6
Colheita do Feijão	0*	0,1 ± 0,1	4,6 ± 0,7	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,2	24,4 ± 1,1
	0	0,1 ± 0,1	4,8 ± 0,6	0,4 ± 0,0	<0,1	24,8 ± 0,4
	1	<0,1	7,3 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,2	25,3 ± 10,0
	2	<0,1	7,9 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,20 ± 0,1	20,1 ± 4,4
	4	0,7 ± 0,1	7,4 ± 0,6	0,3 ± 0,4	0,4 ± 0,2	17,7 ± 1,4
	8	0,5 ± 0,2	7,1 ± 0,1	0,2 ± 0,0	<0,1	18,0 ± 0,8

0* referência: solo sem adubo e sem residuo. MDL (Pb): 0,11 mg kg⁻¹.

3.3 Seleção de métodos de extração de metais pesados

Os coeficientes de correlação, obtidos entre as quantidades de Zn, extraídas pelas diferentes soluções extratoras testadas e os teores e as quantidades acumuladas de Zn, na parte aérea do primeiro e segundo corte e na raiz do capim-elefante, bem como no grão, vagem e folha do feijão, nas diferentes épocas de coleta do solo, encontram-se nas tabelas 10 e 11.

Observa-se na tabela 10 que, independentemente da época de coleta do solo, os teores de Zn extraídos pelos métodos Água, Mehlich-1, DTPA, Ácido cítrico e USEPA 3051 foram, no geral, alta e positivamente correlacionados com os teores de Zn, encontrados na parte aérea do primeiro corte, bem como na raiz de capim-elefante, na vagem e folha de feijão. Entretanto, os teores de Zn, encontrados na parte aérea do segundo corte do capim-elefante e no grão de feijão, não apresentaram correlações significativas com as quantidades desse elemento extraídas pelas soluções testadas.

De acordo com a tabela 11, observa-se que os teores de Zn, extraídos pelos extratores químicos utilizados, também tiveram correlação alta e significativa com a quantidade acumulada na parte aérea do primeiro corte e na raiz de capim-elefante. Tal fato ocorreu, porque não houve diferença significativa na matéria seca do capim-elefante com o aumento das doses dos resíduos. No entanto, para o feijão, isto não foi observado, visto que o aumento das doses da lama de fosfato causou redução drástica na massa seca dessa cultura, diminuindo a quantidade acumulada (vide capítulo 2). Assim, só é válido correlacionar o teor de um elemento, extraído por qualquer solução extratora, com a quantidade acumulada do mesmo, quando não houver diferença na massa seca produzida pela cultura, quando submetida a doses crescentes de resíduos siderúrgicos.

TABELA 10 Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de Zn extraído por Água, Mehlich-1, DTPA, Ácido cítrico e USEPA 3051 e os teores absorvidos por plantas de capim-elefante no primeiro e segundo corte e na raiz, e por feijão no grão, vagem e folha em diferentes épocas de coleta do solo.

Extrator	Época	1° Corte	2° Corte	Raiz	Grão	Vagem	Folha
Água	Início	0,7*	-0,1 ^{NS}	0,8*	0,3 ^{NS}	0,5*	0,8*
Mehlich-1		1,0*	-0,2 ^{NS}	0,9*	0,4*	0,9*	1,0*
DTPA		0,9*	-0,2 ^{NS}	1,0*	0,6*	0,9*	1,0*
Ác. Cítrico		0,9*	-0,2 ^{NS}	0,9*	0,5*	0,9*	1,0*
3051		0,9*	0,3 ^{NS}	0,9*	0,3 ^{NS}	0,9*	1,0*
Água	1° Corte	0,8*	0,2 ^{NS}	0,8*	-0,1 ^{NS}	0,5*	0,8*
Mehlich-1	Capim-	0,9*	0,2 ^{NS}	0,8*	-0,2 ^{NS}	0,5*	0,8*
DTPA	elefante	0,7*	0,3 ^{NS}	0,7*	0,0 ^{NS}	0,3 ^{NS}	0,7*
Ác. Cítrico		0,8*	0,1 ^{NS}	0,8*	0,1 ^{NS}	0,5*	0,8*
3051		1,0*	-0,1 ^{NS}	0,8*	0,1 ^{NS}	0,8*	0,9*
Água	2° Corte	1,0*	-0,2 ^{NS}	0,9*	0,3 ^{NS}	0,9*	1,0*
Mehlich-1	Capim-	1,0*	-0,1 ^{NS}	1,0*	0,3 ^{NS}	0,9*	1,0*
DTPA	elefante	0,9*	-0,1 ^{NS}	0,9*	0,3*	0,9*	1,0*
Ác. Cítrico		1,0*	-0,2 ^{NS}	0,9*	0,4*	0,9*	1,0*
3051		1,0*	-0,2 ^{NS}	0,9*	0,2 ^{NS}	0,8*	1,0*
Água	Colheita	1,0*	-0,2 ^{NS}	0,9*	0,5*	0,9*	1,0*
Mehlich-1	do	1,0*	-0,2 ^{NS}	0,9*	0,4*	0,9*	1,0*
DTPA	Feijão	1,0*	-0,2 ^{NS}	0,9*	0,5*	0,9*	1,0*
Ác. Cítrico		1,0*	-0,2 ^{NS}	0,9*	0,4*	0,9*	1,0*
3051		1,0*	-0,2 ^{NS}	0,9*	0,4*	0,9*	1,0*

* significativo e ^{NS} não significativo ao nível de 5 % pelo teste t.

Borges & Coutinho (2004), comparando métodos de análise (DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3) para avaliação da disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn para plantas de milho, cultivadas em dois solos que receberam biossólido e corretivos, observaram que os teores de Zn, extraídos por tais extratores, se correlacionaram com o teor e a quantidade acumulada do nutriente na parte aérea das plantas. Isto significa que todos os extratores foram eficientes na avaliação da disponibilidade do nutriente para as plantas. A eficiência desses extratores, para avaliação de Zn para as plantas, também foi comprovada por vários autores (Bataglia & Raij, 1989; Mantovani et al., 2004; Mulchi et al., 1991; Oliveira, 1999; Ribeiro Filho et al., 2001; Ritchey et al., 1986).

TABELA 11 Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de Zn extraído por Água, Mehlich-1, DTPA, Ácido cítrico e USEPA 3051 e a quantidade acumulada em plantas de capim-elefante no primeiro e segundo corte e raiz, e feijão no grão, vagem e folha

Extrator	Época	1º Corte	2º Corte	Raiz	Grão	Vagem	Folha
Água	Início	0,7*	-0,1 ^{NS}	0,8*	-0,3 ^{NS}	-0,4*	0,2 ^{NS}
Mehlich-1		0,9*	0,1 ^{NS}	1,0*	-0,4 ^{NS}	-0,2 ^{NS}	0,3*
DTPA		0,9*	0,0 ^{NS}	1,0*	-0,5 ^{NS}	-0,2 ^{NS}	0,3*
Ác. Cítrico		0,9*	0,0 ^{NS}	0,9*	-0,4*	-0,2 ^{NS}	0,3*
3051		0,9*	0,1 ^{NS}	0,9*	-0,3 ^{NS}	-0,2 ^{NS}	0,2 ^{NS}
Água	1º Corte	0,8*	0,5*	0,8*	0,4*	0,2 ^{NS}	0,3 ^{NS}
Mehlich-1	Capim-elefante	0,9*	0,5*	0,8*	0,3 ^{NS}	0,2 ^{NS}	0,3 ^{NS}
DTPA		0,7*	0,6*	0,7*	0,5*	0,4*	0,2 ^{NS}
Ác. Cítrico		0,9*	0,4*	0,8*	0,2 ^{NS}	0,2 ^{NS}	0,2 ^{NS}
3051		1,0*	0,2 ^{NS}	0,9*	-0,1 ^{NS}	-0,1 ^{NS}	0,4*
Água	2º Corte	0,9*	0,1 ^{NS}	0,9*	-0,2 ^{NS}	-0,1 ^{NS}	0,4*
Mehlich-1	Capim-elefante	1,0*	0,1 ^{NS}	1,0*	-0,2 ^{NS}	-0,2 ^{NS}	0,3*
DTPA		0,9*	0,1 ^{NS}	0,9*	-0,2 ^{NS}	0,0 ^{NS}	0,3 ^{NS}
Ác. Cítrico		0,9*	0,1 ^{NS}	1,0*	-0,3 ^{NS}	-0,2 ^{NS}	0,3*
3051		0,9*	0,1 ^{NS}	0,9*	-0,3 ^{NS}	-0,2 ^{NS}	0,3*
Água	Colheita	1,0*	0,1 ^{NS}	0,9*	-0,3 ^{NS}	-0,2 ^{NS}	0,4*
Mehlich-1	do	0,9*	0,1 ^{NS}	0,9*	-0,3 ^{NS}	-0,1 ^{NS}	0,3*
DTPA	Feijão	0,9*	0,1 ^{NS}	0,9*	-0,3 ^{NS}	-0,1 ^{NS}	0,4*
Ác. Cítrico		1,0*	0,1 ^{NS}	0,9*	-0,3 ^{NS}	-0,2 ^{NS}	0,4*
3051		0,9*	0,1 ^{NS}	0,9*	-0,3 ^{NS}	-0,1 ^{NS}	0,4*

* significativo e ^{NS} não significativo ao nível de 5 % pelo teste t.

Conforme Abreu et al. (2002), nota-se que para uma mesma situação, os teores extraídos de Zn, por diferentes soluções extratoras correlacionam-se significativamente com os teores desse nutriente na planta, apresentando, em muitos casos, respostas semelhantes, dificultando a escolha do melhor método de extração.

Observa-se nas tabelas 12 e 13 que os teores extraídos de Pb pelo Mehlich-1, DTPA, Ácido cítrico e USEPA 3051, em todas as épocas de coleta do solo, apenas se correlacionaram com os teores e quantidades desse elemento, presentes na parte aérea do segundo corte do capim-elefante, não havendo correlação significativa dos teores extraídos por estas soluções com aqueles encontrados no grão, vagem e folha de feijão. Ribeiro-Filho et al. (2001),

4 CONCLUSÕES

O USEPA 3051 foi o método mais eficiente para extração de Zn e Pb. O Mehlich-1, o DTPA e o Ácido cítrico extraíram quantidades semelhantes de Zn, porém tais soluções extraíram quantidades diferentes de Pb (Ácido cítrico = Água << DTPA < Mehlich-1 << 3051);

Todos os extratores foram eficientes em avaliar a biodisponibilidade de Zn no solo, sendo difícil selecionar qual o melhor extrator. Já para o Pb, a dificuldade de prever a biodisponibilidade desse elemento, por meio de extrações simples, ocorreu pelo fato da baixa correlação encontrada entre as quantidades extraídas do solo e os teores presentes na planta;

Foi observado aumento na disponibilidade de Zn, acima do valor médio considerado comum nos solos, em solos adubados com a lama de fosfato;

Os extratores Água, Mehlich-1, DTPA, Ácido cítrico e USEPA 3051 detectaram aumento nos teores de Pb nos solos adubados com lama de filtro prensa e nos teores de Zn em solos tratados, tanto com lama de filtro prensa como com a lama de fosfato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. p. 240-250.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. **Bragantia**, Campinas, v. 57, p. 185-192, 1998.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2002. v. 2, p. 646-683.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; RAIJ, B. V.; SANTOS, W. R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira da Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, n. 3, p. 463-468, set./dez. 1995.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. Glasgow: A&P, 1999. 368 p.
- ANDRADE, C. A.; MATTIAZZO, M. E. Nitratos e metais pesados no solo e nas árvores após a aplicação de biossólido (lodo de esgoto) em plantações florestais de *Eucalyptus grandis*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 58, p. 59-72, dez. 2000.
- ANJOS, A. R. M.; MATTIAZZO, M. E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolos tratados com biossólido e cultivado com milho. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, p. 337-344, abr./jun. 2001.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17 ed. Washington, 1989. s.p.
- AWAD, F.; ROMHELD, V.; MARSCHNER, H. Effect of root exudates on mobilization in the rhizosphere and uptake of iron by wheat plants. **Plant and Soil**, The Hague, v. 165, n. 2, p. 213-218, 1994.

BATAGLIA, O. C.; RAIJ, B. van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 13, n. 3, p. 205-212, set./dez. 1989.

BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna: Embrapa, 2000. Cap. 6, p. 259-268.

BIDDAPPA, C. C. CHINO, M.; KUMAZAWA, K. Migration of heavy metals in two Japanese soils. *Plant and Soil*, The Hague, v. 66, n. 3, p. 299-316, 1992.

BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II- disponibilidade. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, MG, v. 28, n. 3, p. 557-568, maio/jun. 2004.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. *Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas gerais: 5ª aproximação*. Viçosa – MG, 1999. 359 p.

CHLOPECKA, A.; BACON, J. R.; WILSON, M. J.; KAY, J. Forms of Cadmium, Lead, and Zinc in contaminated Soils from Southwest Poland. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 25, n. 1, p. 69-79, Jan./Feb. 1996.

De FILIPPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. *Análise química do solo – metodologia*, 2. ed. Viçosa: Universidade Federal de Lavras, 1997. 26 p.

DINKELAKER, B.; ROMHED, V.; MARSCHNER, H. Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.). *Plant, Cell and Environment*, New York, v. 12, n. 3, p. 285-292, Apr. 1989.

ELLIOT, H. A.; LIBERATIM, R.; HUANG, C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 15, n. 3, p. 214-219, July/Sept. 1986.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Manual de Métodos de Análises de solo*. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.

FERREIRA, D. F. Análises estatísticas por meio do SISVAR (Sistema para análise de variância) para Windows 4. 0. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO

BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45., 2000. São Carlos. **Programas e resumos...** São Carlos: UFSCar, 2000. p. 255-258.

FERREIRA, M. E. et al. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura.** Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. 600 p.

GARDENER, W. K.; BARBER, D. A.; PARBERY, D. G. the acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L. III. The probable mechanism by which phosphorus movement in the soil/root interfaces is enhanced. **Plant and Soil**, New York, v. 70, n. 1, p. 107-124, 1983.

HAQ, A. U.; MILLER, M. H. Prediction of available soil Zn, Cu and Mn using chemical extractants. **Agronomy Journal**, Madison, v. 64, n. 6, p. 779-782, Nov./Dec. 1972.

HAYNES, R. J.; SWIFT, R. S. An evaluation of the use of DTPA and EDTA as extractants for micronutrients in moderately acid soil. **Plant and Soil** Dordrecht, v. 74, n. 1, p. 111-122, 1983.

HOFFLAND, E. Quantitative evaluation of the role of organic acid exudation in the mobilization of rock phosphate by rape. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 172, n. 2, p. 299-308, Feb. 1992.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. 331.

KIEKENS, L.; COTTENIE, A. Principles of investigations on the mobility and plant uptake of heavy metals. In: LESCHBER, R.; DAVIS, R. D.; L'HERMITÉ, P. **Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soil.** London: Commission of the European Communities, 1985. p. 32-41.

LANTMANN, A. F.; MEURER, E. J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível do solo para o milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 6, n. 2, p. 131-135, maio/ago. 1982.

LAUHEURTE, F.; LEYVAL, C.; BERTHELIN, J. Root exudates of maize, pine and beech seedlings influenced by mycorrhizal and bacterial inoculation. **Symbiosis**, Rehovot, v. 9, n. 1/3, p. 111-116, 1990.

LEVY, D. B.; BARABRICK, H. A.; SIEMER, E. G.; SOMMERS, L. E. Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near

Leadville, Colorado. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 21, n. 2, p. 185-195, Apr./June 1992.

