

56291
048003

MATEUS ROSAS RIBEIRO FILHO

MATERIAIS INORGÂNICOS COMO AGENTES
AMENIZANTES DA TOXIDEZ DE METAIS PESADOS
NO SOLO

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Doutorado em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "Doutor".

Orientadores

Prof. Nilton Curi

Prof. José Oswaldo Siqueira

BIBLIOTECA CENTRAL

UFLA

N.º CLAS. T631.64

R10

mat

LAVRAS

N.º REGISTRO E 56291

DATA 07/10/03

MINAS GERAIS - BRASIL

2003

BIBLIOTECA CENTRAL - UFLA



56291

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

Ribeiro Filho, Mateus Rosas

**Materiais inorgânicos como agentes amenizantes da toxidez de metais pesados no solo / Mateus Rosas Ribeiro Filho. -- Lavras : UFLA, 2003.
102 p. : il.**

Orientadores: Nilton Curi, José Oswaldo Siqueira

Tese (Doutorado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Recuperação de área degradada. 2. Metal pesado. 3. Disponibilidade. 4. Fitorremediação. 5. *Brassica* sp. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-631.64

MATEUS ROSAS RIBEIRO FILHO

**MATERIAIS INORGÂNICOS COMO AGENTES
AMENIZANTES DA TOXIDEZ DE METAIS PESADOS
NO SOLO**

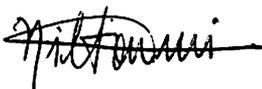
Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Doutorado em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "Doutor".

APROVADA em 30 de maio de 2003

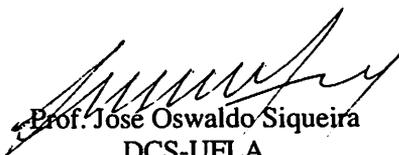
Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme DCS-UFLA

Prof. Ruy Carvalho DQI-UFLA

Prof. Luiz Arnaldo Fernandes NCA-UFMG



Prof. Nilton Curi
DCS-UFLA
(Orientador)



Prof. José Oswaldo Siqueira
DCS-UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

Aos meus avós maternos, Djalma e Nelly, e paternos, Evandro e Marcília, pelo exemplo que são para mim, e pelo prazer de poder compartilhar os melhores momentos da minha vida.

DEDICO

Aos meus pais e irmãs,
pelo carinho e apoio que sempre me deram.

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por sempre me guiar e me dar forças para vencer mais essa etapa.
- Aos meus pais pelo carinho, pelos ensinamentos que me passaram ao longo da vida e pela confiança que sempre depositaram em mim.
- Ao Professor Nilton Curi, pela orientação e grande amizade, e pelo exemplo que se tornou ao longo de toda a minha Pós-Graduação na UFLA.
- À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso.
- À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.
- À Embrapa Solos, pela oportunidade de ingressar nos seus quadros e pela liberação para finalização deste trabalho.
- Ao Professor José Oswaldo Siqueira pela valiosa orientação, e pelos ensinamentos sempre presentes desde o meu Mestrado.
- Ao Professor Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pelo apoio sempre presente, boa vontade e pelas valiosas sugestões.
- Aos Professores Ruy Carvalho (DQI-UFLA) e Luiz Arnaldo Fernandes (NCA-UFMG) pela colaboração e sugestões.
- À todos os professores do Departamento de Ciência do Solo, pelos ensinamentos ao longo do curso e agradável convivência.
- À todos os funcionários do Departamento de Ciência do Solo, que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.
- Às funcionárias da Biblioteca da Embrapa Solos, Cláudia, Ione e Penha, pela consideração com que sempre me trataram, e pelo envio de alguns artigos indispensáveis à conclusão desta Tese.
- Aos colegas de curso Adriana e Cláudio, pela amizade, espírito de equipe e discussões sempre necessárias para o amadurecimento deste trabalho.

- A outros colegas de curso, Alexandre, Dedé, Elka, Flávia, Gigi, José Romilson, Júlio Bertoni, Júlio Nóbrega, Marcos Carolino, Marcos Kondo, Reginaldo e Alcivânia, Rodrigo Martins, Rogério, Serginho, Watson, dentre muitos outros, que conviveram comigo ao longo das atividades do curso.
- À Thaís Rodrigues Coser, Bolsista de Iniciação Científica, pela indispensável ajuda na condução do trabalho.
- À Duda e Isabel, pela amizade e apoio, e pela acolhida durante a etapa final deste trabalho.
- Aos meus tios Lúcio e Rita de Cássia, e meus avós Djalma e Nelly, pelo apoio que me deram nos momentos mais difíceis.
- À Luciana Pereira Damas, minha noiva, pelo amor e companheirismo e a toda sua família pelo apoio que me proporcionaram em Lavras.
- À cidade de Lavras e a todos os lavrenses com quem convivi durante todos esses anos, pela acolhida sempre calorosa.

BIOGRAFIA

MATEUS ROSAS RIBEIRO FILHO, filho de Mateus Rosas Ribeiro e Gerusa Farias Rosas Ribeiro, nasceu em Recife, Pernambuco, em 09 de fevereiro de 1972.

Cursou todo o seu período colegial em Recife, o primeiro grau no Instituto Helena Lubienska e o segundo grau no Colégio Marista, estando ausente apenas por três anos, ocasião em que estudou na Brunskill School, na cidade de Saskatoon, Saskatchewan, Canadá.

Em 1989 ingressou no curso de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), graduando-se em setembro de 1994, ocasião em que recebeu o título de Aluno Laureado do Curso de Agronomia por ter obtido o primeiro lugar na turma. Durante este período participou de várias atividades de pesquisa como Bolsista de Iniciação Científica da FACEPE (Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco) e CNPq. Logo após a graduação, continuou suas atividades de pesquisa na UFRPE como Bolsista de Aperfeiçoamento da FACEPE.

Em janeiro 1995 iniciou o curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Lavras (UFLA), já sob a orientação do Professor Nilton Curi, concluindo-o em agosto de 1997, ingressando então imediatamente no curso de Doutorado na mesma instituição.

De fevereiro a agosto de 2001 prestou concurso para a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), sendo contratado em junho de 2002 e designado para trabalhar na Embrapa Solos, em sua Unidade de Execução de Pesquisa localizada em Recife-PE, onde se encontra atualmente desenvolvendo suas atividades.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO GERAL.....	i
GENERAL ABSTRACT.....	iii
CAPÍTULO 1	1
1 Introdução Geral.....	1
2 Referencial teórico.....	2
2.1 Metais pesados no solo e mecanismos de adsorção.....	2
2.2 Disponibilidade de metais pesados no solo.....	6
2.3 Remediação de solos contaminados.....	8
3 Referências bibliográficas.....	12
CAPÍTULO 2: Imobilização e solubilidade de metais pesados por materiais inorgânicos adicionados em solo contaminado	17
Resumo.....	17
Abstract.....	19
1 Introdução.....	20
2 Material e métodos.....	23
3 Resultados e discussão.....	30
3.1 Imobilização dos metais avaliada pelo Kd.....	30
3.2 Efeitos no pH e na solubilidade dos metais em solo contaminado.....	36
4 Conclusões.....	50
5 Referências bibliográficas.....	50
CAPÍTULO 3: Crescimento e extração de metais pesados pela mostarda (<i>Brassica</i> sp.) em solo contaminado tratado com diferentes materiais inorgânicos	57
Resumo.....	57
Abstract.....	59
1 INTRODUÇÃO.....	60
2 Material e Métodos.....	63
3 Resultados e discussão.....	67
3.1 Crescimento das plantas.....	67
3.2 Metais pesados na planta.....	72
4 Conclusões.....	83
5 Referências bibliográficas.....	84
Anexos.....	91

RESUMO GERAL

RIBEIRO FILHO, Mateus Rosas. **Materiais inorgânicos como agentes amenizantes da toxidez de metais pesados no solo.** 2003. 102 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

A utilização de técnicas de fitorremediação na reabilitação de áreas contaminadas por metais pesados tem sido bastante promissora, principalmente aquelas que visam a fitoestabilização da área através da aplicação de materiais ao solo com capacidade de imobilizar metais ou que promovam o crescimento vegetal. Neste estudo foram testados seis materiais, avaliando-se suas capacidades de imobilizar metais e de promover o crescimento vegetal. Os materiais utilizados foram: lama de mineração, Latossolo Vermelho perférico (LVj), "Steel Shots", Beringita, Silifétil e superfosfato triplo. A lama de mineração é um resíduo da empresa Samarco Mineração, um material basicamente composto por óxidos de ferro. O LVj é um solo extremamente rico em óxidos de ferro, típico da região do Quadrilátero Ferrífero. O "Steel Shots" e a Beringita são materiais oriundos da Bélgica, cujos efeitos na remediação de solos contaminados já são estudados na Europa. O "Steel Shots" é um material composto por 97% de ferro e a Beringita um aluminossilicato modificado com alto potencial de retenção de metais em sua estrutura. O estudo constou de três etapas. Primeiramente foi avaliado o potencial de retenção de metais na superfície dos materiais adsorventes (lama, LVj, "Steel Shots" e Beringita), através da determinação do coeficiente de partição (Kd). Em seguida um solo contaminado foi incubado com estes materiais para avaliar o efeito da aplicação destes na solubilidade dos metais no solo, determinada através de extrações simples com os extratores Mehlich-1, DTPA e BaCl_2 0,1 mol L⁻¹. Plantas de mostarda não cultivada (*Brassica* sp.) foram então utilizadas para avaliar a capacidade dos materiais em promover o crescimento vegetal e diminuir a disponibilidade dos metais em solo contaminado por estes. De acordo com os ensaios de Kd, o "Steel Shots" e a Beringita apresentaram elevada capacidade de adsorção de Zn, Cd, Cu e Pb, sendo esta muito maior que a lama e o LVj. Com relação à solubilidade dos metais no solo, todos os materiais, com exceção do superfosfato, reduziram a fração extraída por BaCl_2 . O "Steel Shots" foi o material que apresentou os melhores efeitos neste estudo, pois reduziu em

* Comitê Orientador: Nilton Curi – UFLA e José Oswaldo Siqueira – UFLA (orientadores), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Ruy Carvalho – UFLA, Luiz Arnaldo Fernandes – NCA-UFMG.

grandes proporções o teor de praticamente todos os metais presentes no solo contaminado, independentemente do extrator utilizado. O “Steel Shots”, a Beringita e o Silifétil se destacaram por reduzir em mais de 65% o teor de Zn extraído por BaCl_2 , elemento que se apresenta em maior teor no solo contaminado utilizado. Esses materiais também foram os mais eficientes em reduzir a disponibilidade dos metais para a *Brassica* sp., reduzindo em mais de 60% os teores de Zn na parte aérea das plantas, evidenciando a elevada ação amenizante destes, destacando-se como promissores para programas de recuperação de áreas degradadas pelo excesso de metais pesados no solo. Apenas o superfosfato triplo não apresentou uma ação amenizante sobre o excesso de metais pesados no solo para a *Brassica* sp.