LI, M. G.; SHINANO, T.; TADANO, T. Distribution of exudates of lupin roots in the rhizosphere under phosphorus deficient conditions. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 43, n. 1, p. 237-245, Mar. 1997.

LI, Z.; SHUMAN, L. M. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, n. 10, p. 656-666, Oct. 1996.

LI, Z.; SHUMAN, L. M. Mehlich-1 and DTPA-Extractable lead in soils in relation to properties. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 28, p. 351-363, 1997.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, n. 3, p. 421-428, May/June 1978.

LINK, D. D.; WATER, P. J.; KINGSTON, H. M. Development and validation of the new EPA microwave assisted leach method 3051 A. **Environment Science Technology**, Washington, v. 32, n. 22, p. 3628-3632, Nov. 1998.

LORENZ, S. E.; HERMON, R. E.; McGRATH, S. P. Differences between soil solution obtained from rhizosphere and nonrhizosphere soil by water displacement and soil centrifugation. **European Journal of Soil Science**, Dordrecht, v. 45, n. 4, p. 431-438, Dec. 1994.

MANTOVANI, J. R.; CRUZ, M. C. P. da; FERREIRA, M. E.; ALVES, W. L. Extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 4, p. 371-378, abr. 2004.

MARTENS, D. C.; LINDSAY, W. L. Testing soils for copper, iron, manganese, and zinc. In: WESTERMAN, R. L. (Ed.). **Soil testing and plant analysis**. Madison: SSSA, 1991. p. 229-264.

MELLONI, R.; SILVA, F. A. M.; MOREIRA, F. M. S.; FURTINI, A. E. N. Pó de forno de aciaria elétrica na microbiota do solo e no crescimento de soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1547-1554, dez. 2001.

MULCHI, C. L.; ADAMU, C. A.; BELL, P. F.; CHANEY, R. L. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils – I: comparison of extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 22, n. 9/10, p. 919-941, 1991.

NORWELL, W. A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, n. 6, p. 1285-1984, Nov./Dec. 1984.

O'CONNOR, G. A. Use and misuse of the DTPA soil test. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 17, n. 4, p. 715-718, Oct./Dec. 1988.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana de açúcar. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, n. 4, p. 581-593, out./dez. 2001.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R. ABREU JÚNIOR, C. H. Fitodisponibilidade e teores de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico e em plantas de cana-de-açúcar adubadas com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 737-746, jul./set. 2002.

OLIVEIRA, M. F. G.; NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; VASCONCELLOS, C. A.; ALVES, M. Relação entre o zinco “disponível”, por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 827-836, out./dez. 1999.

PEREIRA, M. G.; PÉREZ, D. V.; VALLADARES, G. S.; SOUZA, J. M. P. F.; CANJOS, L. H. Comparação de métodos de extração de cobre, zinco, ferro e manganês em solos do Estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 25, n. 3, p. 655-660, jul./set. 2001.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S. Ácidos orgânicos como extratores de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 7, p. 671-676, jul. 2004.

RAIJ, B. van. New diagnostic techniques, universal soil extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, n. 7/8, p. 799-816, 1994.

- RIBEIRO-FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; SIMÃO, J. B. P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com matérias orgânicos e inorgânicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 495-507, abr./jun. 2001.
- RITCHEY, K. D.; COX, F. R.; GALRÃO, E. Z.; YOST, R. S. Disponibilidade de zinco para as culturas do milho, sorgo e soja em Latossolo Vermelho-Escuro argiloso. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 21, p. 215-225, 1986.
- SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 56, n. 2, p. 415-423, Mar./Apr. 1992
- SHUMAN, L. M.; ANDERSON, O. E. Evaluation of six extractantes for their ability to predict manganese concentrations in wheat and soy beans. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v. 38, n. 5, p. 788-790, Sept./Oct. 1974.
- SILVA, F. C. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370 p.
- SILVEIRA, D. J.; SOMMERS, L. E. Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with sewage sludge. *Journal Environmental Quality*, Madison, v. 6, n. 1, p. 47-52, 1977.
- SIMS, J. T.; JOHNSON, G. V. Micronutrients soil tests. In: MORTVERDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.). *Micronutrients in agriculture*. Madison: SSSA, 1991. p. 427-472.
- TAKAGI, S.; KAMEL, S.; YU, M-H. Efficiency of iron extraction from soil by mugineic acid family phytosiderophores. *Journal of Plant Nutrition*, New York, v. 11, n. 4, p. 643-651, 1998.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. *EPA Federal Register*. PART 503 – Standards for the use or disposal, 1993. v. 58, n. 32, p. 9387-9404.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA
Method 3051 A: Micro-wave assisted acid digestion of sediments sludges, soils
and oils. In: _____ Sw-846: Test methods for evaluation solid waste physical
and chemical methods; Office of Solid Waste, US. Environmental Protection
Agency, Washington, DC, 1998. p. 1-20.

VANCE, G. F.; PIERZYNSKI, G. M. Bioavailability and fate of trace elements
in long-term residual amended soil studies. In: ISKANDAR, I. K.; KIRKHAM,
M. B. (Ed.). Trace elements in soil: bioavailability, flux transfer. London: Lewis
Publishers, 2001. p. 3-19.

CAPÍTULO 2

PRODUTIVIDADE, TEOR E ACÚMULO DE METAIS PESADOS EM CAPIM-ELEFANTE E FEIJÃO APÓS APLICAÇÃO DE DIFERENTES DOSES DE RESÍDUOS DE SIDERURGIA

RESUMO

NASCIMENTO, Robervone Severina de Melo Pereira do Nascimento. Produtividade, teor e acúmulo de metais pesados em capim-elefante e feijão após aplicação de diferentes doses de resíduos de siderurgia. In: _____. **Uso agrícola de resíduos de siderurgia: avaliação de extratores, crescimento vegetal e lixiviação de metais pesados**. 2005. Cap. 2, p. 52-87. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. *

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da carepa de aciaria, da lama de filtro prensa e da lama de fosfato, resíduos da indústria siderúrgica, sobre a produtividade, teor e acúmulo de Zn e Pb em plantas de capim-elefante e feijão. Este experimento foi realizado em casa-de-vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se como substrato um Latossolo Vermelho-Amarelo, coletado no Município de Juiz de Fora – MG, onde foram aplicadas cinco doses dos resíduos (0, 1, 2, 4 e 8 t ha⁻¹) e fornecidos macro e micronutrientes, via fontes de reagentes p.a. Avaliações de produção de massa seca de folha, vagem e grão de feijão mostraram redução significativa de todas as variáveis, com o aumento das doses da lama de fosfato, o que não ocorreu para os demais resíduos. No entanto, o rendimento da massa seca das partes analisadas do capim-elefante também não foi influenciado pelo aumento das doses dos resíduos. Foi observado aumento nos teores de Pb nas plantas, com o aumento das doses da lama de filtro prensa, porém não foi verificado o surgimento de sintomas de toxidez. A elevação das doses da lama de fosfato aumentou significativamente a concentração de Zn na massa seca da parte aérea do capim-elefante e feijão, sendo observados comportamentos diferenciados das espécies ao teor de Zn. De maneira geral, o capim-elefante foi mais tolerante ao excesso de Zn, presente no solo, devido à aplicação da lama de fosfato, em comparação com o feijão. A aplicação de doses elevadas da lama de fosfato em solos agrícolas apresenta risco de contaminação do solo e de alimentos por zinco. Não foram verificadas restrições na utilização da carepa de aciaria e da lama de filtro prensa na agricultura.

* Comitê Orientador: João José G.S.M. Marques - UFLA (Professor Orientador), Leônidas Paixão Passos – Embrapa-Gado de Leite (Pesquisador Co-orientador), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA.

ABSTRACT

NASCIMENTO, Robervone Severina de Melo Pereira do Nascimento. Yield, content and accumulation of heavy metals in elephantgrass and bean after application of different doses of iron smelter residues. In: _____ **Agricultural use of iron smelter residues: evaluation of extractors, plant growth and leaching of heavy metals**. 2005. Cap. 1, p.52-87. Dissertation (Master's degree in Soils and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brazil. *

The objective of this work was to evaluate the effects of metallurgical scale, filter press mud and phosphate mud, iron smelter residues on the yield, content and accumulation of Zn and Pb in elephantgrass and bean plants. This experiment was undertaken in a greenhouse in the Soil Science Department of the Federal University of Lavras, utilizing as a substrate a Yellow-Red Latosol, collected in the town of Juiz de Fora – MG, where five doses (0, 1, 2, 4 and 8 t ha⁻¹) of the residues were applied and macro and micronutrients were supplied via sources of a.d. reagents. Evaluations of yield of bean, leaf, pod and grain mass showed a significant reduction of all the variables with increasing doses of phosphate mud, which did not take place for the other residues. Nevertheless, yield of the dry matter of the analyzed parts of elephantgrass was not also influenced by the increase of the doses of the residues. Increased contents of Pb in the plants with the increase of the doses of filter press mud was found, but the appearance of toxicity symptoms was not verified. The rise of the doses of phosphate mud increased significantly the concentration of Zn in the dry matter of the shoot of elephantgrass and bean, distinct behaviors being observed of the species to Zn content. In general, elephantgrass was more tolerant to the excess Zn present in soil due to the application of phosphate mud as compared with bean. Application of elevated doses of phosphate mud in agricultural soils presents risks of contamination of soil and foods by Zn. No restrictions were found in the use of metallurgical scale and filter press mud in agriculture.

* Guidance Committee: João José G.S.M. Marques - UFLA (Professor Orientador), Leônidas Paixão Passos – Embrapa-Gado de Leite (Researcher Co-adviser), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

Com a implantação do parque siderúrgico brasileiro, a geração de resíduos tem se tornado um problema grave, em razão dos impactos que esses materiais podem causar aos ecossistemas terrestres e aquáticos (Amaral Sobrinho et al., 1993). O emprego de alguns resíduos siderúrgicos, como fertilizantes e corretivos agrícolas, tem-se mostrado uma alternativa viável para o aproveitamento dos subprodutos de siderurgia, principalmente pelo fato desse setor possuir razoável potencial de consumo de grande parte desses resíduos (Malavolta, 1994). No entanto, quando se considera o uso desses resíduos em áreas agrícolas, é necessário que se leve em conta os benefícios desse uso, tais como reciclagem de nutrientes, melhoria de propriedades físicas e aumento da atividade biológica do solo, bem como os aspectos adversos, entre os quais a presença de metais pesados, pois estes podem se acumular nos solos e serem absorvidos pelas plantas em crescimento, em quantidade suficiente para afetar negativamente o seu desenvolvimento e a saúde dos consumidores (Chang et al., 1997).

A classificação existente para metais pesados é baseada na densidade atômica ($> 6 \text{ g cm}^{-3}$) e, dessa forma, acaba englobando metais, semimetais e até não-metais (Se) que, normalmente, causam contaminação, incluindo ainda alguns elementos essenciais aos seres vivos, tais como Cu, Zn, Fe, Mn, Co e Mo (Accioly & Siqueira, 2000). Geralmente, os metais pesados, associados à toxidez ou poluição, são As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Hg, Mo, Ni, Se e Zn (Nellessen & Fletcher, 1993). Dentre estes, o Cd, Cu, Zn e Pb são os mais frequentes em resíduos de siderurgia, sendo considerados os mais perigosos pela toxicidade e potencial de bioacumulação (Maeda et al., 1990).

Diversos estudos com metais pesados nos ecossistemas têm indicado concentrações elevadas desses elementos, em muitas áreas próximas de

complexos industriais e urbanos e, também, em áreas rurais de agricultura altamente tecnificada. Nessas áreas, os solos têm sido poluídos com Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, Hg, As e outros metais pesados (Alloway, 1990). A preocupação com metais pesados, provenientes de fertilizantes minerais tradicionais ou de fontes alternativas, relaciona-se, sobretudo, com a adubação de plantas empregadas diretamente na alimentação humana, como hortaliças, grãos, entre outras (Alcarde & Rodella, 2003).

Entretanto, conforme Abreu et al. (2002), existem poucos relatos oficiais da contaminação de metais pesados em solos brasileiros. Apesar de não se conhecer a extensão da ocorrência de solos contaminados por metais pesados, torna-se importante avaliar o grau de contaminação do solo, bem como prever a quantidade de metais presentes nos solos, que será absorvida pelas plantas e, por consequência, que entrará na cadeia alimentar. No entanto, o conhecimento sobre metais pesados tem crescido lentamente em virtude da difícil compreensão da interação desses elementos com as plantas (Amaral, 1993), pois a absorção e a presença de um elemento químico qualquer na planta não implica, necessariamente, que esse elemento seja essencial ao crescimento vegetal.

As plantas absorvem metais pesados na forma solúvel e esta é a principal via de entrada destes na cadeia alimentar, além de consistir na fração com maior mobilidade no perfil do solo. O teor e o acúmulo desses elementos nos tecidos irão depender da sua disponibilidade na solução do solo, portanto, da forma solúvel, e, por isso, os processos de solubilização são muito importantes em avaliações de risco ambiental (Pires, 2003). Atributos do solo, tais como pH, teor de matéria orgânica, textura e composição das argilas, potencial redox, competição entre metais pelos sítios de adsorção, reações de complexação, temperatura e atividade microbiana foram citados por Lindsay (1979) como responsáveis pelo controle dos processos de degradação de resíduos, bem como pela solubilidade e mobilidade dos metais.

Sendo assim, pode-se dizer que os teores fitodisponíveis de metais pesados são resultado da integração entre características do solo e dos resíduos. A transferência dos metais pesados do solo para as plantas pode ser descrita simplifadamente pela seqüência:

Fase sólida → Solução do solo → Superfície radicular → Célula radicular

Existem muitas incertezas sobre a especificidade dos mecanismos de absorção dos metais pesados, principalmente daqueles não essenciais. Há muitas evidências na literatura, sugerindo que plantas crescendo, em solos contaminados por metais pesados, não podem evitar a absorção, mas somente restringi-la, acumulando, assim, metais pesados em seus tecidos (Baker, 1981).

Espécies ou variedades de uma mesma espécie, expostas a uma concentração similar de metal, podem diferir na absorção ou na distribuição interna do elemento na planta. Essa distribuição distinta pode ser resultado de diferenças na capacidade de retenção do elemento absorvido nas raízes ou variação na carga no xilema ou retranslocação do metal no floema (Barceló & Poschenrider, 1992). Outros fatores, tais como estágio de crescimento da planta, tempo de exposição ao metal pesado e as diferentes espécies químicas dos elementos, podem também afetar a absorção de metais pesados e sua distribuição entre as diferentes partes da planta. De maneira geral, verifica-se que as raízes apresentam maior concentração de metais que as folhas. Isto porque as raízes são as primeiras partes da planta a entrarem em contato com os elementos tóxicos (Marchiol et al., 1996; Punz & Sieghardt, 1993).

Malavolta (1994) e Berton (2000) utilizaram o conceito denominado “barreira solo-planta”, o qual aplica limites à absorção de diferentes elementos pelas plantas, ou seja, alguns metais pesados apresentam pouco risco de entrar na cadeia alimentar, uma vez que o aumento da absorção provoca a morte da

planta antes que o mesmo seja transferido para o próximo nível trófico. Chaney (1980) classificou os metais em quatro grupos, baseando-se na retenção do metal no solo e na sua translocação dentro da planta:

1. Ag, Cr, Sr, Ti, Y e Zr: pequeno risco ambiental, por apresentarem baixa solubilidade ou alta retenção no solo;
2. As, Hg e Pb: risco mínimo, uma vez que são fortemente adsorvidos aos colóides do solo e quando existem teores fitodisponíveis, estes não são prontamente translocados para a parte aérea da planta;
3. B, Cu, Mn, Ni, e Zn: pouco risco para a saúde humana e animal, pois embora sejam prontamente absorvidos pelas plantas, os danos por fitotoxicidade são comuns. Conceitualmente, a “barreira solo-planta” evita a entrada na cadeia alimentar;
4. Cd, Co, Mo e Se: alto risco. Prejudicam a saúde humana e animal em concentrações que normalmente não são fitotóxicas. Preocupante devido à possibilidade de acúmulo na cadeia trófica.