GENERAL ABSTRACT

RIBEIRO FILHO, Mateus Rosas. **Inorganic materials as ameliorating agents of heavy metals toxicity in the soil.** 2003. 102 p. Thesis (Doctorate in Soils and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

Phytoremediation techniques on the rehabilitation of heavy metal contaminated areas have been promising, mainly those ones that aim the phytostabilization of the area through the application of amendments with metal immobilization capacity or that improve vegetation growth. In this study, six amendments were tested and evaluated in their capacity of improving metal immobilization and vegetation growth. The utilized amendments were: mining sludge, perferic Red Latosol (LVj), Steel Shots, Beringite, Silifertil and triple superphosphate. The mining sludge is a residue from the Samarco Mineração, an iron oxide rich material. The LVj is an abnormally iron oxide rich soil, very common in the Ferriferous Quadrangle region. The Steel Shots and Beringite are materials originated from Belgium, whose effects on the remediation of contaminated soils were already studied in Europe. The Steel Shots is a material constituted by 97% of iron and the Beringite is a modified aluminosilicate having high metal fixing potential in its structure. The study involved three stages. First, the potential of metals retention on the surface of the adsorbing materials (sludge, LVj, Steel Shots and Beringite) was evaluated, through the determination of the partition coefficient (K_d). After that, a contaminated soil was incubated with the amendments in order to evaluate the effect of these materials upon the metals solubility in the soil, determined through simple extractions with Mehlich-1, DTPA and $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ BaCl}_2$. Wild mustard (*Brassica* sp.) plants were then utilized in order to evaluate the capacity of the amendments in promoting vegetation growth and decreasing metals availability in the contaminated soil. According to the K_d assays, Steel Shots and Beringite presented high capability of Zn, Cd, Cu and Pb adsorption, being this capability much higher than the sludge and LVj. In relation to metals solubility in the soil, all amendments, with exception of superphosphate, reduced the fraction extracted by BaCl_2 . The Steel Shots was the amendment that showed the best effects in this study, because it reduced in large proportions the amount of practically all the metals present in the contaminated soil, independently of the utilized extractant. The Steel Shots, the Beringite and the Silifertil reduced in more than 65% the Zn amount extracted by BaCl_2 , the metal with the highest concentration in the contaminated

* Guidance Committee: Nilton Curi – UFLA and José Oswaldo Siqueira – UFLA (Major Professors), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Ruy Carvalho – UFLA, Luiz Arnaldo Fernandes – NCA-UFMG.

soil. These materials were also the most efficient ones in relation to metals availability for *Brassica* sp., reducing in more than 60% Zn content in plant shoots, evidencing their elevated ameliorating action. Therefore, these materials can be considered promising ones for rehabilitation programs of degraded areas by the excess of heavy metals in soil. Only the triple superphosphate did not present an ameliorating action upon the excess of heavy metals in the soil for the *Brassica* sp..

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

A contaminação do solo por metais pesados é resultante do desenvolvimento tecnológico e do crescimento demográfico, e torna-se cada vez mais freqüente e preocupante considerando o impacto destes elementos no ecossistema. No Brasil, não existem estatísticas da extensão da contaminação por esses elementos, mas sabe-se que esta ocorre em todo o território nacional. Existem registros de que, apenas em São Paulo, em torno de 2.000 locais apresentam problemas de contaminação por algum elemento tóxico, dentre estes, encontram-se os metais pesados.

Assim como em outros países, a legislação brasileira exige que áreas contaminadas sejam remediadas, de forma a se minimizar a degradação ambiental. Existem várias estratégias utilizadas para a remediação de áreas contaminadas por metais pesados, sendo que a maioria utiliza técnicas de engenharia civil, que envolvem grande movimentação de terra, tempo e custos elevados. No entanto, algumas técnicas de remediação podem ser economicamente mais viáveis e ecologicamente sustentáveis, na medida em que visam à reabilitação da área pelo crescimento de vegetação (fitorremediação).

O objetivo principal de métodos de fitorremediação é a revegetação da área e a redução da disponibilidade dos metais pesados no solo, o que muitas vezes é conseguido apenas por meio da adição de materiais com capacidade de retenção de metais ou mesmo fatores que favoreçam o crescimento vegetal, melhorando as condições nutricionais para a planta. Os materiais utilizados para remediação in-situ devem ser exaustivamente testados em laboratório, casa-de-vegetação e no campo antes de serem regulamentados e normalmente são

bastante específicos para a situação da área contaminada. Estudos dessa natureza são escassos no Brasil, onde a calagem é praticamente o único método conhecido para diminuir a biodisponibilidade de metais no solo e que muitas vezes não é suficiente para atingir os resultados desejados, havendo necessidade de desenvolvimento e testes de novos materiais.

No presente trabalho, diferentes materiais foram testados em sua capacidade de diminuir a disponibilidade de metais pesados e favorecer o crescimento vegetal. Os materiais foram primeiramente testados em laboratório visando avaliar a capacidade destes de imobilizar metais, quando incubados com o solo contaminado (capítulo 2) e depois avaliada sua capacidade de promover o crescimento vegetal empregando-se uma espécie promissora para fitorremediação (capítulo 3). Materiais já utilizados no exterior como amenizantes da toxidez foram, então, testados em condições brasileiras, assim como materiais de baixo custo e de fácil aquisição no Brasil, contribuindo para o desenvolvimento de alternativas para a remediação de solos contaminados por metais pesados no país.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Metais pesados no solo e mecanismos de adsorção

Os estudos relativos a metais pesados nos ecossistemas têm indicado concentrações elevadas desses elementos em muitas áreas próximas de complexos industriais, complexos urbanos, e também, nas áreas rurais de agricultura altamente tecnificada. O aumento anormal das concentrações de metais pesados nos solos destas áreas resulta da deposição atmosférica e aplicação de fertilizantes, corretivos, defensivos, resíduos orgânicos e inorgânicos.

De acordo com Pierzynski et al. (1994) e Sparks (1995), a poluição é geralmente categorizada em função de suas fontes, que podem ser classificadas em pontuais e não pontuais. A poluição pontual advém de fontes que podem ser identificadas, tais como uma indústria, uma fossa séptica ou uma estação de tratamento de água. Fontes de poluição não pontuais são aquelas advindas de emissões que se propagam por uma extensa área, e se originam de atividades agrícolas, humanas, florestais, urbanas, de construção e mineração, além de deposição atmosférica. Segundo Guilherme et al. (2002), alguns insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional podem se constituir em importantes fontes não pontuais de poluição de solos e águas por elementos-traço. O uso indiscriminado de fontes de micronutrientes, incluindo a aplicação de escórias de siderurgias, e a aplicação crescente de lodo de esgoto como fertilizante aumentam a preocupação em relação às práticas agrícolas como fonte de contaminação por metais pesados.

Apesar de se atribuir maior importância a fontes não pontuais como agentes contaminantes (Alloway & Ayres, 1997), regiões com grande concentração de mineradoras, que é considerada uma fonte pontual, transforma esta atividade em uma fonte não pontual para aquela região específica, o que ocorre nas áreas de concentração de mineradoras no Estado de Minas Gerais.

Os metais pesados no solo associam-se a diversos componentes orgânicos e inorgânicos, apresentando-se em diversas formas químicas que regulam a solubilidade e a mobilidade destes metais no solo, assim como sua disponibilidade aos sistemas biológicos (Ribeiro Filho, 1997; Guilherme et al., 2002).

De acordo com McBride (1994), a melhor medida de disponibilidade de um elemento seria a sua concentração na solução do solo. Entretanto, as concentrações dos metais pesados na solução do solo, em condições naturais, situam-se na faixa de 1 a 1.000 $\mu\text{g dm}^{-3}$, com alguns elementos se apresentando

abaixo do teor de $1 \mu\text{g dm}^{-3}$. Conseqüentemente, a concentração da solução se encontra muitas vezes abaixo do limite de detecção dos métodos analíticos usuais. Além disso, a concentração da solução revela apenas parte da situação com relação à disponibilidade, pois mostra uma pequena parte de um dinâmico e complexo equilíbrio, representado de forma simplificada na Figura 1.

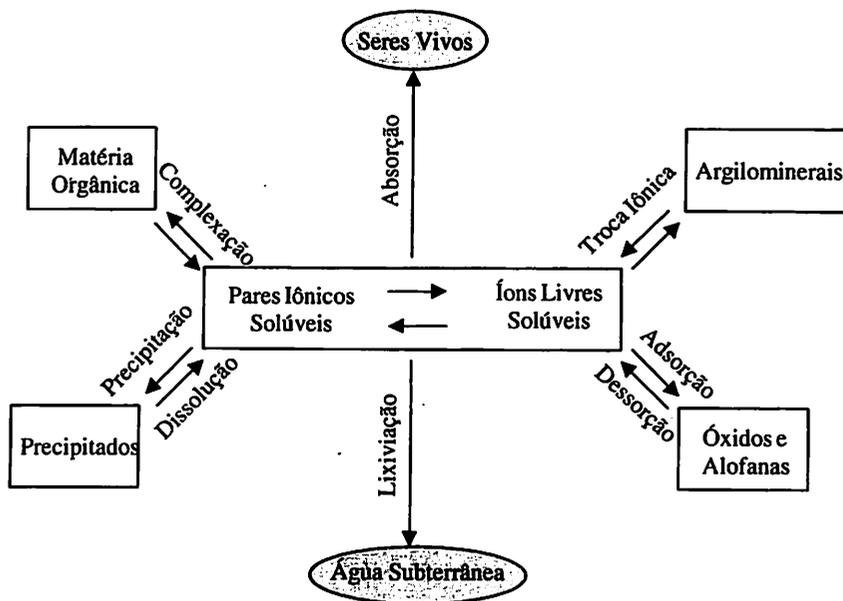


FIGURA 1. Processos que governam a solubilidade, disponibilidade e mobilidade dos metais no solo. Fonte: Adaptado de McBride (1994).