O Zn é componente e ativador de várias enzimas envolvidas no metabolismo de ácidos nucléicos, proteínas, e carboidratos, e no desenvolvimento e funcionamento normal do sistema imune. Em geral, quanto maior o conteúdo coloidal do solo, tanto maior deverá ser o seu teor em Zn, disponível para se constituir em elemento tóxico. A toxidez deste elemento se manifesta na diminuição da área foliar, seguida de necrose e redução do crescimento radicular (Malavolta, 1980; Mengel & Kirkby, 1982). Pode aparecer em toda planta um pigmento pardo-avermelhado, talvez um fenol, e, além disso, um excesso de Zn faz diminuir a absorção de Fe e P (Malavolta, 1980). Soares et al. (2001) observaram que altas doses desse metal reduziram a concentração de Fe e Ca na matéria seca de eucalipto, reduzindo seu desenvolvimento.

Em várias espécies não ocorrem sintomas de toxidez de Zn, tais como descoloração, má formação ou necrose, mesmo quando as plantas apresentam significativa redução de matéria seca pelo excesso de Zn. A implicação desta observação é que o excesso de Zn não foi diretamente tóxico às plantas. A paralisação do crescimento sem sintomas específicos é típica da deficiência de P (Paiva, 2000). Fontes (1992) observou alterações na orientação de folhas em plantas de *Glycine max.* L. cultivadas em níveis normais de Zn, as folhas orientavam-se horizontalmente, enquanto em plantas crescidas sob toxidez de Zn, as folhas tiveram orientação vertical.

O Pb, diferentemente do Zn, requer um cuidadoso monitoramento dos níveis presentes no solo, porque estes podem atingir níveis potencialmente perigosos na dieta humana e animal, sem, no entanto, manifestar efeitos deletérios aparentes na planta (Lima, 2001). O Pb provoca mudanças na permeabilidade das membranas celulares e interfere nas reações com grupos tios. As principais conseqüências da toxicidade de Pb nas plantas são: a interrupção do metabolismo do Ca, inativação enzimática, redução na assimilação de CO₂, com inibição da respiração e transpiração, e conseqüente redução do crescimento (Bergmann, 1992). O seu conteúdo nas plantas também está correlacionado à concentração deste metal no solo, embora esta relação seja diferente entre os órgãos das plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1985).

Santos et al. (2003), avaliando a concentração de metais no solo e nas plantas de feijão-vagem, em diferentes sistemas de preparo do solo, observaram que a concentração de Pb na vagem *in natura* foi próxima ou superior ao limite de tolerância permitido em hortaliças (0,5 mg kg⁻¹), segundo ABLA (1998). Lima (2001), avaliando a biodisponibilidade de Pb e Zn, presentes em calcário agrícola produzido em Paracatu – MG, para a cultura do feijoeiro em três solos representativos da região, constatou que os valores de Pb encontrados no grão estavam muito acima daqueles permitidos pela legislação brasileira, em cujo

valor máximo observado é de 2,0 mg kg⁻¹ (Portaria 685 de 27/08/1998 – Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde)

O nível crítico de um elemento no substrato de crescimento, independentemente de sua essencialidade, é a concentração abaixo ou acima do desejável no substrato, que promove redução na produção de parte aérea, a qual varia conforme a espécie e condição ambiental. Kabata-Pendias & Pendias (1985) apresentam, sem considerar a espécie vegetal, uma faixa de concentração total de metais pesados, na superfície do solo, considerados fitotóxicos, em mg kg⁻¹: Cd = 3–8; Cu = 60–125; Pb = 100–400 e Zn = 70–400. Estes autores também estabelecem uma faixa de concentração de metais pesados, no tecido foliar, considerados potencialmente fitotóxicos, sem especificação de espécies, em mg kg⁻¹: Cd = 5–30; Cu = 20–100; Pb = 30–300 e Zn = 100–400. Assim, a concentração foliar de metais pesados representa um parâmetro adequado para avaliação da toxicidade desses elementos (Breckle & Kahle, 1992), desde que relacionada com a produção de matéria seca e crescimento.

Outro aspecto interessante na avaliação do impacto ambiental, provocado pela adição de metais pesados, é a “fitodisponibilidade a longo prazo”, também conhecida como reservatório lábil. Este reservatório pode ser entendido como as quantidades de metais pesados fitodisponíveis e fitodisponibilizados com o tempo por fatores como degradação da matéria orgânica, plantios consecutivos, entre outros. Neste caso, a determinação do reservatório lábil deve considerar vários ciclos de cultivo, até que todo metal seja passível de se tornar fitodisponível (Pires, 2003).

Apesar do grande interesse pelos problemas ecológicos e ambientais causados pelo aumento da reciclagem agrícola de resíduos no Brasil, principalmente relacionados ao impacto dos metais pesados no sistema solo-planta, ainda existem muitas incertezas sobre a especificidade dos mecanismos de absorção dos metais pesados, sobretudo daqueles não essenciais.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos de diferentes doses de resíduos siderúrgicos sobre o rendimento da matéria seca, teor e acúmulo de metais pesados, principalmente, Pb e Zn, na folha e raiz de capim-elefante e feijão e nas partes onde possa haver transferência de metais para a cadeia alimentar (grão e vagem).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização do solo, resíduos e tratamentos

O presente estudo foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se a camada superficial (0–0,2 m) de um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico textura argilosa, coletado no Município de Juiz de Fora–MG, o qual foi caracterizado física e quimicamente conforme Embrapa (1997).

Os resíduos estudados foram carepa de aciaria, lama de fosfato e lama de filtro prensa, os quais foram coletados em indústria representativa de grande porte em Juiz de Fora–MG. Os critérios de seleção dos resíduos foram: (i) abundância e grande produção e (ii) potencial de uso agrícola congeminado a potenciais problemas ambientais. Os resíduos foram analisados previamente quanto ao teor de macro, micronutrientes e metais pesados conforme, descrito no capítulo 1.

Foram feitos dois cultivos, o primeiro com capim-elefante (*Penissetum purpureum* Schum) cv. Napier e o segundo, com feijão (*Phaseolus vulgaris* Lineau). Estas culturas são bastante tradicionais na região de Juiz de Fora – MG. Este experimento tentou criar, em casa de vegetação, um ambiente bastante semelhante ao que ocorre em campo, ou seja, inicialmente os agricultores plantam o capim-elefante por um período de dez anos e, logo após, com o intuito de melhorar as características químicas do solo, plantam feijão ou milho. Isto explica porque no início do experimento foi utilizado o capim-elefante, mesmo esta cultura sendo pouco sensível à contaminação do solo e posteriormente o plantio do feijão, cultura mais sensível.

Em cada cultivo, foi empregado esquema fatorial 3×5 , no delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Os tratamentos foram constituídos pela combinação de três resíduos e cinco diferentes doses de cada resíduo (0, 1,

2, 4 e 8 t ha⁻¹) e uma amostra referência (solo sem adubação). Cada vaso constituiu uma unidade experimental. Este experimento tentou obter a maior produtividade e o menor risco ambiental, com o maior uso de resíduos. Daí a necessidade de uma dose alta.

2.2. Instalação e condução do experimento

Uma descrição detalhada da montagem do experimento, dos tratamentos utilizados, da caracterização química do solo e dos resíduos siderúrgicos, bem como da condução do plantio do capim-elefante e feijão, encontram-se no capítulo 1 deste trabalho.

2.3 Análises posteriores

2.3.1 Matéria seca e teores de nutrientes e metais pesados nas culturas

A descrição detalhada destas análises encontra-se no capítulo 1.

2.4 Análises estatísticas

A produção de matéria seca da parte aérea referente, ao primeiro e segundo corte e a massa seca de raízes do capim-elefante, bem como os resultados da produção de grãos e de matéria seca da folha, vagem e raiz do feijão e os teores e acúmulo de metais pesados, presentes nestas culturas, foram submetidos à análise de variância. Utilizou-se o nível de 5% de confiança para definição da significância estatística. Para tal análise, utilizou-se o software SISVAR® (Ferreira, 2001)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Produtividade de capim-elefante e feijão

A produtividade do capim-elefante e feijão foi influenciada de modo diferenciado pela contaminação do solo. De acordo com a figura 2, verifica-se que o capim-elefante não apresentou redução significativa na matéria seca total da parte aérea e nas raízes, indicando a menor sensibilidade dessa espécie à contaminação do solo por Zn e Pb. Essa não influência também foi observada na matéria seca produzida no primeiro e segundo corte.

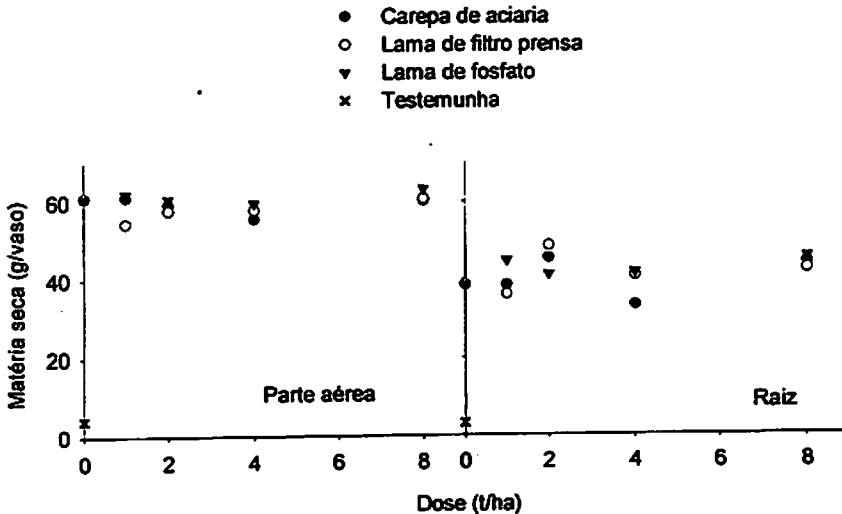


FIGURA 2 Rendimento da massa seca da parte aérea total e raiz de capim-elefante, considerando a aplicação de doses crescentes de resíduos de siderurgia.

Ao contrário, observa-se na figura 3 que, o feijão apresentou decréscimo quadrático significativo na produção da massa seca do grão, folha e vagem, com o aumento das doses da lama de fosfato, ocasionando a tais variáveis produção

menor à da testemunha, a partir da dose de 2, 4 e 8 t ha⁻¹ do resíduo para grão, vagem e folha, respectivamente. Entretanto, tal resíduo não influenciou a massa seca da raiz, tal fato não era o esperado, porém, isto pode ter ocorrido, devido à dificuldade de coleta das raízes. Observa-se também que a carepa de aciaria foi o único resíduo que teve influência positiva, apenas na produção de grãos de feijão, aumentando linearmente o rendimento da massa seca de grãos, talvez pelo maior teor de S, presente no resíduo, ou por outra característica química intrínseca do material.

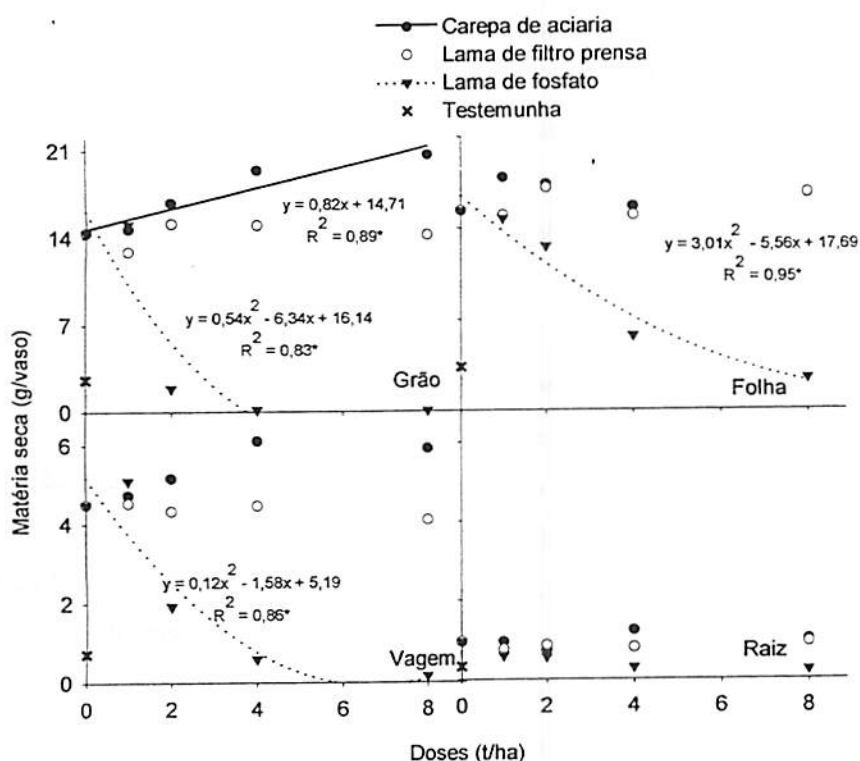



FIGURA 3 Produção de massa seca de grão, folha, vagem e raiz de feijão após aplicação de doses crescentes de resíduos de siderurgia, onde * indica significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F.



As leguminosas e dicotiledôneas apresentam uma maior relação de absorção cátions/ânions que as gramíneas, sendo, portanto, acidificadoras da região da rizosfera. As leguminosas apresentam também uma maior CTC radicular, o que facilita a absorção de NH_4^+ e a conseqüente acidificação próxima às raízes, aumentando a disponibilidade e absorção de metais pesados (Barber, 1995). Isto explica a maior sensibilidade do feijão à contaminação do solo por Zn, proveniente da lama de fosfato.

Observa-se que o solo sem adubo e resíduo (testemunha = referência) proporcionou uma acentuada redução da produtividade do capim-elefante e feijão, em comparação com os demais tratamentos, mesmo o solo tendo sido caracterizado como de boa fertilidade pela Comissão de Fertilidade do Estado de Minas Gerais (1999). Isto demonstra a elevada exigência nutricional dessas culturas, bem como o fato de que, no vaso, as raízes das plantas não têm a possibilidade de explorar um volume maior de solo.

A aplicação das lamas de fosfato e filtro prensa, ambas com elevados teores de Zn, no cultivo de capim-elefante, não provocou o aparecimento de sintomas de toxidez deste elemento, tanto na parte aérea como na raiz (Figura 4). Amaral et al. (1996) também não observaram sintomas de toxidez para a cultura do milho, em casa de vegetação, mesmo elevando o Zn do solo até 150 mg kg^{-1} , pela aplicação de resíduo da indústria de Zn. Nas doses mais elevadas, aplicadas por esses autores, os valores do Zn no tecido de milho foram superiores a 300 mg kg^{-1} . Tais resultados corroboram com Ermani et al. (2001), os quais, avaliando o rendimento de matéria seca de milho, decorrente da adição sucessiva de quantidades crescentes e acumulativas de Zn ao solo, observaram que a aplicação acumulativa de até 150 mg kg^{-1} de Zn ao solo, na forma de ZnO ou de esterco suíno, não afetou o rendimento da matéria seca de milho, apesar de ter elevado o teor de Zn no solo e na planta a valores superiores a 160 e 250 mg kg^{-1} , respectivamente.