A predição da disponibilidade destes elementos às plantas constitui, portanto, um objetivo difícil de ser alcançado. Os metais pesados se associam à fase sólida do solo de diversas formas, formando complexos de esfera interna (adsorção específica) ou de esfera externa (adsorção não específica), o que irá determinar a força pela qual o elemento está retido e a maior ou menor reversibilidade da reação (Sparks, 1995; Camargo et al., 2001; Guilherme et al.,

2002). De acordo com Camargo et al. (2001), pelo princípio da eletroneutralidade, as cargas negativas associadas às superfícies sólidas são compensadas por quantidade equivalente de cargas positivas na forma de prótons ou de espécies catiônicas. Estes por sua vez, estão em movimentação permanente e tendem a escapar da influência das cargas negativas, que por sua vez os atraem para a superfície, o que faz com que se forme uma nuvem catiônica ao redor da partícula. Os cátions desta nuvem são retidos pela superfície exclusivamente por forças eletrostáticas não específicas (adsorção não específica) e por causa de sua movimentação e sua exposição aos outros cátions da solução, podem ser trocados por estes, daí o nome de troca iônica. Segundo Sparks (1995), o complexo é considerado de esfera externa porque existe uma molécula de água entre o grupo funcional de superfície e a molécula ou íon aderido, sendo esta complexação um processo rápido, reversível, e a adsorção por este mecanismo é influenciada pela força iônica da fase líquida circundante.

Na adsorção específica, os íons perdem a água de hidratação, parcial ou totalmente, formando complexos de esfera interna (não existe molécula de água entre o adsorvido e o grupo funcional de superfície) com a superfície de óxidos de ferro, de manganês, de alumínio, aluminossilicatos não cristalinos e mesmo com arestas quebradas de argilominerais, que apresentam um tipo similar de sítio de adsorção, ou seja, um OH^- ou uma molécula de H_2O com valência insatisfeita, ligada a um íon metálico da rede cristalina. Este tipo de ligação formada, sempre com um certo grau de ligação covalente, é normalmente mais lenta comparada a complexos de esfera externa, no geral não é reversível e a adsorção por este mecanismo é muito pouco afetada pela concentração iônica da solução envolvente (Sparks, 1995; Camargo et al., 2001). Sparks (1995) ressalta que a complexação de esfera externa ou interna pode, e normalmente ocorre, simultaneamente.

Experimentos de adsorção são realizados normalmente através da agitação de uma solução contendo um elemento a ser adsorvido, de composição (concentração) e volume conhecidos, junto com uma quantidade conhecida de adsorvente, a uma temperatura e pressão constantes e por um período de tempo de modo que um equilíbrio seja alcançado (Sparks, 1995). Uma forma de se avaliar a retenção de metais por uma fase sólida é através da obtenção de um coeficiente de partição ou de distribuição (K_d), conceito este bem definido em Sparks (1995), Boulding (1995) e CETESB (2001), que fornece uma medida da relação entre a quantidade de material que é adsorvido e a quantidade que permanece em solução depois de atingido o equilíbrio.

A determinação do K_d tem sido utilizada em diversos estudos com metais pesados. O relatório da CETESB (2001) utiliza o K_d para avaliar a retenção dos elementos químicos em solos. Pierangeli et al. (2003) utilizaram o K_d para determinar a retenção de Cd em Latossolos brasileiros e Hamon et al. (2002) para avaliar o mecanismo de retenção de metais em materiais utilizados para remediação in-situ de áreas contaminadas por metais.

2.2 Disponibilidade de metais pesados no solo

A indicação de testes rápidos e de baixo custo para determinação da disponibilidade de metais pesados é uma necessidade constante, principalmente no manejo de áreas contaminadas e na avaliação de técnicas de remediação (Kamnev & van der Lelie, 2000). Como pode ser verificado em Mattiazo et al. (2001) e Abreu et al. (2002), diversos tipos de extratores têm sido utilizados para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos, sendo este ainda o sistema de avaliação de disponibilidade de metais mais utilizado.

Basicamente existem três tipos de extratores químicos: ácidos, quelantes e salinos. Ainda existem alguns extratores que são combinados, tendo em sua

composição dois ou mais reagentes representantes das categorias anteriores. O princípio de extração com as soluções ácidas baseia-se na dissolução dos minerais de argilas, o que dificulta a definição das formas extraídas. As soluções diluídas de ácidos fortes, como o Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$), removem os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos. Os agentes quelantes combinam-se com o íon metálico em solução, formando complexos solúveis e diminuindo a sua atividade iônica na solução do solo. Conseqüentemente, os íons se desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida para restabelecer o equilíbrio das formas iônicas na solução. Os quelantes são usados com o objetivo de extrair maiores quantidades dos teores lábeis dos metais, porém sem dissolver as formas não-lábeis. Já as soluções salinas extraem preferencialmente os metais dos sítios de troca iônica do solo, além dos metais existentes em solução (Abreu et al., 2002).

Algumas limitações, no entanto, devem ser consideradas ao se utilizarem extratores químicos. Apesar do relativo sucesso do Mehlich-1 como extrator para metais pesados (Korcak & Fanning, 1978), este extrator pode, em algumas condições, superestimar os teores lábeis devido principalmente à dissolução de metais associados a carbonatos. O DTPA, por sua vez, pode ter sua capacidade quelante esgotada em solos com teores elevados de metais (Norvell, 1984; O'Connor, 1988). Os extratores salinos são bem mais fracos que os anteriores, e a principal restrição ao seu uso é a baixa capacidade de extração, dificultando a determinação dos metais por técnicas instrumentais comuns (Abreu et al., 2002), o que normalmente não constitui problema em solos com teores elevados de metais pesados. De acordo com Mattiazo et al. (2001), uma das principais críticas aos extratores químicos é que estes não simulam as reações que ocorrem próximas às raízes, principalmente na região da rizosfera, condição esta que varia muito dentre as espécies.

2.3 Remediação de solos contaminados

O problema da contaminação por metais pesados tem merecido especial atenção nas últimas décadas, pois toneladas de resíduos, no mundo todo, foram geradas contendo altas concentrações desses elementos. Devido à deposição em locais inadequados, assim como a técnicas ineficientes de manejo desses resíduos, tem-se hoje, no mundo, centenas de locais contaminados, os quais requerem técnicas adequadas para descontaminação e posterior reuso (Guilherme et al., 2002). De acordo com Alloway & Ayres (1993), apesar da pouca atenção dada à contaminação do solo, devido à demora na manifestação de seus efeitos, em comparação com a contaminação do ar e água, a sua importância não é diminuída, pois alguns poluentes, como é o caso dos metais pesados, permanecem no solo por longos períodos, podendo afetar o desenvolvimento de culturas durante muitos anos, e sua recuperação é normalmente difícil e de alto custo.

No Brasil, desde 1986, de acordo com a resolução nº 001 do CONAMA, e de forma mais contundente na Constituição Federal do Brasil editada em outubro de 1988, toda atividade que produza danos ambientais tem que arcar com as medidas de mitigação dos impactos e de recuperação ambiental.

Apesar da exigência legal, a recuperação de áreas contaminadas por metais pesados é tarefa difícil devido à complexidade do sistema e à especificidade das técnicas de remediação, além do custo elevado, em alguns casos. De acordo com Guilherme et al. (2002), o Brasil carece de levantamentos consistentes da indicação de áreas contaminadas, bem como dos principais contaminantes, o que tem provocado o crescimento do 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. Estes autores ressaltam que a seleção da técnica mais apropriada para remediação de solo, sedimentos e águas é específica para cada local e deve considerar o tipo de poluente a ser removido, assim como as características e o posterior uso do meio. Por essa razão, diversos estudos têm buscado e testado novos materiais com esta finalidade, inclusive dando origem a registros de patentes, conforme relatado na literatura (Chlopecka & Adriano, 1997; Lock & Janssen, 2003).

No Brasil, estudos dessa natureza são escassos, utilizando-se normalmente a calagem para resolver problemas relacionados ao excesso de metais pesados, o que muitas vezes não é suficiente para resolver o problema. Um exemplo de projeto é o programa de pesquisa sobre solos contaminados por metais pesados desenvolvido no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (Soares et al., 2002a). O projeto teve uma abordagem multidisciplinar, envolvendo aspectos de química e microbiologia de solos, nutrição vegetal e fitorremediação indispensáveis para o diagnóstico do problema e para viabilizar a recomposição florística de uma área contaminada por metais pesados em Três Marias-MG (Soares et al., 2002b). Os resultados gerados neste programa por meio dos estudos de química e distribuição de metais no solo (Ribeiro Filho et al., 1999; Ribeiro filho et al., 2001), uso de amenizantes (Simão, 1999) e implantação de plantas e microrganismos mais tolerantes (Dias-Júnior et al., 1998; Carneiro et al., 2001), embasam estratégias para a fitoestabilização e revegetação da área contaminada, cujas informações estão sendo utilizadas em um projeto piloto conduzido pela empresa (Accioly, 2001; Accioly et al., 2002).

A maioria das técnicas de remediação baseia-se em processos de engenharia, que além de apresentarem custos elevados, demandam muito tempo e representam uma agressão ao meio ambiente. No entanto, algumas técnicas baseadas no uso de organismos vivos podem ser economicamente viáveis e

ecologicamente aceitáveis, na medida em que visam o crescimento de vegetação na área (fitoestabilização). O objetivo principal de métodos de fitoestabilização é a redução da fração biodisponível dos metais pesados no solo de forma a favorecer o crescimento vegetal (Vangronsveld & Ruttens, 1999), o que muitas vezes apenas é conseguido através da adição de materiais com capacidade de retenção de metais ou insumos que favoreçam as condições nutricionais para a planta e o crescimento vegetal.

A utilização de amenizantes no solo tem sido uma alternativa considerada de baixo impacto para a remediação de solos contaminados por metais pesados. Quando associada ao estabelecimento de vegetação (fitoestabilização), constitui uma das técnicas mais promissoras, pois além de promover a reabilitação da área, diminui os riscos ambientais, na medida em que protege o solo da erosão hídrica e eólica e reduz a lixiviação dos contaminantes.

Os amenizantes normalmente utilizados incluem fosfatos, agentes alcalinizantes (calcário), óxidos de ferro e manganês, além de materiais desenvolvidos pela pesquisa científica para esse fim, como zeólitas sintéticas, aluminossilicatos modificados (Beringita) e “Steel Shots” (Vangronsveld & Ruttens, 1999). Segundo Mench et al. (1998), a calagem é a técnica mais antiga e mais difundida de imobilização de metais no solo. No entanto, a calagem apresenta baixa longevidade, precisando de repetidas aplicações para a manutenção do seu efeito no solo. Um fator importante a ser considerado é a estabilidade dos metais no solo após a aplicação do amenizante, evitando que mudanças no manejo ou em alguma propriedade química, como o pH, possam remobilizar os metais no sistema, o que tem incentivado a busca por materiais que retêm metais em sua superfície de forma mais estável e não apenas com base na elevação do pH (Oste et al., 2001; Hamon et al., 2002; Lombi et al., 2003).

A espécie de planta ideal para a remediação de solos contaminados por metais pesados teria de tolerar e acumular os contaminantes, além de produzir

uma boa quantidade de biomassa. Algumas das espécies de plantas mais adaptadas para fitorremediação são membros da família Brassicaceae; *Thlaspi caerulescens*, por exemplo, é uma hiperacumuladora de Zn. Apesar da sua habilidade de hiperacumular e tolerar o excesso de Zn, o uso de *T. caerulescens* é limitado devido ao seu pequeno tamanho e crescimento muito lento. Algumas espécies de mostarda (gênero *Brassica*), no entanto, têm se mostrado promissoras para uso em áreas contaminadas por metais (Ebbs & Kochian, 1997). Estudos com plantas do gênero *Brassica* como indicadoras da disponibilidade de metais pesados têm sido comuns (Chen et al., 2000; Ye et al., 2002; Cheng & Hseu, 2002). Carneiro et al. (2001) estudaram o estabelecimento de plantas herbáceas em solo contaminado com metais pesados e concluíram que uma crucífera (mostarda-*Brassica* sp.) foi pouco afetada pela contaminação do solo com metais pesados, acumulando maiores quantidades de Zn, Cd e Pb extraídos do solo. Apesar do pequeno crescimento das brássicas, estas espécies podem ser importantes em programas de recuperação de áreas degradadas, em que uma das estratégias é a introdução de vegetação com o máximo de diversidade possível, favorecendo a estabilização de plantas e a sucessão vegetal ao longo do processo de restauração (Vangronsveld & Cunningham, 1998; Accioly & Siqueira, 2000). É interessante o fato relatado por Carneiro et al. (2001) que o crescimento de mostarda favoreceu o desenvolvimento subsequente de gramíneas em co-semeadura, indicando que esta espécie apresenta potencial para ser usada como pioneira em um programa de fitoestabilização.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v. 2, p. 645-692.

ACCIOLY, A. M. A. **Amenizantes e estratégias para estabelecimento de vegetação em solos de áreas contaminadas por metais pesados**. 2001. 186 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed.) **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 299-352.

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Escavação e substituição do solo como estratégia para a revegetação de área contaminada por metais pesados. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS: ÁGUA E BIODIVERSIDADE, 5., 2002, Belo Horizonte. **Trabalhos voluntários...** Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas, 2002.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. London: Chapman & Hall, 1997. 395 p.

BOULDING, J. R. **Practical handbook of soil, vadose zone and ground water contamination: assessment, prevention and remediation**. Boca Raton: CRC Press, 1995. 948 p.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 89-124.

CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S.
Estabelecimento de plantas herbáceas em solo com contaminação de metais pesados e inoculação de fungos micorrízicos arbusculares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1443-1452, dez. 2001.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 73 p. (CETESB, Série Relatórios Ambientais).

CHEN, H. M.; ZHENG, C. R.; TU, C.; SHEN, Z. G. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, n. 1/2, p. 229-234, July 2000.

CHENG, S. F.; HSEU, Z. Y. In-situ immobilization of cadmium and lead by different amendments in two contaminated soils. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 140, n. 1/4, p. 73-84, Oct. 2002.

CHLOPECKA, A.; ADRIANO, D. C. Influence of zeolite, apatite, and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 207, n. 2/3, p. 195-206, Nov. 1997.

DIAS-JÚNIOR, H. E.; MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O.; SILVA, R. Metais pesados, densidade e atividade microbiana em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 631-640, 1998.

EBBS, S. D.; KOCHIAN, L. V. Toxicity of zinc and copper to Brassica species: implications for phytoremediation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 3, p. 776-781, May/June 1997.

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: **SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS: ÁGUA E BIODIVERSIDADE**, 5., 2002, Belo Horizonte. **Palestras....** Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas, 2002. p. 30-55.

HAMON, R. E.; MCLAUGHLIN, M. J.; COZENS, G. Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments.

Environmental Science & Technology, Washington, v. 36, n. 18, p. 3991-3996, Sept. 2002.

KAMNEV, A. A.; VAN DER LELIE, D. Chemical and biological parameters as tools to evaluate and improve heavy metal phytoremediation. **Bioscience Reports**, New York, v. 20, n. 4, p. 239-258, Aug. 2000.

KORCAK, R. F.; FANNING, D. S. Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 7, n. 4, p. 506-512, 1978.

LOCK, K.; JANSSEN, C. R. Effect of new soil metal immobilizing agents on metal toxicity to terrestrial invertebrates. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 121, p. 123-127, 2003.

LOMBI, E.; HAMON, R. E.; MCGRATH, S. P.; MCLAUGHLIN, M. J. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 37, n. 5, p. 979-984, 2003.

MATTIAZO, M. E.; BERTON, R. S.; CRUZ, M. C. P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 213-234.

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

MENCH, M.; VANGRONSVELD, J.; LEPP, N. W.; EDWARDS, R. Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S. D. (Ed.). **Metal-contaminated soils: in situ inactivation and phytoremediation**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 151-181.

NORVELL, 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. 1285-1292, 1984.

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

OSTE, L. A.; DOLFING, J.; MA, W. C.; LEXMOND, T. M. Effect of beringite on cadmium and zinc uptake by plants and earthworms: more than a liming effect? **Environmental Toxicology and Chemistry**, Pensacola, v. 20, n. 6, p. 1339-1345, June 2001.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURTI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. 2003. (Aprovado para Publicação).

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 313 p.

RIBEIRO FILHO, M. R. **Metais pesados em solos de área de rejeitos da industrialização do zinco**. 1997. 45 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

RIBEIRO FILHO, M. R.; CURTI, N.; SIQUEIRA, J. O.; MOTTA, P. E. F. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 453-464, abr./jun. 1999.

RIBEIRO FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURTI, N.; SIMÃO, J. B. P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 495-507, abr./jun. 2001.

SIMÃO, J. B. P. **Mitigação da fitotoxidez de metais pesados no solo, através do uso de materiais orgânicos e inorgânicos**. 1999. 135p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

SOARES, C. R. F. S.; ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Diagnóstico e reabilitação de área degradada pela contaminação por metais pesados. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS: ÁGUA E BIODIVERSIDADE, 5., 2002, Belo

Horizonte. **Palestras...** Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas, 2002a. p. 56-82.

SOARES, C. R. F. S.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S.; CURI, N.; ACCIOLY, A. M. A. Diagnóstico e reabilitação de solo contaminado por metais pesados: um estudo de caso. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS: ÁGUA E BIODIVERSIDADE, 5., 2002, Belo Horizonte. **Trabalhos voluntários...** Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas, 2002b. p. 224-226.

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

VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S. D. Introduction to the concepts. In: VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S. D. (Ed.). **Metal-contaminated soils: in situ inactivation and phytoremediation**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 1-15.

VANGRONSVELD, J.; RUTTENS, A. In-situ reclamation techniques for heavy metal contaminated soils. In: SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S.; LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; FURTINI NETO, A. E.; FAQUIN, V.; CARVALHO, J. G. (Ed.). **Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas**. Lavras: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, 1999. p. 389-404.

YE, Z. H.; SHU, W. S.; ZHANG, Z. Q.; LAN, C. Y.; WONG, M. H. Evaluation of major constraints to revegetation of lead/zinc mine tailings using bioassay techniques. **Chemosphere**, Oxford, v. 47, n. 10, p. 1103-1111, June 2002.

CAPÍTULO 2

IMOBILIZAÇÃO E SOLUBILIDADE DE METAIS PESADOS POR MATERIAIS INORGÂNICOS ADICIONADOS EM SOLO CONTAMINADO

RESUMO

RIBEIRO FILHO, Mateus Rosas. **Imobilização e solubilidade de metais pesados por materiais inorgânicos adicionados em solo contaminado**. 2003. Cap. 2, 40 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

Assim como em outros países, a legislação brasileira exige que áreas contaminadas sejam remediadas, de forma a se minimizarem os impactos ambientais. Algumas técnicas de remediação baseadas no uso de organismos vivos mostram-se promissoras na medida em que visam o crescimento de vegetação na área (fitoestabilização), o que muitas vezes apenas é conseguido através da adição de materiais com capacidade de retenção de metais em sua superfície, ou que precipitem metais no solo, diminuindo sua solubilidade e disponibilidade aos sistemas biológicos. Neste estudo foram testados seis materiais, avaliando-se sua capacidade de imobilizar metais e de promover o crescimento vegetal. Os materiais empregados foram: lama de mineração, Latossolo Vermelho perférrico (LVj), "Steel Shots", Beringita, Siliférril e superfosfato triplo. Este estudo constou de duas etapas. Primeiramente foi avaliado o potencial de retenção de metais na superfície dos materiais adsorventes (lama, LVj, "Steel Shots" e Beringita), através da determinação de um coeficiente de partição (Kd). Em seguida, um solo contaminado foi incubado com estes materiais para avaliar o efeito da aplicação destes na solubilidade dos metais no solo, determinada através de extrações simples com os extratores Mehlich-1, DTPA e BaCl_2 0,1 mol L⁻¹. De acordo com os ensaios de Kd, o

¹ Comitê orientador: Nilton Curi – UFLA e José Oswaldo Siqueira – UFLA (orientadores), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Ruy Carvalho – UFLA, Luiz Arnaldo Fernandes – NCA-UFMG.

“Steel Shots” e a Beringita apresentaram capacidade de adsorção de Zn, Cd, Cu e Pb muito maior que a lama e o LVj. A lama e o LVj, por sua vez, apresentaram maior capacidade de adsorção de Cu e Pb e baixa adsorção de Cd. Com relação à solubilidade dos metais no solo, todos os materiais, com exceção do superfosfato, apresentaram um efeito positivo, o que ficou evidenciado pela redução da fração extraída pelo extrator $BaCl_2$. O superfosfato triplo aumentou a solubilidade de Zn e Cu no solo. O “Steel Shots” foi sem dúvida o material que apresentou os melhores efeitos neste estudo, pois reduziu em grandes proporções o teor de praticamente todos os metais estudados, independentemente do extrator utilizado. O “Steel Shots”, a Beringita e o Silifétil se destacaram por reduzir em mais de 65% o teor de Zn extraído por $BaCl_2$, elemento que se apresenta em maior teor no solo contaminado utilizado.