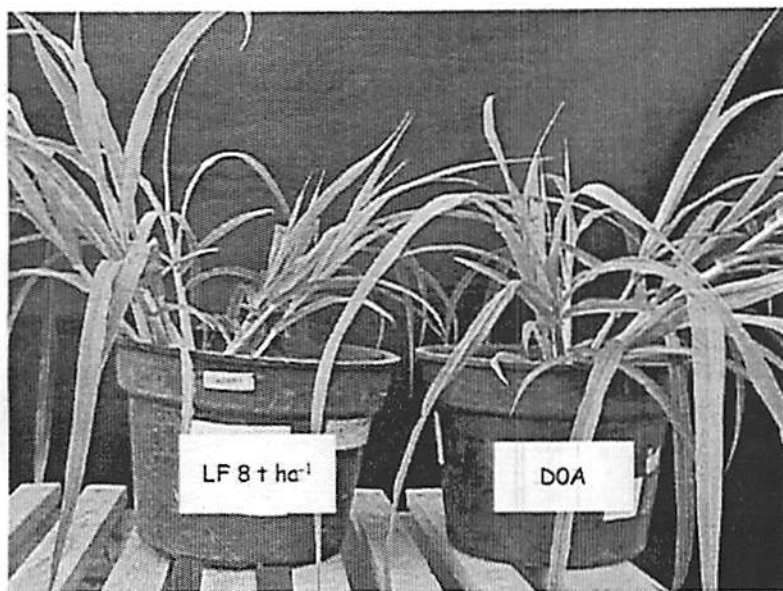


FIGURA 4 Plantas de capim-elefante na dose 0 e 8 t ha⁻¹ de lama de fosfato.

No entanto, o cultivo de feijão em solos submetidos a doses crescentes de lama de fosfato ocasionou o aparecimento de sintomas de toxidez de Zn em toda a planta (Figuras 5 e 6). Foram observadas reduções do crescimento da planta e no tamanho do folíolo, que se iniciou ao décimo dia após o plantio. Logo após, as folhas ficaram esverdeadas, com aspecto coriáceo e encarquilhadas, apresentando nervuras abaxiais arroxeadas. Tais plantas demoraram a emitir o botão floral, o que ocasionou uma redução drástica na produção de vagens e grãos, chegando a não produzir grãos na dose de 4 t ha⁻¹. Entretanto, tais sintomas podem não estar associados com os efeitos diretos trazidos pelo excesso de Zn, pois o excesso deste elemento causa distúrbios nutricionais graves em plantas, impedindo seu desenvolvimento (Soares et al., 2001), inclusive do sistema radicular (Marschner, 1995). Tal fato corrobora, por exemplo, os resultados encontrados por Fontes & Cox (1998). Estes autores constataram que a maior e a menor produção da parte aérea de soja, em resposta

à toxidez de Zn, foram coincidentes com a maior e menor concentração e acúmulo de Fe. Isto ocorreu pois o Zn pode alterar a distribuição celular ou a viabilidade de Fe, com isso, o Zn interfere na utilização do Fe pelas folhas e, talvez, na produção de clorofila (Bucker & Schenk, 2000).



FIGURA 5 Sintomas de toxidez em plantas de feijão adubadas com 8 t ha⁻¹ da lama de fosfato.

No entanto, Costa et al. (2004), avaliando os efeitos do acúmulo de Zn, Fe e Pb, presentes no resíduo industrial de galvanoplastia, no cultivo de crisântemo, observaram que os problemas de fitotoxidez encontrados foram atribuídos ao Zn em concentrações foliares acima de 800 mg kg⁻¹, pois as concentrações crescentes do Fe, nos tecidos vegetais em função das doses de lodo, não foram suficientes para causar deficiência ou toxicidade do elemento.

A lama de filtro prensa não afetou a produção da matéria seca tanto no capim-elefante como no feijão, apesar do elevado teor encontrado na parte aérea do segundo corte do capim-elefante, na dose máxima do resíduo. Também não

foi observado o surgimento de sintomas de toxidez. Segundo Bergmann (1992), a tolerância de plantas a Pb é devido a sua baixa absorção ou sua acumulação na parede das células. Costa et al. (2004), avaliando o efeito da utilização de resíduo industrial, rico em Fe, Zn, Ca e contendo Pb, no cultivo de crisântemo, também não observaram sintomas de toxidez de Pb e o teor de deste elemento nos órgãos vegetativos e raízes é inferior a $6,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Tal valor foi considerado muito abaixo daqueles considerados tóxicos às plantas, 30 a 300 mg kg^{-1} , nas folhas de acordo com Kabata-Pendias & Pendias (1985).

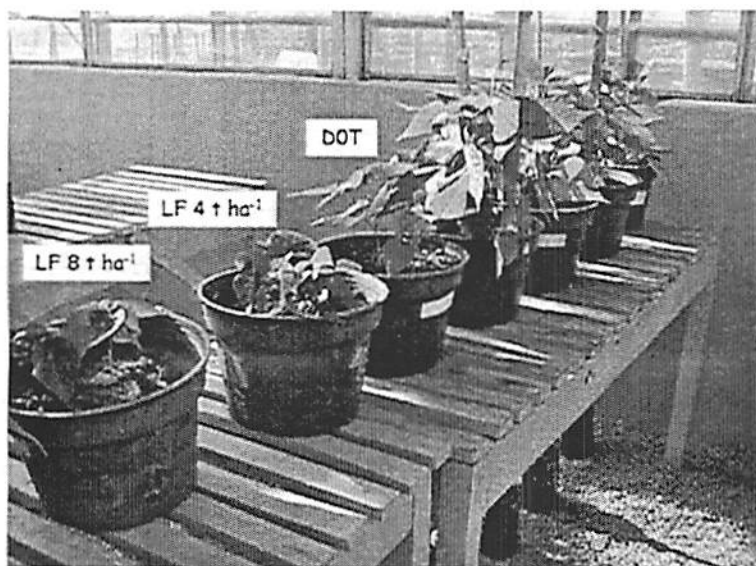


FIGURA 6 Sintomas de toxidez em plantas de feijão adubadas com 4 e 8 t ha^{-1} da lama de fosfato (LF) em comparação com o solo não adubado e sem resíduo (DOT).

3.2 Teores e conteúdo de metais pesados

3.2.1 Zinco

A elevação das doses da lama de fosfato aumentou significativamente a concentração de Zn, na massa seca da parte aérea do capim-elefante e do feijão, sendo observados comportamentos diferenciados das espécies nessa resposta (Figura 7). Observa-se também que só foi possível determinar os teores deste elemento até as doses de 2 e 4 t ha⁻¹ do resíduo, para grão e vagem, respectivamente, pois a quantidade de matéria seca produzida nas demais doses foi muito pequena ou quase não existiu, impossibilitando a determinação deste elemento.

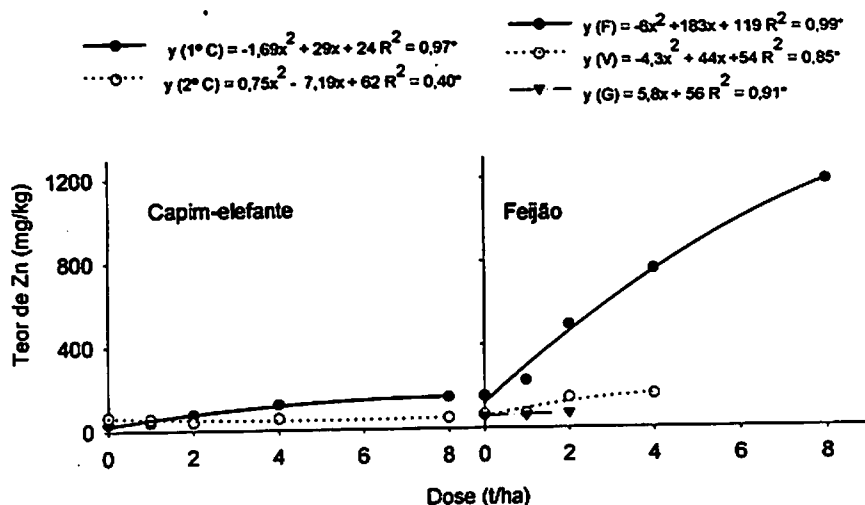


FIGURA 7 Teor de Zn na parte aérea do primeiro (1° C) e segundo corte (2° C) de capim-elefante e na folha (F), vagem (V) e grão (G) de feijão após a aplicação de doses crescentes de lama de fosfato, onde * indica significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F.

As concentrações de Zn na matéria seca da folha foram maiores no feijão, atingindo o máximo de 1.181 mg kg⁻¹ na dose de 8 t ha⁻¹ do resíduo, enquanto que para o capim-elefante a concentração máxima foi de 150 e 51 mg kg⁻¹ no primeiro e segundo corte, respectivamente. A dose máxima do resíduo proporcionou um aumento de 672% na concentração de Zn na folha de feijão e de 350% na parte aérea do primeiro corte de capim-elefante, em comparação com a dose 0 t ha⁻¹. Esse aumento da concentração de Zn nas folhas de feijão apresenta relação inversa com a produção da matéria seca, o que não foi observado para o capim-elefante.

Os teores de Zn na vagem e grão do feijão também aumentaram significativamente com o aumento das doses da lama de fosfato, porém esses teores foram menores que os teores foliares (Figura 7). A partir da dose 2 t ha⁻¹, houve um aumento no teor de Zn na vagem e no grão em relação à dose 0 t ha⁻¹ de 125% e 19%, respectivamente. Nesta dose, as plantas de feijão começaram a apresentar sintomas de toxidez de Zn, diminuindo drasticamente a produção de massa seca da vagem e grão, impedindo que o Zn entre na cadeia alimentar.

Melloni et al. (2001), avaliando o efeito da aplicação de pó de forno elétrico de aciaria na microbiota de solos e como fonte de micronutrientes, observaram que os teores foliares de Zn em plantas de soja foram de aproximadamente 139 mg kg⁻¹ no Latossolo Vermelho Amarelo, e de 93 mg kg⁻¹ em Latossolo Vermelho. Tais teores, de acordo com Malavolta et al. (1997), foram considerados inadequados à soja, o qual estaria por volta de 50 mg kg⁻¹ de Zn. Desta forma, tais teores limitariam a utilização deste resíduo para a cultura da soja, embora tenha ocorrido um aumento na produção da massa seca da parte aérea e raiz.

Devido à dificuldade da coleta das raízes do feijão, não foi possível avaliar o teor de Zn nessa parte da planta. No entanto, o teor desse elemento na raiz do capim-elefante foi influenciado significativamente pelas doses da lama

de fosfato (Figura 8). Observa-se que a partir da dose de 4 t ha⁻¹ houve um aumento no teor de Zn na raiz de 1.558% em comparação com o teor de Zn da parte aérea total.

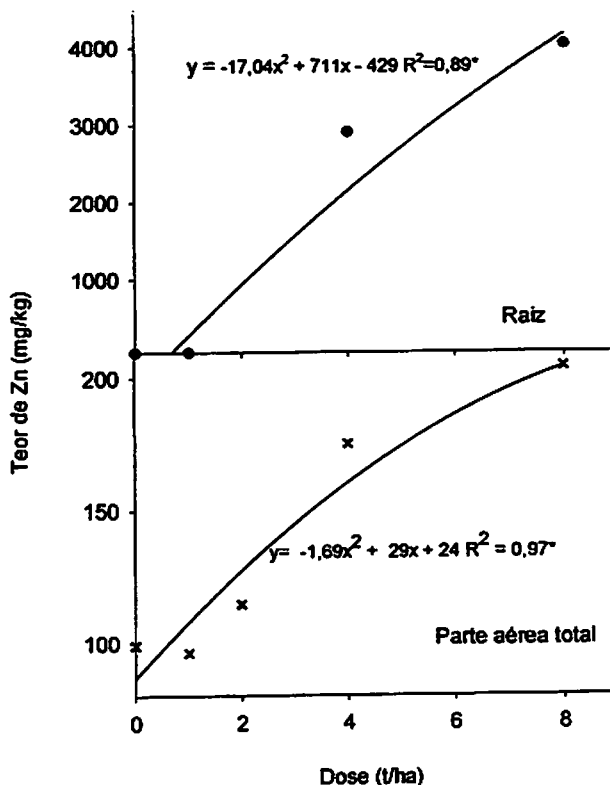


FIGURA 8 Teor de Zn na raiz e na parte aérea total de capim-elefante sob influência de diferentes doses de lama de fosfato, onde * indica significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F.

De acordo com Baker (1981), a regulação da absorção de metais pesados da rizosfera, o acúmulo desses nas raízes, preservando sua integridade e funções primárias, e a baixa translocação para a parte aérea, são considerados mecanismos pelos quais o sistema radicular pode contribuir para a tolerância de

espécies a metais pesados. Desta forma, as superfícies das membranas, bem como as proteínas e os ácidos orgânicos, através de seus grupos funcionais, podem complexar metais, imobilizando-os nas raízes ou no citoplasma das células, controlando sua translocação. Verkleij & Parest (1989) e Arduini et al. (1996) observaram tal fato para diversas espécies arbóreas. Desta forma, é provável que o feijão tenha translocado mais Zn para a parte aérea, sendo afetado negativamente pela contaminação.

O aumento das doses da lama de filtro prensa aumentou significativamente apenas o teor de Zn na folha do feijão, enquanto que a carepa de aciaria ocasionou diminuição quadrática no teor desse elemento na vagem, sem afetar o teor presente nas demais partes da planta (Figura 9). Para o capim-elefante, foi observado um aumento significativo no teor desse elemento no primeiro e segundo corte para ambos os resíduos, e para a raiz esse aumento só não foi significativo para a carepa de aciaria (Figura 10). Desta forma, observa-se também o maior teor de Zn na raiz em comparação ao teor de Zn encontrado na parte aérea no solo adubado com a lama de filtro prensa. É relevante ressaltar que o teor de Zn, bem como o seu aumento nas partes analisadas do capim-elefante e feijão para estes resíduos foi bem menos pronunciado do que o encontrado para a lama de fosfato.

De acordo com as figuras 7 e 10, observa-se que os maiores teores de Zn foram encontrados na parte aérea do primeiro corte em comparação com o teor desse elemento no segundo corte nos solos adubados com a lama de fosfato e a lama de filtro prensa. Isto, provavelmente, ocorreu devido a rápida translocação do Zn para parte aérea do primeiro corte, devido ao maior desenvolvimento e exploração radicular neste estágio da planta.

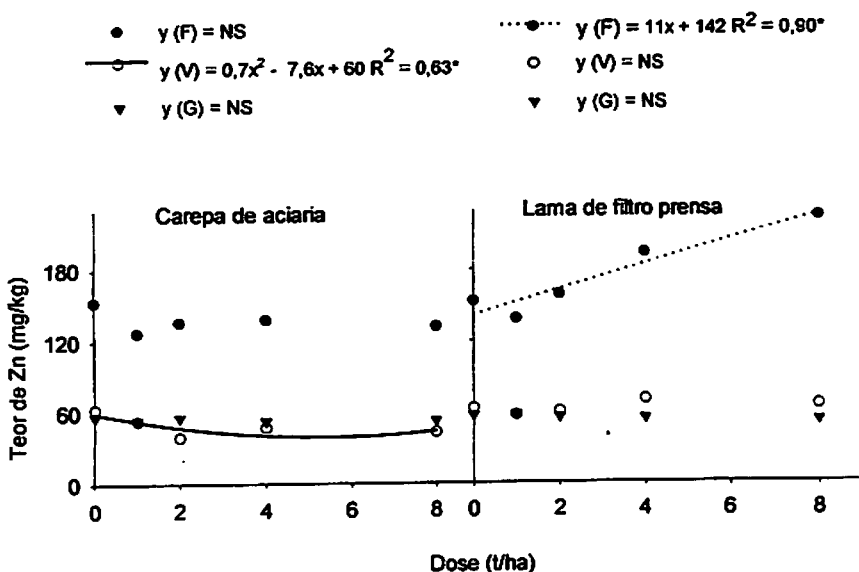


FIGURA 9 Teor de Zn na folha (F), vagem (V) e grão (G) de feijão sob doses crescentes de carepa de aciaria e lama de filtro prensa, onde * indica significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F.