ABSTRACT

RIBEIRO FILHO, Mateus Rosas. **Immobilization and solubility of heavy metals by inorganic materials added to a contaminated soil.** 2003. Cap.2, 40 p. Thesis (Doctorate in Soils and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras-MG.¹

As well as in other countries, the Brazilian legislation requires that contaminated areas need to be remediated, in order to minimize the environmental impacts. Some remediation techniques, based upon the use of live organisms, are promising in the sense that they aim the growth of vegetation in the area (phytostabilization). This technique requires the addition of materials with metal retention capacity in their surfaces, or that precipitate metals in the soil, decreasing their solubility and availability to biological systems. Six materials were tested in this study, and their capacity to immobilize metals and to improve vegetation growth was evaluated. The tested materials were: mining sludge, perferic Red Latosol (LVj), Steel Shots, Beringite, Silifertil and triple superphosphate. This study included two stages. First, the potential of metals retention on the surface of the adsorbing materials (sludge, LVj, Steel Shots and Beringite) was evaluated, through the determination of the partition coefficient (Kd). After that a contaminated soil was incubated with the amendments in order to evaluate the effect of these materials upon the metals solubility in the soil, determined through simple extractions with Mehlich-1, DTPA and $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ BaCl}_2$. According to the Kd assays, Steel Shots and Beringite presented high capability of Zn, Cd, Cu and Pb adsorption, being this capability much higher than the sludge and LVj. The sludge and the LVj, on the other hand, presented higher capacity of Cu and Pb adsorption, and low Cd adsorption. In relation to the metals solubility in the soil, all materials, with exception of superphosphate, reduced the fraction extracted by BaCl_2 . The triple superphosphate increased the Zn and Cu solubility in the soil. The Steel Shots was the material that showed the best effects in this study, reducing in large proportions the amount of practically all the metals present in the contaminated soil, independently of the utilized extractant. The Steel Shots, the Beringite and the Silifertil reduced in more than 65% the Zn extracted by BaCl_2 , the metal with the highest concentration in the contaminated soil.

¹ Guidance Committee: Nilton Curi – UFLA and José Oswaldo Siqueira – UFLA (Major Professors), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Ruy Carvalho – UFLA, Luiz Arnaldo Fernandes – NCA-UFMG.

1 INTRODUÇÃO

Assim como em outros países, a legislação brasileira exige que áreas contaminadas sejam remediadas, de forma a se minimizarem os impactos ambientais. A maioria das técnicas de remediação de solos contaminados baseia-se em processos de engenharia, que além de apresentarem custos elevados, demandam muito tempo e representam uma agressão ao meio ambiente. No entanto, algumas técnicas baseadas no uso de organismos vivos podem ser economicamente viáveis e ecologicamente aceitáveis, na medida em que visam o crescimento de vegetação na área (fitoestabilização). O objetivo principal de métodos de fitoestabilização é a redução da fração biodisponível dos metais pesados no solo, de forma a favorecer o crescimento vegetal (Vangronsveld & Ruttens, 1999), o que muitas vezes é conseguido apenas por meio da adição de materiais com capacidade de imobilizar metais no solo.

A definição da técnica de remediação mais apropriada para determinada área é um processo complexo e específico a cada situação, devendo ser considerados vários aspectos (Guilherme et al., 2002). De acordo com Accioly & Siqueira (2000), as técnicas são geralmente muito específicas, começando pelo nível de contaminação e natureza do contaminante (orgânico ou inorgânico). Ainda segundo estes autores, muitos solos contaminados com orgânicos podem ser descontaminados por métodos que destroem esses compostos no local, ao contrário dos metais pesados, que não podem ser degradados, acumulando-se no solo e, portanto, muitas das opções de baixo custo disponíveis para a remediação de contaminantes orgânicos não são disponíveis para solos contaminados por metais. Segundo Vangronsveld & Cunningham (1998), o uso de materiais imobilizadores de metais em técnicas de fitorremediação é bastante promissor.

Vários mecanismos e aproximações são utilizados para avaliar a efetividade de um determinado tratamento em amenizar o efeito de metais pesados no solo. Mudanças nas propriedades do solo, a quantidade do elemento sorvido pelo material ou a concentração do elemento em frações extraíveis são alguns dos parâmetros utilizados para este fim, devendo tais materiais ser exaustivamente testados em laboratório para dar sustentação aos seus efeitos em futuros ensaios de campo (Vangronsveld & Cunningham, 1998; Vangronsveld & Ruttens, 1999). De Boodt (1991) e García-Sánchez et al. (1999), estudando a retenção de metais por diferentes materiais em laboratório, mostraram a importância em se entender e quantificar os mecanismos de sorção na avaliação de materiais a serem utilizados na remediação de solo contaminado.

Os metais pesados se associam à fase sólida do solo de diversas formas, formando complexos de esfera interna (adsorção específica) ou de esfera externa (adsorção não específica), o que irá determinar a força pela qual o elemento está retido e a maior ou menor reversibilidade da reação (Sparks, 1995; Camargo et al., 2001, Guilherme et al., 2002). De acordo com Hamon et al. (2002), é necessário que se procure determinar o potencial com que o elemento tóxico está retido no solo e que se busquem materiais que retenham metais na sua superfície e não apenas diminuam a disponibilidade destes pela elevação do pH, aumentando a longevidade do processo de remediação. Uma forma de se avaliar a retenção de metais por uma fase sólida é através da obtenção de um coeficiente de partição ou de distribuição (K_d), conceito este bem definido em Sparks (1995), Boulding (1995) e CETESB (2001).

A determinação do K_d tem sido utilizada em diversos estudos com metais pesados. O relatório da CETESB (2001) utiliza o K_d para avaliar a retenção dos elementos químicos em solos. Pierangeli et al. (2003) utilizaram o K_d para determinar a retenção de Cd em Latossolos brasileiros e Hamon et al.

(2002) para avaliar o mecanismo de retenção de metais de materiais utilizados para remediação in-situ de áreas contaminadas por metais.

A indicação de testes rápidos e de baixo custo para determinação da disponibilidade de metais pesados é uma necessidade constante, principalmente no manejo de áreas contaminadas e na avaliação de técnicas de remediação (Kamnev & van der Lelie, 2000). Como pode ser verificado em Mattiazo et al. (2001) e Abreu et al. (2002), diversos tipos de extratores têm sido utilizados para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos, sendo este ainda o sistema de avaliação de disponibilidade de metais mais utilizado. Diversos estudos, como o de Korcak & Fanning (1978), Sappin-Didier et al. (1997), Boisson et al. (1999), Conder et al. (2001), Basta et al. (2001), Ribeiro Filho et al. (2001) e Geebelen et al. (2002) têm utilizado e avaliado métodos de extrações simples em estudos com solos que apresentam elevados teores de metais pesados. De acordo com Boisson et al. (1999), para se obter sucesso na seleção de amenizantes para áreas contaminadas, é preciso primeiramente que se busquem informações a respeito da mobilidade dos elementos no sistema, de forma a prever o efeito dos aditivos na lixiviação desses elementos para camadas subsuperficiais do solo ou águas subterrâneas.

No presente estudo foi avaliada a capacidade de retenção de Zn, Cd, Cu e Pb por diversos materiais inorgânicos e os efeitos da aplicação destes na solubilidade de metais pesados no solo, determinada por diferentes extratores. Inferências são feitas sobre o comportamento químico dos elementos no sistema, oferecendo subsídios para a avaliação destes materiais como amenizantes da toxidez de metais pesados no solo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo constou de duas partes distintas. Na primeira avaliou-se a capacidade de retenção de metais em materiais adsorventes, por meio da determinação do Kd, enquanto na segunda parte avaliaram-se os efeitos de adição de quantidades crescentes dos materiais nos teores de metais em solo contaminado, obtidos por diferentes extratores. Foram avaliados seis materiais inorgânicos: lama de mineração, Latossolo Vermelho perférico, “Steel Shots”, Beringita, Silifétil e superfosfato triplo.

A lama de mineração é um resíduo da extração de ferro da empresa Samarco Mineração, Mariana-MG, um material basicamente composto por óxidos de ferro, apresentando 75 dag kg^{-1} de Fe_2O_3 pela metodologia do ataque sulfúrico (Tabela 1). Foi obtido de barragem de rejeitos e consiste no resíduo denominado na empresa de “lama de sílica baixa”.

O Latossolo Vermelho perférico – LVj tem como uma das principais características apresentar $58,9 \text{ dag kg}^{-1}$ de Fe_2O_3 em sua composição (Tabela 1), é um tipo de solo que não é adequado para a prática agrícola e o uso desta área se restringe basicamente a atividades de mineração. O LVj utilizado neste estudo foi coletado de um perfil localizado na estrada Belo Horizonte-Rio de Janeiro (BR-040), Município de Nova Lima-MG, entre 80-150 cm de profundidade (horizonte Bw). O material coletado foi seco ao ar e peneirado a 2mm para então ser utilizado no ensaio. Algumas características físicas e químicas deste material encontram-se na Tabela 1.

O “Steel Shots” é um material composto basicamente por óxidos de ferro, oriundo da Bélgica. Consiste do resíduo deixado por polimentos fortes com limalhas finas de aço. De acordo com Mench et al. (1998), o “Steel Shots” é composto por 97% de ferro, com pequenas quantidades de impurezas (Mn, Si, C e Cr) e alguns elementos traços (Cd, Zn e Ni). É um material que se degrada

rapidamente no solo, oxidando e dando origem a diversos óxidos de ferro (maghemita, magnetita e lepidocrocita) e óxidos de manganês. Em contato com água, a oxidação se torna visível em apenas 15 minutos.

TABELA 1. Propriedades químicas e físicas do Latossolo Vermelho perférrico (LVj) e da lama de mineração.