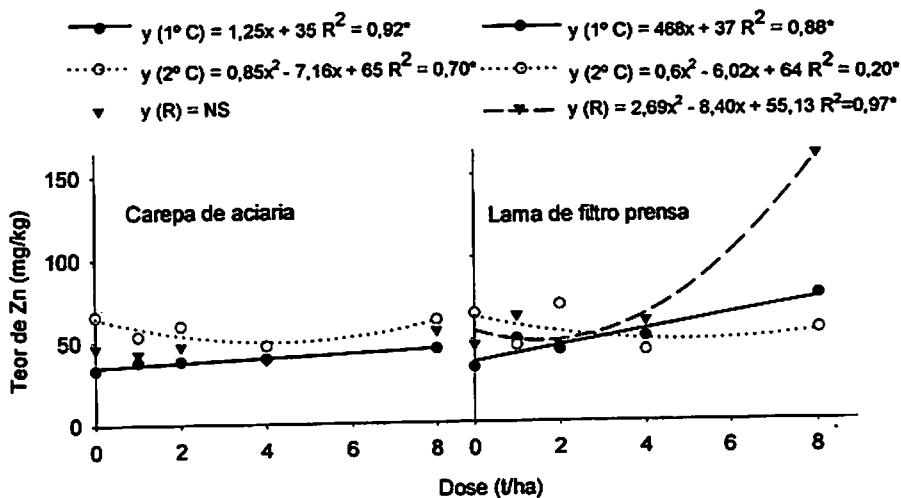


FIGURA 10 Teor de Zn no primeiro e segundo corte e em raízes de capim-elefante sob doses crescentes de carepa de aciaria e lama de filtro prensa, onde * indica significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F.

Kabata-Pendias & Pendias (1985) estipularam que teores foliares de Zn superiores a faixa de 100-400 mg kg⁻¹ são considerados tóxicos para o crescimento de várias espécies. A utilização de doses crescentes da lama de filtro prensa e da carepa de aciaria não proporcionou sintomas de toxidez nas plantas. Muitos trabalhos revelam que gramíneas não apresentam respostas a doses elevadas de micronutrientes, por isso não foi verificado o surgimento de sintomas de toxidez por Zn, devido às doses crescentes da lama de fosfato. Entretanto, sabe-se que o Zn além de causar sintomas fitotóxicos específicos, influencia na absorção equilibrada de outros nutrientes. Porém, observa-se que não houve diferença na produção de matéria seca. Tal fato também foi observado por Accioly et al. (2000), no cultivo de milho sob doses crescentes de pó de forno elétrico. Assim, conforme sugerido por Amaral (1994), não se deve destacar a hipótese de consumo de luxo por esta cultura.

A quantidade acumulada de Zn na parte aérea do primeiro e segundo corte e nas raízes do capim-elefante apresentou comportamento semelhante ao teor quando este foi submetido a doses de cada resíduo, devido ao fato de não ter havido diferença na matéria seca dessa cultura. Entretanto, observa-se na figura 11 que para o feijão, apenas para o solo adubado com a lama de fosfato, a partir da dose de 4 t ha⁻¹ para folha e 2 t ha⁻¹ para vagem e grão, houve uma queda no acúmulo desse elemento devido ao decréscimo na matéria seca do feijão (Figura 3).

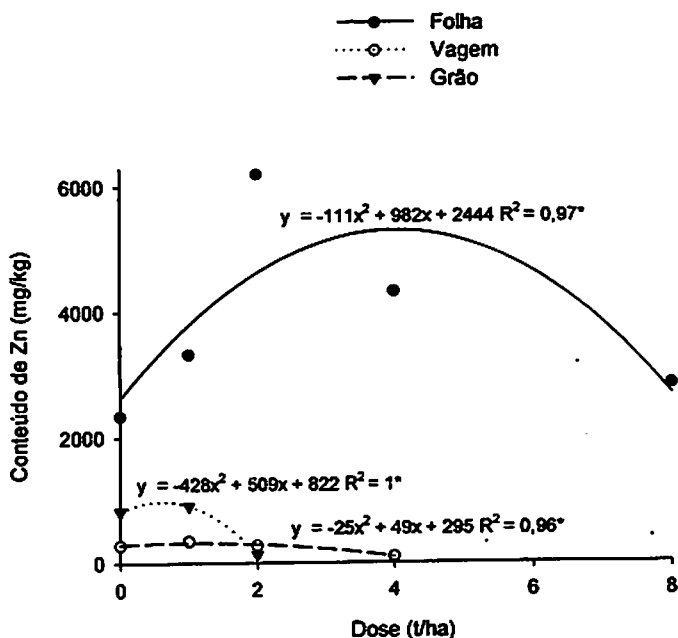


FIGURA 11 Quantidade acumulada de Zn na folha, vagem e grão de feijão sob doses crescentes da lama de fosfato, onde * indica significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F.

3.2.2 Chumbo

Não foram observados efeitos tóxicos de Pb em plantas de capim-elefante e feijão com o aumento das doses dos resíduos de siderurgia. Observa-se na figura 12, que o teor de Pb na parte aérea do primeiro corte do capim-elefante diminuiu significativamente até a dose de 4 t ha⁻¹ para todos os resíduos. Entretanto, na dose máxima houve uma tendência de aumento desse teor. Para o segundo corte, o aumento das doses desses resíduos ocasionou elevação quadrática na concentração de Pb, chegando a atingir o máximo de 48 mg kg⁻¹ na dose de 8 t ha⁻¹ da lama de filtro prensa. Isto pode ter ocorrido devido ao aumento da disponibilidade desse elemento com o tempo de contato do resíduo com o solo.

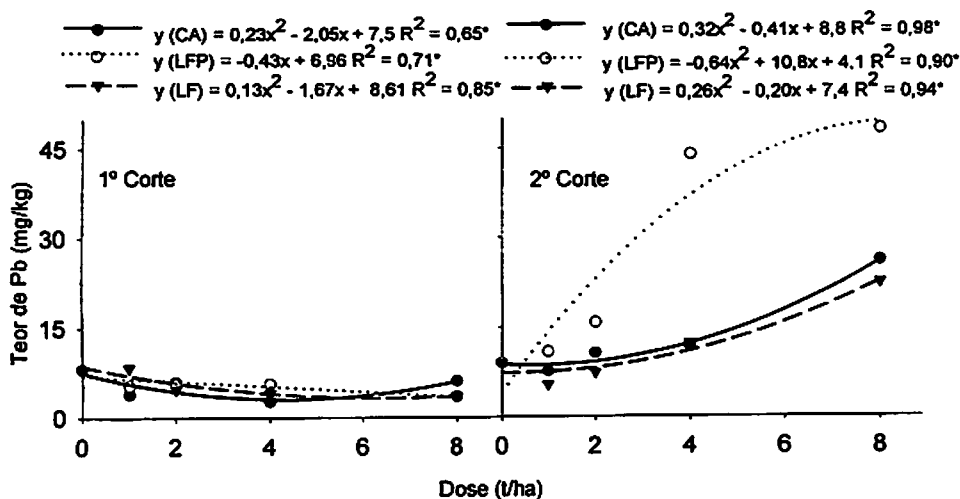


FIGURA 12 Teor de Pb na parte aérea do primeiro e segundo corte de capim-elefante após a aplicação de doses crescentes de carepa de aciaria (CA), lama de filtro prensa (LFP) e lama de fosfato (LF), onde * indica significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F.

Conforme a figura 13, a lama de filtro prensa aumentou o teor de Pb na raiz do capim elefante. A lama de fosfato causou aumento até 6 t ha⁻¹ do resíduo, com posterior decréscimo na dose mais alta. A carepa de aciaria, por sua vez, não causou alterações significativas no teor desse elemento.

Para o feijão, de acordo com a figura 14, o aumento das doses da lama de filtro prensa ocasionou o aumento dos teores de Pb na folha e na vagem até a dose de 4 t ha⁻¹ do resíduo, havendo, logo após, uma tendência de diminuição desse teor. A lama de fosfato aumentou linearmente o teor de Pb apenas na folha, enquanto que a carepa de aciaria além de aumentar o teor desse elemento na vagem, foi também o único resíduo que aumentou o teor de Pb no grão.

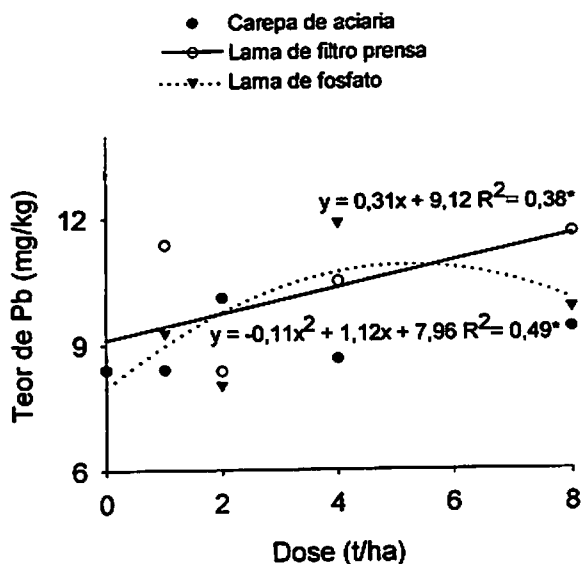


FIGURA 13 Teor de Pb na raiz de capim-elefante sob influência de diferentes doses de resíduos de siderurgia, onde * indica significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F.

Sendo assim, os teores de Pb encontrados na parte aérea do primeiro corte e nas raízes, para carepa de aciaria e lama de fosfato, foram inferiores a 10 e 12 mg kg⁻¹, respectivamente (Figuras 12 e 13), enquanto que o valor máximo encontrado na folha de feijão foi de 10 mg kg⁻¹. Tais valores podem ser considerados baixos por serem inferiores aos valores foliares de 30 a 300 mg kg⁻¹, considerados tóxicos às plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1985). Accioly (2000) e Costa et al (2004), trabalhando com doses de pó de forno elétrico de siderurgia no cultivo de milho e com a reciclagem de resíduos industrial de galvanoplastia no cultivo de crisântemo, respectivamente, observaram que os teores de Pb na folha também não foram suficientes para causar toxidez às plantas.

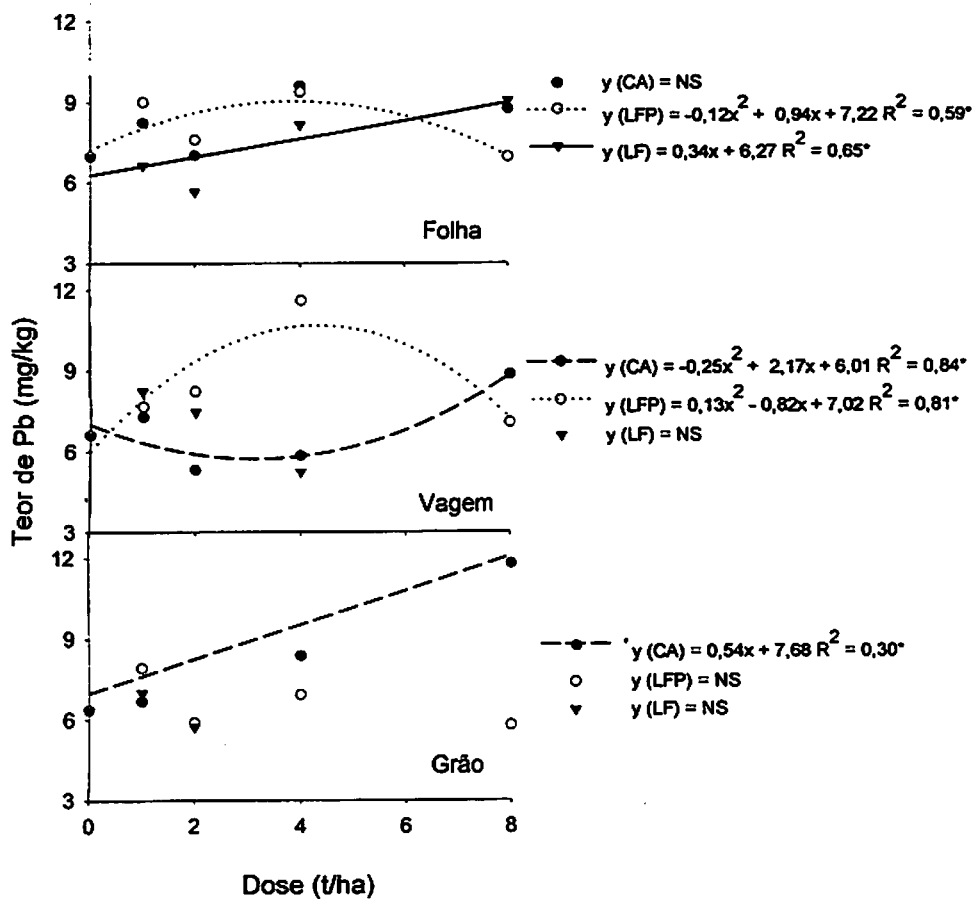


FIGURA 14 Teor de Pb na folha, vagem e grão de feijão sob influência de diferentes doses de carepa de aciaria (CA), lama de filtro prensa (LFP) e lama de fosfato (LF), onde * indica significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F.

De acordo com as figuras 12 e 14, de uma maneira geral, para todos os tratamentos foi verificada a absorção do Pb pelas culturas. Este teor elevado, inclusive na dose 0 t ha⁻¹, pode ser explicado pela ocorrência natural de metais na região, relacionados ao ambiente de origem e ao processo de metalogênese regional (Cassedane, 1968) ou pelo reduzido volume de solo e uma conseqüente

intensa exploração pelas raízes em ambiente fechado, para qual se espera uma maior extração de metais relativamente a um ambiente de campo. Embora, a baixa solubilidade da maioria dos compostos de Pb (Lindsay, 1979), bem como a pequena dessorção de Pb que seria esperada na faixa de pH estudada (Pirangeli et al., 2001) possam contrapor-se a esta idéia, a distribuição ampla e uniforme destes compostos na matriz do solo e o contato com um elevado volume de raízes, ampliando a superfície de contato raízes – minerais do solo, facilitariam uma maior absorção da fração disponível destes minerais, mesmo esta fração sendo reduzida.

Quanto a elevada presença de Pb nos grãos, apesar das informações na literatura sobre a pouca mobilidade do metal no xilema e no floema de plantas cultivadas, nas condições de experimento, as análises realizadas comprovam sua absorção e redistribuição na planta. De acordo com Lima (2001), esta translocação para os tecidos aéreos pode ter sido favorecida pelas elevadas taxas de evapotranspiração das plantas nas condições de casa de vegetação, condicionada pela baixa umidade na época da condução do experimento, e principalmente pelas altas temperaturas ocorridas no interior da casa de vegetação. A intensidade da evapotranspiração está particularmente relacionada ao transporte de nutrientes a longas distâncias na planta (Kabata-Pendias & Pendias, 1985).

Desta forma, os valores encontrados nos grãos estão muito acima daqueles permitidos pela legislação brasileira. Entretanto, como visto anteriormente, as elevadas temperaturas observadas na casa de vegetação podem ter contribuído para translocação do metal, até mesmo na testemunha. Assim sendo, vale ressaltar que a interpretação de tais resultados deve-se restringir à análise do experimento em casa de vegetação, pois a confirmação destas observações deverá ser feita em condições de campo.