Determinação	Unidade	Lama	LVj
pH em água (1:2,5)	---	8,0	6,1
P (Mehlich-1) ⁽¹⁾	mg dm ⁻³	13,3	2,0
K (Mehlich-1) ⁽¹⁾	mg dm ⁻³	7,7	2,0
Ca (KCl 1 mol L ⁻¹) ⁽¹⁾	cmol _c dm ⁻³	2,0	0,3
Mg (KCl 1 mol L ⁻¹) ⁽¹⁾	cmol _c dm ⁻³	0,5	0,1
Al (KCl 1 mol L ⁻¹) ⁽¹⁾	cmol _c dm ⁻³	0,0	0,0
Acidez potencial (H+Al) ⁽¹⁾	cmol _c dm ⁻³	0,6	1,7
Soma de bases	cmol _c dm ⁻³	2,5	0,4
CTC efetiva	cmol _c dm ⁻³	2,5	0,4
CTC a pH 7,0	cmol _c dm ⁻³	3,1	2,1
Saturação por Al	%	0,0	0,0
Saturação por bases	%	80,8	18,0
Matéria orgânica ⁽¹⁾	dag kg ⁻¹	0,7	1,8
S-Sulfato ⁽¹⁾	mg dm ⁻³	23,2	81,0
Boro (Água Quente) ⁽²⁾	mg dm ⁻³	0,4	0,3
Zinco (DTPA) ⁽³⁾	mg dm ⁻³	0,4	0,6
Cobre (DTPA) ⁽³⁾	mg dm ⁻³	0,2	0,3
Manganês (DTPA) ⁽³⁾	mg dm ⁻³	1,3	0,1
Ferro (DTPA) ⁽³⁾	mg dm ⁻³	19,7	59,3
Sódio (KCl 1 mol L ⁻¹) ⁽¹⁾	mg dm ⁻³	52,8	1,2
SiO ₂ (Ataque Sulfúrico) ⁽¹⁾	dag kg ⁻¹	3,8	1,0
Al ₂ O ₃ (Ataque Sulfúrico) ⁽¹⁾	dag kg ⁻¹	5,1	17,1
Fe ₂ O ₃ (Ataque Sulfúrico) ⁽¹⁾	dag kg ⁻¹	74,7	58,9
Superfície específica ⁽¹⁾	m ² g ⁻¹	32,2	76,8

⁽¹⁾ Conforme EMBRAPA (1997). ⁽²⁾ Conforme Johnson & Ulrich (1969).

⁽³⁾ Conforme Lindsay & Norvell (1978).

A Beringita é um material mineral obtido pelo aquecimento de resíduos da mineração de carvão na Bélgica (aluminossilicato modificado), e que apresenta um alto potencial de retenção de metais em sua estrutura, retenção esta na sua maioria irreversível (De Boodt, 1991). A Beringita é obtida através do aquecimento de minerais a temperaturas elevadas (800°C), o que provoca a formação de minerais de pior grau de cristalinidade, que depois são selecionados através de ventilação para obtenção apenas das partículas mais finas, obtendo-se um material de mineralogia bastante favorável à adsorção constituído de quartzo, illita, um novo mineral chamado ettringita (resultante do aquecimento), calcita, magnetita, hematita e materiais pouco cristalinos. Este material provoca uma forte reação alcalina, com elevado poder tampão, apresenta superfície específica de 20 m² g⁻¹ e CTC não muito elevada (16-22 cmol_c kg⁻¹), sendo que quimicamente 82% do mineral é constituído por SiO₂ e Al₂O₃, apresenta 406 mg kg⁻¹ de Ca e 593 mg kg⁻¹ de SO₄²⁻ solúvel em água. Os metais Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Pb e Cr estão presentes em pequenas quantidades e apresentam baixa solubilidade (De Boodt, 1991).

O “Steel Shots” e a Beringita são materiais cujos efeitos na remediação de solos contaminados já são largamente estudados na Europa, não havendo, no entanto, pelo conhecimento do autor deste trabalho, nenhum teste com os mesmos em condições brasileiras. Estes dois materiais foram fornecidos por J. Vangronsveld (Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek, Belgium).

O Silifétil é um material obtido do processamento da escória de siderurgia da V & M do Brasil (antiga Mannesmann), produzido pela Silifétil Ambiental, que tem sido utilizado como fonte de silício e micronutrientes na agricultura. Segundo dados do fabricante, é um material constituído principalmente por silicato de cálcio, contendo 420 g kg⁻¹ de Si, 400 g kg⁻¹ de Ca e 90 g kg⁻¹ de Mg. Apresenta ainda em menores quantidades Mn (29 g kg⁻¹), Fe

(16 g kg⁻¹), P (10 g kg⁻¹), K (9 g kg⁻¹), S (9 g kg⁻¹), Zn (700 mg kg⁻¹), Cu (300 mg kg⁻¹), B (150 mg kg⁻¹), Mo (100 mg kg⁻¹) e Co (70 mg kg⁻¹).

O superfosfato triplo é o produto comercial tradicionalmente utilizado como fertilizante. Este material, assim como o Silifétil, pode imobilizar metais através da formação de compostos químicos pouco solúveis no solo.

Observa-se, portanto, que dentre os amenizantes estudados a lama de mineração, o LVj, o “Steel Shots” e a Beringita apresentam como principal mecanismo de ação a retenção de metais pesados em sua superfície (materiais adsorventes), ao contrário do Silifétil e do superfosfato, nos quais não se espera a predominância de fenômenos de superfície, mas sim um efeito resultante da interação entre compostos químicos no solo. Para os materiais adsorventes foi utilizado o princípio de determinação do Kd para inferir sobre o potencial de imobilização de metais dos mesmos. O coeficiente de partição (Kd) é a relação entre a quantidade do elemento que é sorvido por uma fase sólida e a quantidade que permanece em solução, após ser atingido um equilíbrio, ou seja, após o material ter permanecido um determinado tempo em contato com uma solução contendo o elemento em estudo. O Kd, portanto, pode ser representado pela seguinte fórmula:

$$Kd (L \text{ kg}^{-1}) = C_m/C_s, \text{ onde}$$

C_m = Concentração do elemento retido no material (mg kg⁻¹)

C_s = Concentração do elemento na solução de equilíbrio (mg L⁻¹).

Para a determinação do Kd neste estudo foram pesados 0,3 g do material adsorvente (lama, LVj, “Steel Shots” ou Beringita) em tubos (polietileno) de 50 mL e em seguida adicionados 30 mL de uma solução contendo 1 mmol L⁻¹ do metal a ser analisado (adição de 100 mmol kg⁻¹). O tubo então foi fechado e incubado por 72 horas, alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de

repouso, quando então os tubos foram centrifugados e a solução sobrenadante retirada para análise. Foram utilizadas soluções de Zn, Cd, Cu e Pb, todas obtidas através de reagentes dos elementos na forma de nitrato. O $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ foi utilizado como diluente no preparo das soluções metálicas para padronizar a força iônica, sendo que se utilizaram concentrações de 5 mmol L^{-1} ou 15 mmol L^{-1} para alterar a força iônica e permitir inferências sobre a força de retenção do elemento em estudo. Foram também realizados ensaios utilizando-se uma mistura de todos os elementos (Zn, Cd, Cu e Pb), a uma concentração de 1 mmol L^{-1} de cada metal, também se alterando a força iônica através da solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, a 5 ou 15 mmol L^{-1} , para se ter idéia da competitividade dos diferentes metais em relação aos sítios de adsorção dos materiais utilizados. Nos ensaios de K_d não foi feito ajuste de pH.

Foram realizadas, portanto, 4 determinações de K_d para cada elemento e cada material estudado, totalizando 64 determinações, todas oriundas de ensaios realizados em 3 repetições. Para melhor compreensão, os ensaios de K_d podem ser divididos em 10 baterias, cada uma com 12 tubos (3 repetições para cada material), totalizando 120 tubos e 64 determinações (médias das 3 repetições), incluindo todos os materiais estudados (Tabela 2). As concentrações dos metais na solução de equilíbrio foram obtidas em espectrofotômetro de absorção atômica convencional com chama ar/acetileno.

Para se avaliar o efeito dos materiais em solo, foi coletado um solo contaminado (solo Antropogênico) em área de rejeitos de uma unidade de extração e industrialização de zinco da Companhia Mineira de Metais-CMM, localizada no Município de Três Marias-MG, em local que se apresenta sem vegetação em estágio avançado de degradação ambiental em razão da presença de Zn ($285,8 \text{ mmol kg}^{-1}$), Cd ($1,4 \text{ mmol kg}^{-1}$), Cu (28 mmol kg^{-1}) e Pb ($2,7 \text{ mmol kg}^{-1}$) em concentrações elevadas (Ribeiro Filho et al., 1999). Este solo foi utilizado para incubação com os materiais visando avaliar o efeito destes na

solubilidade dos metais pesados. A caracterização deste solo, seguindo as mesmas metodologias descritas anteriormente na Tabela 1, encontra-se na Tabela 3.

TABELA 2. Esquema utilizado para determinação do coeficiente de distribuição (Kd).

Ensaio	Número de Tubos	Elemento(s) Determinado(s) ⁽¹⁾
Zn em Ca(NO ₃) ₂ a 5 mmol L ⁻¹	12	Zn (4) ⁽³⁾
Zn em Ca(NO ₃) ₂ a 15 mmol L ⁻¹	12	Zn (4)
Cd em Ca(NO ₃) ₂ a 5 mmol L ⁻¹	12	Cd (4)
Cd em Ca(NO ₃) ₂ a 15 mmol L ⁻¹	12	Cd (4)
Cu em Ca(NO ₃) ₂ a 5 mmol L ⁻¹	12	Cu (4)
Cu em Ca(NO ₃) ₂ a 15 mmol L ⁻¹	12	Cu (4)
Pb em Ca(NO ₃) ₂ a 5 mmol L ⁻¹	12	Pb (4)
Pb em Ca(NO ₃) ₂ a 15 mmol L ⁻¹	12	Pb (4)
ME ⁽²⁾ em Ca(NO ₃) ₂ a 5 mmol L ⁻¹	12	Zn, Cd, Cu e Pb (16)
ME em Ca(NO ₃) ₂ a 15 mmol L ⁻¹	12	Zn, Cd, Cu e Pb (16)
Total de tubos/determinações	120	64

⁽¹⁾ Determinação analítica do elemento na solução de equilíbrio.

⁽²⁾ Mistura dos elementos Zn, Cd, Cu e Pb em solução.

⁽³⁾ Número de determinações (médias) obtidas.

TABELA 3. Atributos químicos e físicos do solo contaminado com metais pesados.

pH	MO ¹	P	K	Ca	Mg	H+Al	Al	V ²	Areia	Silte	Argila
	dag kg ⁻¹	mg dm ⁻³	cmol _c /dm ³			%g/kg.....		
6,0	2,3	46	41	2,6	0,4	2,1	0,1	60	430	350	220

¹MO=matéria orgânica; ²V=saturação por bases.

Devido ao grande potencial de fitotoxicidade deste solo contaminado, com o objetivo de permitir futuros ensaios com plantas, todo o solo utilizado neste estudo foi tratado com calcário antes da aplicação dos amenizantes. O solo foi

então incubado com calcário por um período de 60 dias, utilizando-se um calcário dolomítico com PRNT 100%, 14% de MgO e 35% de CaO, a uma dose de 5 g kg⁻¹ (10 t ha⁻¹) de solo. A dose de calcário foi definida com base nos estudos de Simão (1999) e Accioly (2001) com este mesmo solo e também motivada pelos resultados positivos obtidos por estes autores.

Após a incubação com calcário, foram aplicados os tratamentos com os amenizantes em suas respectivas doses. As doses de lama (0; 10; 20; 40; 80 g kg⁻¹), LVj (0; 10; 20; 40; 80 g kg⁻¹), Silifétil (0; 2,5; 10; 25; 50 g kg⁻¹) e superfosfato triplo (0; 5; 10; 20; 50 g kg⁻¹) foram definidas com base em ensaios preliminares. Estes ensaios consistiram da incubação do solo em copos de 300 mL, por um período de 60 dias, e posterior avaliação do teor de metais através de extrações simples. As doses de “Steel Shots” (0; 10; 15; 30; 55 g kg⁻¹) e de Beringita (0; 10; 20; 30; 55 g kg⁻¹) foram obtidas com base em estudos realizados em solos contaminados na Europa (Mench et al., 1998). O solo corrigido com calcário foi então incubado com os amenizantes por um período de 60 dias. A incubação do solo, tanto com o calcário quanto após a aplicação dos amenizantes, foi realizada em vasos de polietileno com capacidade para 1,5 dm³, com a umidade mantida em 60% do volume total de poros (VTP). Durante cada incubação, o conteúdo de cada vaso foi retirado por duas vezes, novamente homogeneizado e recolocado no vaso para facilitar a aeração e evitar umedecimento desigual do substrato. O experimento foi constituído, portanto, de uma fatorial 6 x 5 (6 tratamentos e 5 doses), com 5 repetições, totalizando 150 vasos, que foram mantidos em casa-de-vegetação em delineamento inteiramente casualizado.

Após o período de incubação, amostras do solo foram retiradas de cada vaso, secas ao ar e peneiradas a 2 mm para então serem submetidas a análises. Foram determinados o pH em água (1:2,5) e a disponibilidade de Zn, Cd, Cu e Pb através de extrações simples com Mehlich-1 (Mehlich, 1953), na relação

solo:extrator 1:10; DTPA, utilizando a relação solo:extrator 1:2, como proposto originalmente por Lindsay & Norvell (1978); e BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, na relação solo:extrator 1:10, como proposto para extrair a forma trocável do solo por Mann & Ritchie (1993). Os metais pesados foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica e os dados submetidos à análise de variância e regressão. As equações de regressão foram ajustadas pelo programa Sigmaplot 8.0 (versão 2002), considerando-se a significância, o coeficiente de determinação (R^2) e o comportamento dos pontos na escolha das equações.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Imobilização dos metais avaliada pelo Kd

Os resultados obtidos na determinação do Kd para os materiais adsorventes indicaram uma superioridade do “Steel Shots” e da Beringita em relação à lama e ao LVj. Esses dois materiais (“Steel Shots” e Beringita) apresentaram valores elevados de Kd, o que indica uma elevada capacidade de imobilizar os metais estudados. Estes materiais praticamente retiraram todo o metal da solução de equilíbrio, deixando apenas concentrações mínimas ($<1 \text{ mg L}^{-1}$) impossíveis de serem determinadas com precisão por espectrofotometria de absorção atômica convencional com chama ar/acetileno. Pode-se dizer, portanto, que tais materiais apresentaram resultados de Kd que tendem para o infinito, e portanto, foram infinitamente superiores aos resultados de Kd obtidos para a lama e o LVj (Figura 1), impossibilitando e tornando desnecessária sua comparação com estes últimos, razão pela qual o “Steel Shots” e a Beringita não constam da Figura 1.

Para uma melhor visualização do potencial de adsorção do “Steel Shots” e da Beringita, observa-se na Tabela 4, na situação de ensaio em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 5

mmol L⁻¹, que estes dois materiais adsorveram 100% dos metais adicionados à solução original para obtenção do Kd. É importante ressaltar que esta condição foi a que proporcionou maiores valores de adsorção para a lama e o LVj, que não chegaram a retirar da solução mais de 50% para nenhum dos elementos estudados.

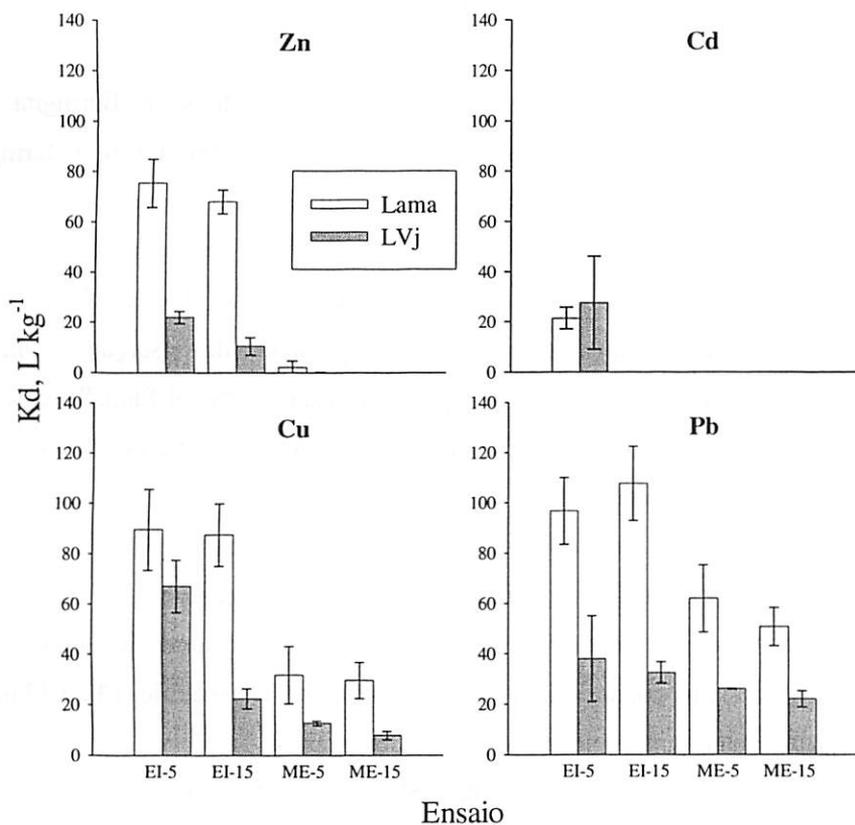


FIGURA 1. Coeficiente de distribuição (Kd) para a lama e o LVj em relação aos elementos estudados. As barras nas colunas indicam o desvio padrão dos dados. EI-5 e EI-15=elemento isolado em Ca(NO₃)₂ a 5 e 15 mmol L⁻¹, respectivamente. ME-5 e ME-15=mistura dos elementos em Ca(NO₃)₂ a 5 e 15 mmol L⁻¹, respectivamente.

TABELA 4. Porcentagem ⁽¹⁾ de metal retirado da solução inicial pelos materiais, no ensaio de Kd com Ca(NO₃)₂ a 5 mmol L⁻¹.

Material	Zn	Cd	Cu	Pb
%			
Steel Shots	100	100	100	100
Beringita	100	100	100	100
Lama	43	18	47	49
LVj	18	21	40	27

⁽¹⁾ Foram considerados como 100% adsorvidos os elementos que não atingiram níveis detectáveis pela absorção atômica na solução de equilíbrio.

Os elevados valores de Kd para o “Steel Shots” e Beringita são justificáveis pela natureza destes materiais. De Boodt (1991) testou a Beringita como filtro para águas contaminadas, obtendo alto índice de retenção de metais. O “Steel Shots”, por sua vez, é um material de reação muito rápida, oxidando em poucos minutos quando em contato com a água, e assim originando óxidos de ferro e manganês que apresentam alta capacidade de adsorção de metais (Mench et al., 1998), sendo que a rapidez com que o “Steel Shots” oxida em contato com a água foi bastante visível ao longo dos ensaios de Kd. Em comparação com a lama e o LVj pode-se inferir que a alta reatividade do “Steel Shots” e a constituição mineralógica da Beringita foram os fatores determinantes para o maior potencial de imobilização de metais destes materiais, considerando que a lama apresenta um percentual de óxido de ferro bastante elevado (75 dag kg⁻¹) e tanto a lama quanto o LVj apresentam superfície específica (32 e 77 m² g⁻¹, respectivamente) mais elevada que a da Beringita.

A rapidez de oxidação do “Steel Shots” constatada durante os ensaios de determinação do Kd parece relacionar-se com a predominância de Fe com estado de oxidação +2 na composição do material. De acordo com Mahan (1977), o Fe⁺² pode ser rapidamente oxidado em solução aquosa, pelo ar, a Fe⁺³. A presença de maghemita, magnetita e lepidocrocita como produtos da

oxidação, referidas por Mench et al. (1998), óxidos em que prevalece o Fe^{+3} , confirmam essa observação.

Verifica-se que a lama apresentou maiores valores de K_d que o LVj (Figura 1), portanto, uma maior retenção de metais em sua superfície. Para Zn, quando considerado isoladamente em solução, a lama apresentou valores de 75,34 e 67,94 L kg^{-1} , na concentração mais baixa (5 mmol L^{-1}) e mais alta (15 mmol L^{-1}) de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ utilizada, respectivamente. Estes valores são semelhantes quando se observa o desvio padrão dos dados e indicam que este material não sofreu efeito da força iônica da solução, sugerindo, de acordo com Sparks (1995), que a adsorção de metais na superfície ocorre preferencialmente por adsorção específica. Comportamento semelhante para a lama foi observado com relação aos elementos Cu e Pb, não havendo efeito da força iônica na retenção destes elementos. Para o elemento Cd, no entanto, observou-se um valor zero de K_d quando se aumentou a força iônica, indicando que nesta condição não houve nenhuma retenção de Cd na superfície da lama, permanecendo a concentração original da solução de equilíbrio após o período de agitação, indicando ser este elemento retido apenas por forças eletrostáticas pelo material adsorvente.