Da mesma forma como ocorreu para o Zn, a quantidade acumulada de Pb no capim-elefante teve comportamento semelhante ao teor devido à aplicação de doses crescentes dos resíduos. Para o feijão, devido à diminuição da matéria seca, possivelmente causada pela fitotoxidez da lama de fosfato, a quantidade acumulada de Pb na folha, vagem e grão diminuiu em resposta à dose do resíduo aplicada (Figura 15).

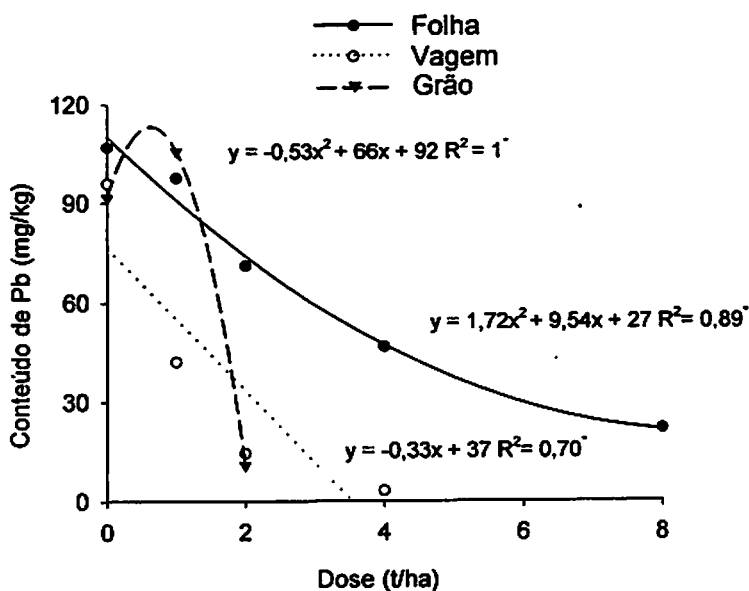


FIGURA 15 Quantidade acumulada de Pb na folha, vagem e grão de feijão sob doses crescentes da lama de fosfato, onde * indica significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F.

4 CONCLUSÕES

Os resultados mostram que a carepa de aciaria e a lama de filtro prensa não oferecem riscos de diminuir a produtividade de capim-elefante e feijão;

Embora a lama de filtro prensa não tenha causado problemas no rendimento do capim-elefante, o seu efeito residual ocasionou diminuição drástica da produtividade de feijão a partir da dose de 2 t ha^{-1} do resíduo. No entanto, para que tal resíduo seja utilizado como fonte de micronutrientes é aconselhável a utilização de doses inferiores a 1 t ha^{-1} ;

As lamas de fosfato e filtro prensa aumentaram os teores de Zn em plantas de capim-elefante e feijão, entretanto tais culturas tiveram comportamento diferenciado diante deste contaminante no solo;

O aumento das doses dos resíduos aumentou os teores de Pb no capim-elefante. Já, para o feijão, o aumento das doses da lama de filtro prensa ocasionou o aumento dos teores de Pb na folha e na vagem até a dose de 4 t ha^{-1} do resíduo. A lama de fosfato aumentou linearmente o teor de Pb apenas na folha, enquanto que a carepa de aciaria além de aumentar o teor desse elemento na vagem, foi o único resíduo que aumentou o teor de Pb no grão; e

A presença de teores de Pb no grão acima do permitido pela legislação brasileira sugerem que novas avaliações sejam conduzidas e a biodisponibilidade medida em experimentos sob condições de campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2002. v. 2, p. 646-683.
- ACCIOLY, A. M.; FURTINI, A. E. N.; MUNIZ, J. A.; FAQUIM, V.; GUEDES, G. A. de A. Pó de forno elétrico de siderurgia como fonte de micronutrientes de contaminantes para plantas de milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 7, p. 1483-1491, jul. 2000.
- ACCIOLY, A. M.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2000. v. 1, p. 299-352.
- ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. Qualidade e legislação de fertilizantes e corretivos. In: **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2003. v. 3, p. 292-331.
- ALLOWAY, B. J. Cadmium. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.) **Heavy metal in soils**. New York: J. Willey, 1990. p. 100-121.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; DIAS, I. E.; BARROS, N. F. Aplicação de resíduo siderúrgico em um latossolo: efeitos na correção do solo e na disponibilidade de nutrientes e metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 17, n. 2, p. 299-304, maio/ago. 1993.
- AMARAL, A. S. **Liberção de Zn, Fe, Mn, Cd e Pb de quatro corretivos de acidez do solo e absorção por plantas de alface, em dois solos de diferentes texturas**. 1993. 87 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- AMARAL, R. D. **Avaliação de um resíduo de indústria de zinco como corretivo da acidez e fertilizante do solo e fonte de metais pesados para plantas**. 1994. 70 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- AMARAL, R. D.; BARROS, N. F.; COSTA, L. M.; FONTES, M. P. F. Efeito de um resíduo da indústria de Zn sobre a química de amostras de solo e plantas de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, n. 3, p. 433-440, set./dez. 1996.

ARDUINI, I.; GODBOLD, D. L.; ONNIS, A. Cadmium and copper uptake and distribution in Mediterranean tree seedlings. *Physiologia Plantarum*, Copenhagen, v. 97, n. 1, p. 11-117, May 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO – ABIA. *Compêndio da legislação dos alimentos*. São Paulo, 1998. 185 p.

BAKER, A. J. M. Accumulators and excluders – strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, New York, v. 3, n. 1/4, 643-654, 1981.

BARBER, S. A. *Soil nutrition bioavailability: a mechanism approach*. 2. ed. New York: J. Wiley, 1995. 414 p.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, Ch. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. *Suelo y Planta*, Madrid, v. 2, p. 345-361, 1992.

BERGMANN, W. *Nutritional disorders of plants – development, visual and analytical diagnosis*. New York, 1992. p. 303-332.

BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. *Impacto ambiental do uso agrícola de resíduo de esgoto*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 259-268.

BRECKLE, S. W.; KAHLE, H. Effects of toxic heavy metals (Cd, Pb) on growth and mineral nutrition of beech (*Fagus sylvatica* L.). *Vegetatio*, Dordrecht, v. 101, n. 1, p. 43-53, July 1992b.

BUCKER, A. S.; SCHENK, M. K. Toxicity level for phytoavailable zinc in compost-peat substrates. *Scientia Horticulturae*, Amsterdam, v. 23, n. 3/4, p. 339-352, Mar. 2000.

CASSEDANE, J. Nota sobre o ambiente de sedimentação das rochas encaixando a mineralização de vazante (MG). In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA, 22., 1968, Belo Horizonte – MG. *Anais...* São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1968. p. 33-40.

CHANEY, R. L. Health risks associated with toxic metals in municipal sludge. In: BITTON, G.; DAMRO, D. L.; DAVIDSON, G. T.; DAVIDSON, J. M.

(Ed.). **Sludge: health risks of land application**. Minnessotta: Ann Arbor Science, 1980.

CHANG, A. C.; HYUN, H.; PAGE, A. L. Cadmium uptake for swiss chard grown on composted sludge treated field plots: Plateau or time bomb? **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 1, p. 11-19, Jan./Feb. 1997.

CHLOPECKA, A.; BACON, J. R.; WILSON, M. J.; KAY, J. Forms of Cadmium, Lead, and Zinc in contaminated Soils from Southwest Poland. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n. 1, p. 69-79, Jan./Feb. 1996.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas gerais: 5ª aproximação**. Viçosa – MG, 1999. 359 p.

COSTA, A. C. S. da; LOPES, F. L. F.; D'OLIVEIRA, P. S.; SILVA, M. A. G. da; GIL, L. G.; ROCHA, R. A. A. Acúmulo de Zn, Fe e Pb em plantas de crisântemo após cultivo em substrato contendo doses de resíduo industrial de galvanoplastia. **Maringá**, v. 26, p. 407-411, 2004.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análises de solo**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.

ERNANI, P. R.; BITTENCOURT, F.; VALMORBIDA, J.; CRISTANI, J. Influência de adições sucessivas de zinco na forma de esterco suíno ou de óxido, no rendimento de matéria seca de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 905-911, out./dez. 2001.

FERREIRA, D. F. Análises estatísticas por meio do SISVAR (Sistema para análise de variância) para Windows 4. 0. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45., 2000, São Carlos. **Programa e resumos...** São Carlos: UFSCar, 2001. p. 255-258.

FONTES, R. L. F. **Zinc toxicity in soybeans as affected by plant iron and sulfú**r. 1992. 138 p. Dissetation ((Ph. D.) - Carolina do Norte.

FONTES, R. L. F.; COX, R. Iron deficiency and zinc toxicity in soybean grown in nutrient solution with different levels of sulfur. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 21, n. 8, p. 1715-1722, 1998.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC, 1985. 315 p.

LIMA, G. J. E. O. Biodisponibilidade de cádmio, zinco e chumbo presentes em calcário comercial para o feijoeiro cultivado em três solos do noroeste de Minas Gerais. 2001. 148 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

LINDSAY, W. P. Chemical equilibria in soils. New York: Wiley-Interscience, 1979. 449 p.

MAEDA, S.; MIZOGUCHI, M.; OHKI, A. Bioaccumulation of zinc and cadmium in freshwater alga, *Chlorella vulgaris*. Part I. Toxicity and accumulation. *Chemosphere*, Oxford, v. 21, n. 8, p. 953-963, 1990.

MALAVOLTA, E. Elementos de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251 p.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificações e fatos. Piracicaba: ProduQuímica, 1994. 153 p.

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

MARCHIOL, L.; LEITA, L.; MARTIN, M. PERESSOTTI, A.; ZERBI, G. Physiological responses of two soybean cultivars to cadmium. *Journal Environmental quality*, Madison, v. 25, n. 3, p. 562-566, May/June 1996.

MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants. 2. ed. London: Academic Press, 1995. 889 p.

MELLONI, R.; SILVA, F. A. M.; MOREIRA, F. M. S.; FURTINI, A. E. N. Pó de forno de aciaria elétrica na microbiota do solo e no crescimento de soja. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1547-1554, dez. 2001.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. Principles of plant nutrition. 3. ed. Worblanfen-Bern: International Potash Institute, 1982. 665 p.

NELESSEN, J. E.; FLETCHER, J. S. Assesment of published literature on the uptake, accumulation, and translocation of heavy metals by vascular plants. *Chemosphere*, Oxford, v. 27, n. 9, p. 1669-1680, Nov. 1993.

PAIVA, H. N. Toxidez de Cd, Ni, Pb e Zn em mudas de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) e ipê-rxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standl.). 2000. 283 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURL, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção-dessorção de chumbo em latossolos brasileiros de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, ago. 2001.

PIRES, A. M. M. Ácidos orgânicos da rizosfera: Aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos. 2003. 94 p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Quêiroz, Piracicaba.

PUNZ, W. F.; SIEGHARDT, H. The response of roots of herbaceous plant species to heavy metals. *Enviromental and Experimental Botany*, Elmsford, v. 44, n. 1, p. 85-98, 1993.

SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Conseqüências do manejo do solo na distribuição de metais pesados em um agrossistema com feijão-de-vagem (*Phaseolus vulgaris* L.). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 27, p. 191-198, 2003.

SOARES, C. R. F. S. et al. Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caules e folhas de mudas de árvores de solo contaminado por rejeitos de indústria de Zn. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*, Brasília, v. 13, n. 3, p. 302-315, set./dez. 2001.

VERKLEIJ, J. A. C.; PAREST, J. E. Cadmium tolerance and co-tolerance in *Silene vulgaris* (Moench.) Gracke [= *S. cucubalus* (L.) wilb.]. *The New Phytologist*, v. 111, p. 637-645, 1989.

CAPÍTULO 3

**LIXIVIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS TRATADOS
CÓM RESÍDUOS DE SIDERURGIA**

RESUMO

NASCIMENTO, Robervone Severina de Melo Pereira do. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com resíduos de siderurgia. In: _____. **Uso agrícola de resíduos de siderurgia: avaliação de extratores, crescimento vegetal e lixiviação de metais pesados**. 2005. Cap. 3, p. 88-109. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG *

Com vistas a avaliar a dinâmica de Zn e Pb no sistema solo-planta, instalou-se um experimento em vasos com capacidade de 5 L (0,25 m de diâmetro por 0,20 m de altura), preenchidos com amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo, submetidas a doses crescentes de resíduos siderúrgicos. O experimento foi realizado em casa-de-vegetação sob um delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 3×5 , com três repetições, combinando-se três resíduos siderúrgicos (carepa de aciaria, lama de filtro prensa e lama de fosfato) com cinco doses de cada resíduo (0, 1, 2, 4 e 8 t ha^{-1}). Cultivou-se capim-elefante por 60 dias e posteriormente realizou-se o cultivo de feijão por um período de 75 dias. As concentrações de Zn e Pb no lixiviado foram determinadas em espectrofotômetro de absorção atômica, durante o período de cultivo das duas culturas. Não foi verificada a lixiviação de Pb no perfil do solo, porém o Zn mostrou ser um elemento bastante móvel. Em solos adubados com carepa de aciaria e lama de filtro prensa não foram observados riscos de contaminação do lençol freático por Zn e Pb, com exceção para a dose de 8 t ha^{-1} da lama de fosfato, a qual proporcionou teores de Zn no lixiviado, acima do máximo permitido pela resolução CONAMA 357/05, o que limita o uso agrônômico deste resíduo.

* Comitê Orientador: João José G.S.M. Marques - UFLA (Professor Orientador), Leônidas Paixão Passos – Embrapa-Gado de Leite (Pesquisador Co-orientador), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA.

ABSTRACT

NASCIMENTO, Robervone Severina de Melo Pereira do. Leaching of heavy metals in soils treated with iron smelter residues. In: ____ **Agricultural use of iron smelter residues: evaluation of extractors, plant growth and leaching of heavy metals**. 2005. Chap. 3, p. 88-109. Dissertation (Master of Science in Soil and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brazil. *

Bearing in mind to evaluate the dynamics of Zn and Pb in the soil-plant system, an experiment was set up in pots with the capacity of 5L each (0.25 m in diameter by 0.20 m in height) filled with samples of a Yellow-Red Latosol submitted to growing doses iron smelter residues. The experiment was undertaken in a greenhouse under a completely randomized design in 3 x 5 factorial scheme with three replicates. Combining three iron smelter residues (melallurgical scale, filter press mud and phosphate mud) with three doses of each residue (0, 1, 2, 4 and 8 t ha⁻¹). Elephantgrass was cultivated for 60 days and afterwards the growing of bean was performed for a 75-day period. The concentrations of Zn and Pb in the leachate of Pb were determined by atomic absorbance spectrophotometer during the period of cultivation of the two crops. No leaching of Pb was found in the soil profile, but Zn proved to be a quite mobile element. In soils fertilized with melallurgical scale and filter press mud, no risks of contamination of the water table by Zn and Pb were observed, with the exception of the dose of 8 t ha⁻¹ of phosphate mud which provided Zn contents in the leachate above the maximum allowed by the CONAMA 357/05 Act, which limits the agronomic use of this residue.

* Guidance Committee: João José G.S.M Marques - UFLA (Major Professor), Leônidas Paixão Passos – Embrapa-Gado de Leite (Researcher Co-adviser), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

De modo geral, os resíduos resultam de atividades industriais ou de sistemas de tratamento de diversas origens, podendo apresentar-se nas formas sólida, semi-sólida, líquida ou gasosa. Em função de suas características específicas, podem apresentar risco efetivo ou potencial à saúde humana, ou gerar impactos ao meio ambiente, exigindo cuidados especiais quanto ao manuseio, acondicionamento, coleta, transporte e disposição final. Tal disposição depende do grau de periculosidade do resíduo, podendo ser em aterros convencionais, para os resíduos inertes, e em aterros especiais, para os não-inertes e perigosos (Amaral Sobrinho et al., 1998).

Hoje, o solo é tido como um dos meios mais promissores para a reciclagem de vários resíduos, que podem melhorar as condições físicas do solo ou fornecer nutrientes às plantas. Todavia, muitas vezes, esses resíduos apresentam altos teores de metais pesados. Esse problema, entretanto, não ocorre apenas com os resíduos, pois fertilizantes, corretivos, defensivos e outros produtos, usados na agricultura, podem conter esses elementos. Os principais metais pesados presentes no solo e nos produtos utilizados na agricultura, são: Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn e Na. Dentre estes, deve-se ressaltar que alguns são essenciais às plantas (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn), às bactérias fixadoras de N (Co e Mo) e aos animais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn) (Abreu et al., 2002).

Os metais pesados podem expressar seu potencial poluente diretamente sobre os organismos do solo, pela disponibilidade às plantas, pela contaminação de águas superficiais, via erosão do solo, e das águas subsuperficiais, por movimentação vertical e descendente no perfil do solo (Oliveira et al., 2002). O conhecimento das reações, que governam o comportamento dos metais pesados

no solo, é essencial para avaliar os impactos que estes podem provocar no ambiente.

Assim, a possível contaminação por metais pesados dos aquíferos próximos a áreas de deposição de resíduos siderúrgicos dependerá, dentre numerosos fatores, da concentração e solubilidade dos metais pesados presentes nos resíduos, da quantidade de resíduos colocada no aterro, da precipitação pluviométrica local e da capacidade de interação dessas espécies com a fase sólida do solo. Essa interação é bastante complexa, envolvendo reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxi-redução (Amaral Sobrinho et al., 1998).

Os processos, que conduzem à solubilização dos metais no solo, são os mais importantes em relação à disponibilidade destes elementos e, conseqüentemente, para estudos ambientais. As reações de adsorção, precipitação, complexação e oxi-redução afetam a solubilização, bem como a cinética deste processo (Camargo et al., 2001). Os metais pesados, na forma solúvel, constituem a principal via de entrada destes na cadeia alimentar, além de consistirem a fração com maior movimento no perfil. Portanto, a forma solúvel, bem como os processos de solubilização, são muito importantes em avaliações de risco ambiental (Pires, 2003). Atributos do solo, tais como pH, matéria orgânica, textura e mineralogia, potencial redox, competição entre metais pelos sítios de adsorção, reações de complexação, temperatura e atividade microbiana foram citados por Lindsay (1979) como responsáveis pelo controle dos processos de degradação do conteúdo orgânico do resíduo e conseqüente solubilidade e mobilidade dos metais.

A concentração de metais pesados em solução geralmente é baixa, de maneira que o equilíbrio entre os metais presentes na fase sólida e os metais em solução analisados individualmente pode não ser o principal processo solubilizador de metais pesados. Outros fatores que perturbam esse equilíbrio

devem ser considerados, destacando-se, entre eles, a formação de complexos solúveis com ligantes orgânicos constantemente liberados na solução do solo por microrganismos e raízes. Para Laurie & Manthey (1994), um dos principais reguladores da solubilidade e disponibilidade dos metais pesados é a formação de complexos.

Estudos sobre a movimentação de metais em solos tratados com lodo de esgoto sugerem que a quantidade de metais lixiviados, embora seja menor que 1% do total adicionado, pode elevar-se em solos arenosos, com baixos teores de matéria orgânica e sujeitos a chuvas intensas. Esses metais podem permanecer adsorvidos ou complexados até que mudanças ocorram no sistema (Bertoncini & Mattiazzo, 1999).

O comportamento de metais também é influenciado pela interação com outros cátions presentes no solo. Pavan et al. (1984), em experimentos com solos tratados com CaSO_4 , verificaram aumento no Ca trocável, seguido de lixiviação de Mn e Al. Além disso, a mobilidade desses elementos no solo pode ser acelerada em condições de campo pelo fluxo preferencial da solução do solo no perfil, assim como pela formação de complexos facilmente transportáveis de metais e ligantes orgânicos (Bertoncini & Mattiazzo, 1999).

O movimento dos metais pesados no solo tem sido objeto de pesquisas (Amaral Sobrinho et al., 1998; Welch & Lund, 1989). Tais estudos têm demonstrado que Pb, Cr, e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados, enquanto Zn, Mn, Ni e principalmente Cd são relativamente mais móveis, representando maior risco de contaminação da água subterrânea (Sheppard & Thibault, 1992). Muitas das formas tóxicas dos metais catiônicos apresentam baixa mobilidade no solo, por formarem fortes complexos de esfera-interna, adsorção específica, com os minerais. Sendo assim, é interessante ressaltar que esta capacidade de formar complexos fortes, que geralmente é a responsável pela alta toxicidade de alguns metais pesados, pode

também torná-los menos disponíveis no solo, pois as reações com os minerais passam a prevalecer (Hayes & Traina, 1998).

Em solos de regiões tropicais existem muitas dúvidas a respeito da mobilidade dos metais pesados, justificadas, em parte, pela carência de estudos de longo prazo, agravados pela tendência de grande mobilidade desses metais, já que nessas regiões predominam solos altamente intemperizados sob regimes de temperatura e precipitações pluviais elevadas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a mobilidade de Pb e Zn, provenientes de resíduos siderúrgicos da região de Juiz de Fora-MG, num Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico cultivado com capim-elefante e feijão.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Instalação e condução do experimento e análise do lixiviado

O experimento foi realizado em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. O solo utilizado foi um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, coletado em Juiz de Fora – MG. Foram realizados dois cultivos em vasos, realizando-se, no primeiro, o plantio de capim-elefante e, no segundo, o plantio de feijão. Em cada cultivo foi utilizado delineamento experimental inteiramente casualizado, com três repetições, seguindo um esquema fatorial 3×5 (três resíduos siderúrgicos e cinco doses de cada resíduo). Estas plantas foram cultivadas para determinação da produção de matéria seca e dos teores de metais no material vegetal, conforme descrito no capítulo 1.

Uma descrição detalhada da montagem do experimento, dos tratamentos utilizados, da caracterização química do solo e dos resíduos siderúrgicos, bem como da condução do plantio do capim-elefante e feijão encontra-se no capítulo 1 deste trabalho.

Foram utilizados vasos com 0,25 m de diâmetro por 0,20 m de altura, com uma capacidade de 5 L. A parte inferior interna destes vasos tinha um orifício conectado com mangueira flexível, com a finalidade de permitir a saída dos lixiviados para os frascos coletores. Tal orifício foi protegido por uma camada de lã-de-vidro para impedir a passagem de partículas de solo e evitar o entupimento do orifício de drenagem. As culturas foram irrigadas de acordo com a sua necessidade. No entanto, para permitir a lixiviação e a quantificação de metais pesados, duas vezes por semana, a irrigação foi realizada com uma quantidade de água duas vezes superior à dos demais dias. A composição química da água drenada foi determinada, durante um período de quatro meses e meio, para verificar se houve a ocorrência de lixiviação de Zn e Pb. Os demais

elementos (Cu, Fe, Mn, Cd, Cr e Ni) foram determinados apenas na primeira coleta do lixiviado de cada mês. Tais análises foram feitas em espectrofotômetro de absorção atômica em chama de ar-acetileno.

Antes da montagem do ensaio, após o primeiro e segundo corte do capim-elefante e logo após o término do cultivo do feijão, alíquotas de ~10 g das amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira de plástico de 2 mm de abertura, para serem submetidas às extrações descritas no capítulo 1 deste trabalho.

O limite de detecção qualitativo de cada método analítico (MDL) foi calculado, lendo-se a concentração da substância de interesse em sete amostras de branco e aplicando-se a fórmula abaixo (APHA, 1989):

$$\text{MDL} = (\bar{x} + t \times s) \times d$$

Onde: \bar{x} é o teor médio da substância de interesse em sete amostras em branco, t é o valor de Student a 0,01 de probabilidade e $n - 1$ graus de liberdade (para $n = 7$ e $\alpha = 0,01$, $t = 3,14$), s é o desvio padrão das sete amostras em branco, e d é a diluição eventualmente empregada em cada método.

Os limites de detecção do método calculado, para os parâmetros analisados nas alíquotas, após o método de extração específico, e nas amostras do lixiviado são em mg L^{-1} : Pb = 0,11 e Zn = 0,11.

2.2 Análise estatística

Os teores lixiviados de Zn e Pb foram submetidos à análise de variância. Utilizou-se o nível de 5% de confiança para definição da significância estatística. Para tal análise utilizou-se o software SISVAR® (Ferreira, 2001).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Metais nos lixiviados

A aplicação de doses crescentes da carepa de aciaria, da lama de filtro prensa e da lama de fosfato não influenciou significativamente os teores de Pb na água do lixiviado. Tais resíduos tiveram comportamento semelhante ao das testemunhas (Figura 16). Entretanto, observa-se que para o Zn, apenas o aumento das doses da lama de fosfato influenciou significativamente os teores desse elemento no lixiviado, aumentando linearmente a quantidade total de Zn lixiviada por vaso, em razão das doses do resíduo (Figura 17). Conforme a figura 16, a lixiviação de Zn devido à aplicação da carepa de aciaria e da lama de filtro prensa também tiveram comportamento semelhante ao das testemunhas. É relevante ressaltar que não houve diferença significativa da quantidade de água utilizada na irrigação de todos os tratamentos.

A elevada quantidade de Zn, presente na lama de fosfato e adicionada ao solo, foi responsável pela intensa lixiviação desse elemento, a qual, também, pode ter sido favorecida pela acidez do solo (pH 5,3) (Oliveira et al., 2002), o que estimularia a ocorrência desse metal em formas trocáveis e solúveis. Esse comportamento do Zn foi observado por Mattiazzo-Prezotto (1994), em estudo com diferentes solos em valores de pH inferiores a 5,5.

A presença do Zn nestas frações corrobora os resultados obtidos no capítulo 1, os quais revelaram que as frações trocável, obtida pelos extratores Mehlich-1, DTPA e Ácido cítrico, e solúvel, oriunda da extração por água destilada, foram as principais responsáveis pela quantidade de Zn presente no solo em estudo. No entanto, para o Pb, tais frações tiveram pequena participação na quantidade desse metal no solo, concordando com o resultado obtido por Shepard & Thibault (1992), pois tais autores constataram a elevada afinidade do Pb com as frações óxido e residual, consideradas de baixa solubilidade.

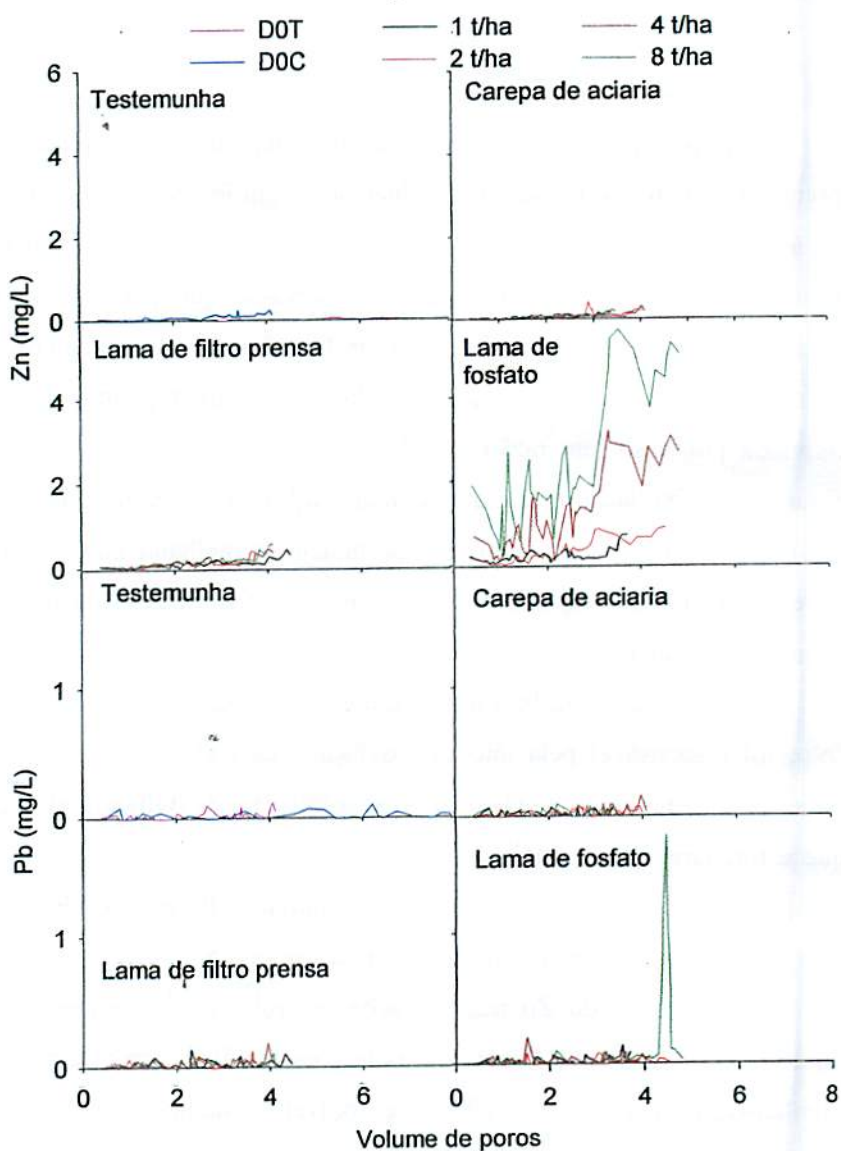


FIGURA 16 Teores de Zn e Pb na água lixiviada de solos tratados com doses crescentes de carepa de aciaria, lama de filtro prensa e lama de fosfato e em solos sem resíduo (testemunha não adubada (D0T) e adubada (D0C)). MDL (Zn e Pb) = 0,11 mg L⁻¹.



Segundo Kabata-Pendias & Adriano (1995) e Amaral Sobrinho et al. (1998), a mobilidade de Zn está relacionada à sua presença no solo, predominantemente, em formas trocáveis e, portanto, facilmente solúveis. Por sua vez, tais frações estão estritamente associadas à contaminação do lençol freático e de plantas. Elevadas porcentagens de metais pesados, associados à fração trocável foram observadas, para Zn, Ni e Cd, em solos do Japão, contaminados por resíduos de fundição (Biddapa et al., 1982), e para Zn e Ni (Oliveira, 1998), em ensaios de colunas de solo tratados com lodo de esgoto sólido. A movimentação de Zn em profundidade também foi observada em solos tratados com lodo de esgoto (Oliveira & Mattiazzo, 2001; Welch & Lund, 1989) e resíduos ácidos de siderurgia (Amaral Sobrinho et al., 1998).

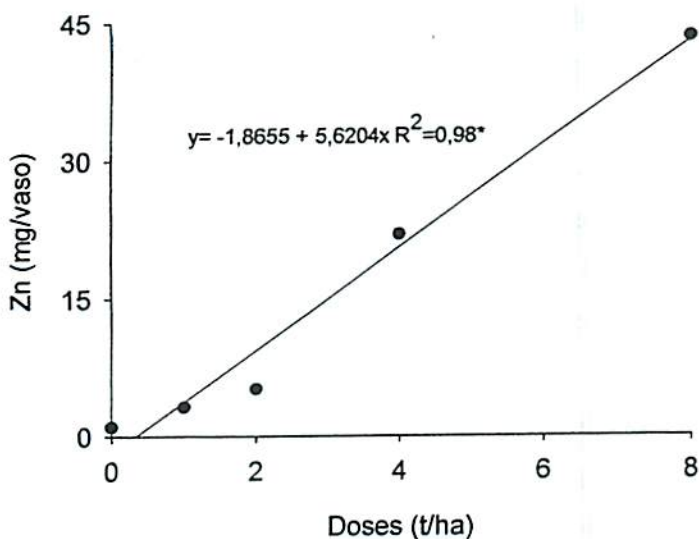


FIGURA 17 Efeito da aplicação de doses crescentes de lama de fosfato na quantidade de Zn lixiviada após 180 dias da aplicação do resíduo. MDL (Zn) = 0,11 mg L⁻¹.

O aumento do número de pesquisas, envolvendo o movimento de metais pesados no solo, (Alloway, 1990; Amaral Sobrinho et al., 1998; Bertoncini & Mattiazzo, 1999; Oliveira et al., 2002) tem demonstrado que Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados, enquanto Zn, Mn, Ni e, principalmente, Cd, são relativamente móveis, apresentando maior risco de contaminação da água subterrânea (Sheppard & Thibault, 1992).

Conforme Alloway (1990) e Sparks (1995), os processos de adsorção são os mais importantes no controle da mobilidade e biodisponibilidade de metais nos solos. A elevada associação do Pb com o grupo funcional OH⁻ (hidroxila), presente na superfície da caulinita, óxido, óxihidróxidos e hidróxidos de Fe e Al, através da adsorção específica tem sido relatada por Amaral Sobrinho et al. (1997 e 1998), Araújo et al. (2000), Canãdas et al. (1986), Mazur (1997), Sheppard & Sheppard (1991) e Xian (1989). A adsorção específica desse metal, através de troca de ligantes ou ligações covalentes com a fase sólida do solo, resulta na formação de moléculas bastante estáveis com alto poder de energia, também chamada de complexo de esfera interna. Este mecanismo de ligação é geralmente irreversível e fracamente afetado pela força iônica da solução (Sparks, 1995). Estas características conferem ao Pb baixa mobilidade e biodisponibilidade em solos intemperizados (Amaral Sobrinho et al., 1998 e 1999).

A adsorção do Pb ficou bem evidenciada em Latossolos brasileiros, em estudo realizado por Pierangeli et al. (2001). Assim, é relevante ressaltar que esta capacidade de formar complexos fortes é a responsável pela alta toxicidade de alguns metais, permitindo que eles alterem algumas funções metabólicas normais, porém, pode também torná-los menos disponíveis no solo, pois as reações com os minerais passam a prevalecer (Hayes & Traina, 1998).

A baixa mobilidade do Pb e a conseqüente acumulação nos horizontes superficiais têm sido verificadas em diversos estudos (Biddappa et al., 1982, Davis et al., 1988, Khan & Frankland, 1983 e Sheppard & Sheppard, 1991). Kabata-Pendias & Pendias (1984) atribuíram tal situação à elevada capacidade de complexação do Pb à matéria orgânica, Clevenger (1990), ao acúmulo desse metal na fração residual e Sheppard & Thibault (1992), à alta afinidade do Pb pelos óxidos de Fe e Mn. Isto é compatível com o comportamento típico deste elemento observado em solos contaminados, isto é, alta retenção (Elliott et al., 1986), baixa mobilidade (Amaral Sobrinho et al., 1998) e baixa disponibilidade (Alloway, 1999).

Quanto ao aumento do Zn, McBride (1994) sugere que a adsorção não específica, através da formação de complexos de esfera externa, de menor estabilidade, exerce papel importante na retenção desse metal no solo estudado. A adsorção mais fraca desse elemento, em comparação ao chumbo e cobre, explica a maior mobilidade e biodisponibilidade desse metal verificados por diversos autores (Amaral Sobrinho et al., 1998 e 1999; Pierzyunski & Scwab, 1993).

De acordo com a resolução CONAMA 357/05, o limite máximo aceitável de Zn em águas superficiais de boa qualidade (Classe 3) é de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. A figura 18 mostra que, nas doses de 1, 2 e 4 t ha^{-1} da lama de fosfato, os teores de Zn, encontrados na água do lixiviado, estiveram sempre abaixo deste limite. No entanto, o limite tendeu a ser ultrapassado na dose de 8 t ha^{-1} próximo ao quarto volume de poros, verificando-se um pico máximo de $5,3 \text{ mg L}^{-1}$, cerca de 6% maior do valor máximo permitido. Tal fato limita a utilização de doses elevadas desse resíduo na agricultura.

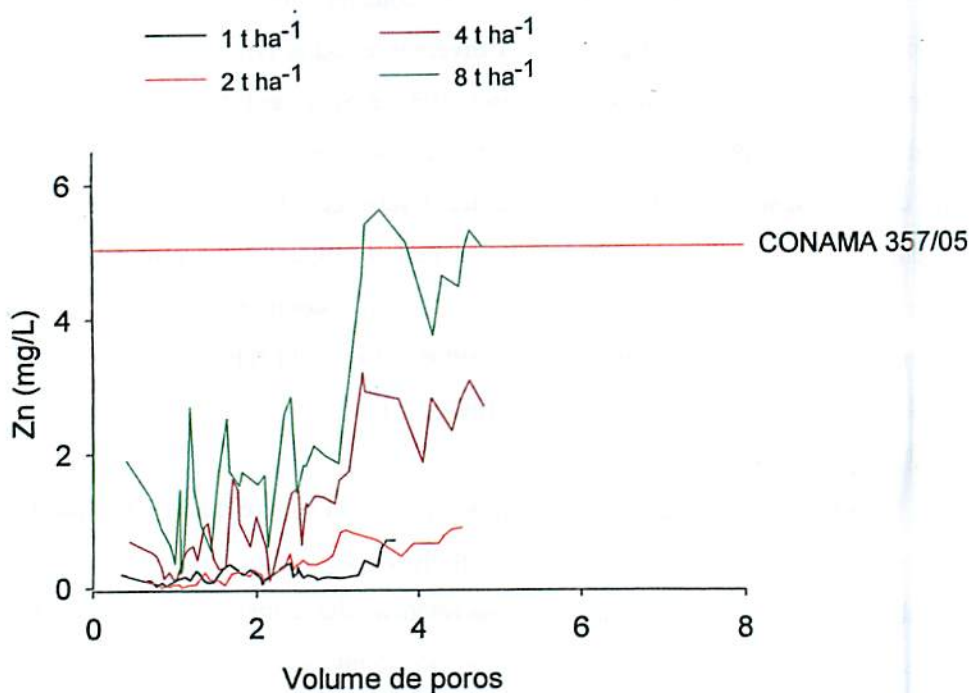


FIGURA 18 Lixiviação de Zn, em solo submetido a doses crescentes de lama de fosfato, em comparação com o máximo permitido pela resolução CONAMA 357/05. MDL (Zn) = 0,11 mg L⁻¹.

A figura 19 mostra a lixiviação de Zn e Pb no solo sem adubação e no solo adubado, ambos sem incorporação de resíduos de siderurgia. Para o Zn, nota-se que nos solos com e sem adubação, com fontes de reagentes p.a., a lixiviação de Zn encontrada sempre esteve abaixo do máximo permitido pela resolução e do limite de detecção do aparelho. Observa-se que, de acordo com a resolução do CONAMA 357/05, os teores de Pb encontrados no lixiviado estiveram sempre acima do máximo permitido para este elemento em água doce (0,033 mg L⁻¹), porém, tal fato foi verificado em condições de casa-de-vegetação com um ambiente bastante restrito, ou seja, em uma coluna de solo de apenas 0,20 m de altura.

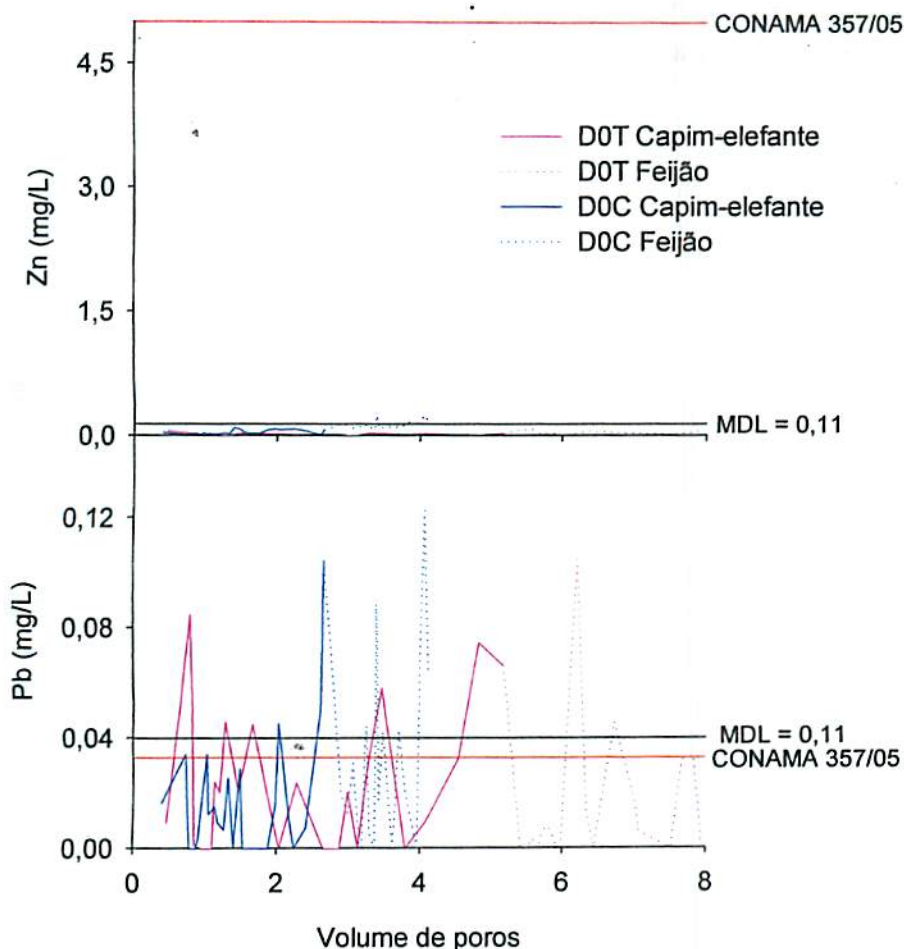


FIGURA 19 Lixiviação de Zn e Pb no solo sem adubação (D0T) e no solo adubado (D0C), em contraste com o máximo permitido pela resolução CONAMA 357/05 e o limite máximo de detecção do aparelho (MDL).

Caso tal situação ocorresse em condições de campo, este risco provavelmente não existiria, pois um Latossolo apresenta, geralmente, mais de 20 m de distância entre a superfície do solo e o lençol freático. Sendo assim, neste caso, a utilização dos limites máximos de Pb permitidos pela resolução

CONAMA 357/05 em água doce em comparação com os teores desse elemento encontrados no lixiviado seria limitada, pois tal analogia incorreria em erro.

4 CONCLUSÕES

Não foi detectada a lixiviação de Pb no perfil do solo. Entretanto, foi constatada a elevada mobilidade de Zn proveniente da lama de fosfato;

Dos resíduos estudados, a carepa de aciaria e a lama de filtro prensa não resultaram na movimentação de Pb e Zn; e

Os resultados sugerem que a lama de fosfato pode contaminar lençóis freáticos com Zn, quando aplicada em doses acima de 8 t ha^{-1} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa – MG: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2002. v. 2, p. 646-683.
- ALLOWAY, B. J. Cadimium. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metal in soils**. New York: J. Willey, 1990. p. 100-121.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. Glasgow: A&P, 1999. 368 p.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M. Lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em solo Podzólico Vermelho-Amarelo tratado com resíduos siderúrgicos. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 6, p. 65-75, 1999.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 2, p. 345-353, mar./abr. 1998.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, n. 1, p. 9-16, jan./mar. 1997.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17 ed. Washington, 1989. s.p.
- ARAÚJO, W. S. de; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 7, n. 1, p. 167-180, jan./dez. 2000.
- BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 3, p. 737-744, Jul./set. 1999.
- BIDDAPPA, C. C.; CHINO, M.; KUMAZAWA, K. Migration of heavy metals in two japonese soils. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 66, n. 3, p. 299-316, 1982.

- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPQ; FAPESP; PATAFOS, 2001. 599 p.
- CANÃDAS, R. C.; SANCHIDRIAN, J. R.; RIVERO, V. C. Distribucion de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas em algunos tipos de suelos. **Anales de Edafologia y Agrobiologia**, Madrid, v. 45, p. 613-630, 1986.
- CLEVENGER, T. E. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 50, n. 3/4, p. 241-254, Apr. 1990.
- DAVIS, R. D.; CARLTON-SMITH, C. H.; STARK, J. H.; CAMPBELL, J. A. Distribution of metals in grassland soils following surface applications of sewage sludge. **Environmental Pollution**, Essex, v. 49, n. 2, p. 99-115, 1988.
- ELLIOT, H. A.; LIBERATI, M. R.; HUANG, C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 15, n. 3, p. 214-217, 1986.
- FERREIRA, D. F. Análises estatísticas por meio do SISVAR (Sistema para análise de variância) para Windows 4. 0. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45., 2001, São Carlos. **Programas e resumos...** São Carlos: UFSCar, 2000. p. 255-258.
- HAYES, K. F.; TRAINA, S. J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P. M. (Ed.). **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science of America, 1998. p. 45-84 (SSSA Special Publication, n. 52).
- KABATA-PENDIAS, A.; ADRIANO, D. C. Trace metals. In: RECHCIGL, J. E. (Ed.). **Soil amendments and environmental quality**. Boca Raton: Lewis, 1995. p. 139-167.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC, 1984. 315 p.
- KHAN, D. H.; FRANKLAND, B. Effects of cadmium and lead on radish plants with particular reference to movement of metals through soil profile and plant. **Plant and Soil**, The Hague, v. 70, n. 3, p. 335-345, 1983.

LAURIE, S. H.; MANTHEY, J. A. The chemistry and role of metal ion chelation in plant uptake processes. In: MANTHEY, J. A.; CROWLEY, D. E.;

LUSTER, D. G. (Ed.). **Biochemistry of metal micronutrients in the rhizosphere**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994.

LINDSAY, W. P. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley-Interscience, 1979. 449 p.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. **Comportamento de Cu, Cd, Cr, Ni e Zn adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. 1994. 197 p. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

OLIVEIRA, C. **Avaliação do potencial de contaminação de dois solos agrícolas com lodo de esgoto enriquecido com cádmio, chumbo e zinco**. 1998. 191 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Seropédica.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v. 58, n. 4, p. 807-812, out./dez. 2001.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ABREU JÚNIOR, C. H. Movimentação de metais pesados em Latossolo adubado com composto de lixo urbano. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 37, n. 12, p. 1787-1793, dez. 2002.

PAVAN, M. A.; BINGHAM, F. T.; PRATT, P. F. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium, and aluminium following lime or gypsum applications to a Brazilian Oxisol. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 48, p. 33-38, 1984.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURL, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção-dessorção de chumbo em latossolos brasileiros de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, ago. 2001.

PIERZYNSKI, G. M.; SCHWAB, A. P. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 22, n. 2, p. 247-254, Apr./June 1993.

PIRES, A. M. M. **Ácidos orgânicos da rizosfera: Aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos**. 2003. 94 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. Desorption and extraction of selected heavy metal from soils. **Soil Science society of America Journal**, Madison, v. 56, n. 2, p. 415-423, Mar./Apr. 1992.

SHEPPARD, S. C.; SHEPPARD, M. I. Lead in boreal soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 58, p. 79-91, 1991.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267 p.

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

XIAN, X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soil and their uptake by cabbage plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 113, n. 2, p. 257-264, Jan. 1989.