Analisando-se as determinações da lama quando se aplicou a mistura dos elementos em solução, verificou-se que Zn e Cd não foram adsorvidos, sendo todos os sítios de adsorção preenchidos por Cu e Pb, que apresentaram valores de K_d de 31,67 e 61,87 L kg^{-1} , respectivamente, no ensaio com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L^{-1} , e 29,56 e 50,64 L kg^{-1} no ensaio com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 15 mmol L^{-1} . É interessante observar que quando se aplicou a mistura dos elementos, os valores de K_d para cada elemento foram bem mais baixos, isto porque estes valores foram obtidos de uma única solução de equilíbrio contendo os quatro elementos, que competiram neste caso pelos mesmos sítios de adsorção. No caso da lama, onde não houve efeito da força iônica, pode-se observar que a soma das médias do K_d (considerando as 2 condições de força iônica, ME-5 + ME-15) de Cu e Pb

resulta num valor de $86,88 \text{ L kg}^{-1}$, valor este semelhante ao valor médio do Kd quando foram aplicados os elementos individualmente (EI-5 e EI-15), retirando-se os valores referentes ao Cd, que apresentou um comportamento diferente, que resulta num valor de $87,42 \text{ L kg}^{-1}$. A lama apresentou, portanto, um comportamento que indica uma predominância de adsorção específica e uma maior capacidade de adsorção, dentre os elementos estudados, de Cu e Pb, além de uma preferência por estes dois elementos.

O LVj mostrou valores de Kd inferiores aos da lama, apenas apresentando resultados semelhantes para o Cu e Cd, quando aplicados isoladamente, na condição de força iônica mais baixa (Figura 1). Para o Cd o LVj apresentou uma média de $27,59 \text{ L kg}^{-1}$, e seguindo o mesmo comportamento da lama, um valor zero quando se aumentou a força iônica da solução, indicando um comportamento semelhante deste elemento em relação aos dois materiais em questão. Com relação ao Cu, o LVj apresentou um Kd de $67,08 \text{ L kg}^{-1}$ quando aplicado isoladamente, que foi reduzido para $22,35 \text{ L kg}^{-1}$ quando a força iônica foi aumentada, dando um indicativo de que mais de 50% do elemento estava fracamente adsorvido à superfície do material, retido por forças eletrostáticas ou complexos de esfera externa. Para o Zn também verificou-se um efeito da força iônica quando o elemento foi aplicado isoladamente, havendo uma redução semelhante do Kd, em mais de 50%, de $21,90$ para $10,48 \text{ L kg}^{-1}$. Para o Pb, no entanto, não ocorreu nenhuma redução do Kd com a elevação da força iônica. Quando se aplicou a mistura dos elementos ao LVj verificou-se o mesmo comportamento da lama, com valores nulos do Kd para Zn e Cd, e apresentando valores de $12,61$ e $7,82 \text{ L kg}^{-1}$ para o Cu nas duas condições de força iônica utilizada, respectivamente, e $26,08$ e $22,02 \text{ L kg}^{-1}$ para o Pb. Observa-se que também no ensaio com a mistura dos elementos houve uma redução do Kd do Cu com o aumento da força iônica, que embora muito pequena, confirma o comportamento verificado no ensaio com o elemento isolado.

O fato do Pb não apresentar efeito da força iônica para o LVj pode ser justificado devido a este elemento, de acordo com Sheppard & Thibault (1992) e Pierangeli et al. (2001), ter alta afinidade por formas ligadas a óxidos e por ser o mesmo também, segundo Camargo et al. (2001), mais fortemente retido na fase sólida, mesmo considerando apenas forças eletrostáticas.

O LVj, portanto, apresentou uma menor capacidade de adsorção dos elementos estudados do que a lama, e também revelou que estes elementos estão mais fracamente adsorvidos na fase sólida, no entanto, a mesma tendência de comportamento do LVj e da lama foi verificada em relação ao Cd e ao favorecimento da adsorção de Cu e Pb.

O comportamento da lama e do LVj em relação ao Cd pode ser justificado por este elemento ser adsorvido preferencialmente por troca iônica e por isso considerado um dos elementos de maior mobilidade nos solos, ao contrário do Cu e Pb, que são considerados elementos de baixa mobilidade no solo (McBride, 1994). De acordo com Camargo et al. (2001), no caso do Cu e Pb, dois elementos de comportamento químico semelhante e susceptíveis à formação de complexos de esfera interna (adsorção específica), o Pb é mais fortemente adsorvido especificamente devido ao seu raio iônico não hidratado ser maior. Isto justifica o favorecimento da adsorção de Cu e Pb pelos dois materiais e uma maior força de retenção de Pb pelo LVj, já que os dois materiais são ricos em óxidos de ferro, apresentando potencialmente sítios para adsorção específica, e baixíssima CTC, o que não favorece a retenção de Cd e, em menor proporção, de Zn.

Pierangeli et al. (2003), estudando a adsorção de Cd em Latossolos brasileiros, concluíram que a adsorção deste elemento decresceu com o aumento da força iônica em todos os solos e que a concentração do elemento na fase aquosa é controlada por reações de troca de cátions, não sendo o Cd retido por sítios de adsorção específica. Em outro estudo, Pierangeli et al. (2001)

observaram que a capacidade máxima de adsorção de Pb de Latossolos se correlaciona positivamente com o teor de ferro e hematita desses solos e que esta capacidade máxima foi normalmente superior à CTC a pH 7,0, o que indica que uma parte do Pb é adsorvida como complexo de esfera interna.

3.2 Efeitos no pH e na solubilidade dos metais em solo contaminado

A incubação do solo com calcário, feita preliminarmente à aplicação dos materiais, elevou o pH em água (1:2,5) original do solo contaminado utilizado de 6,1 para 7,4. Com a aplicação dos materiais inorgânicos, o pH não apresentou muita variação, com exceção da aplicação de superfosfato, que reduziu o pH do solo para 5,8 na maior dose aplicada (Figura 2). A aplicação de lama e LVj, como já esperado, não alterou o pH do solo, enquanto que a aplicação de “Steel Shots” resultou numa pequena elevação de pH para 7,6 e a Beringita e o Silifétil elevaram o pH para 7,8 e 7,7, respectivamente. É importante observar que com a aplicação prévia de calcário e a pouca variação de pH após a aplicação da maioria dos materiais, foi criada uma situação em que praticamente se anulou o efeito do pH, sendo o efeito dos materiais consequência de outros mecanismos além do efeito de elevação do pH.

A imobilização de metais com base apenas na elevação de pH tem sido criticada por vários autores, que alertam para uma possível remobilização desses metais no sistema com o decorrer do tempo, como consequência de mudanças no manejo ou mesmo da ação dos fatores do intemperismo (Oste et al., 2001; Hamon et al., 2002; Lombi et al., 2003).

A redução do pH com a aplicação de superfosfato triplo foi provocada, possivelmente, pela reação ácida que este fertilizante apresenta no solo, associada às altas dosagens utilizadas. De acordo com Tisdale et al. (1993), a dissolução de fosfato monocálcico no solo resulta em H_3PO_4 , formando uma

solução de pH 1,5 próxima ao grânulo. Nesta ocasião, outros minerais em contato com o H_3PO_4 podem ser dissolvidos, aumentando a concentração de cátions ao redor do grânulo. Em condições normais, o pH da solução aumenta à medida que o H_3PO_4 é neutralizado, e os cátions eventualmente liberados são readsorvidos. Nas condições do estudo, porém, em que altas quantidades do fertilizante foram utilizadas, a reação ácida e a conseqüente liberação de cátions pode ter sido magnificada.

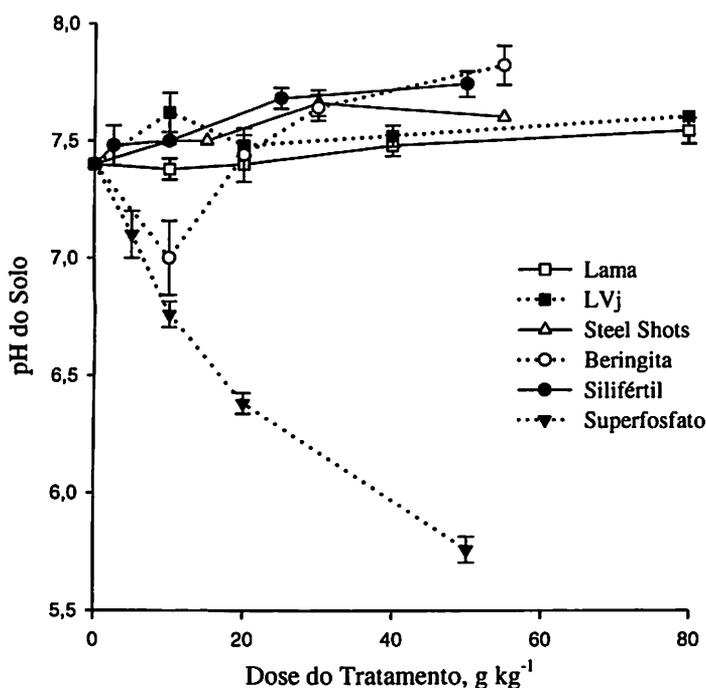


FIGURA 2. Variação de pH do solo contaminado com metais pesados após a incubação com os diferentes materiais. Os pontos representam a média de cinco repetições e as barras indicam o desvio padrão dos dados.

Com relação ao “Steel Shots”, não seriam esperadas grandes variações no pH com a sua aplicação, embora Mench et al. (1998) tenham relatado que este material, em contato com a água, promoveu uma elevação de pH de 6 para 8. Já para a Beringita e o Silifétil, maiores elevações seriam normalmente esperadas no pH do solo após a sua aplicação. A Beringita, de acordo com De Boodt (1991) e Mench et al. (1998), apresenta como uma de suas características um forte poder alcalinizante do solo, e o Silifétil, por sua vez, apresenta um percentual elevado de silicato de cálcio, com potencial inclusive para ser usado como corretivo do solo. O potencial alcalinizante da Beringita pode ser observado em diversos estudos (Vangronsveld et al., 1996; Boisson et al., 1999; Lombi et al., 2002; Lombi et al., 2003).

O solo contaminado utilizado neste estudo, no entanto, apresenta elevado poder tampão (Ribeiro Filho et al., 2001), sendo preciso altas doses de corretivos (16 g kg^{-1} de carbonato de cálcio) para elevar o pH de 6,1 para 8,2.

A solubilidade dos metais no solo avaliada pelo extrator Mehlich-1 indica uma pequena redução dos teores de Zn com a aplicação de “Steel Shots”, de $13.949 \text{ mg kg}^{-1}$ no controle para $10.647 \text{ mg kg}^{-1}$ na maior dose, e uma elevação dos teores com a aplicação de Silifétil até um máximo de $39.657 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 3). É interessante observar que os teores de Zn com a aplicação de Silifétil apresentaram um comportamento quadrático, havendo uma forte elevação e uma tendência de queda na dose de 50 g kg^{-1} , embora o teor nesta dose ($27.810 \text{ mg kg}^{-1}$) ainda seja bem superior ao observado no controle. A lama, o LVj e o superfosfato não apresentaram efeitos nos teores dos metais extraídos pelo Mehlich-1.

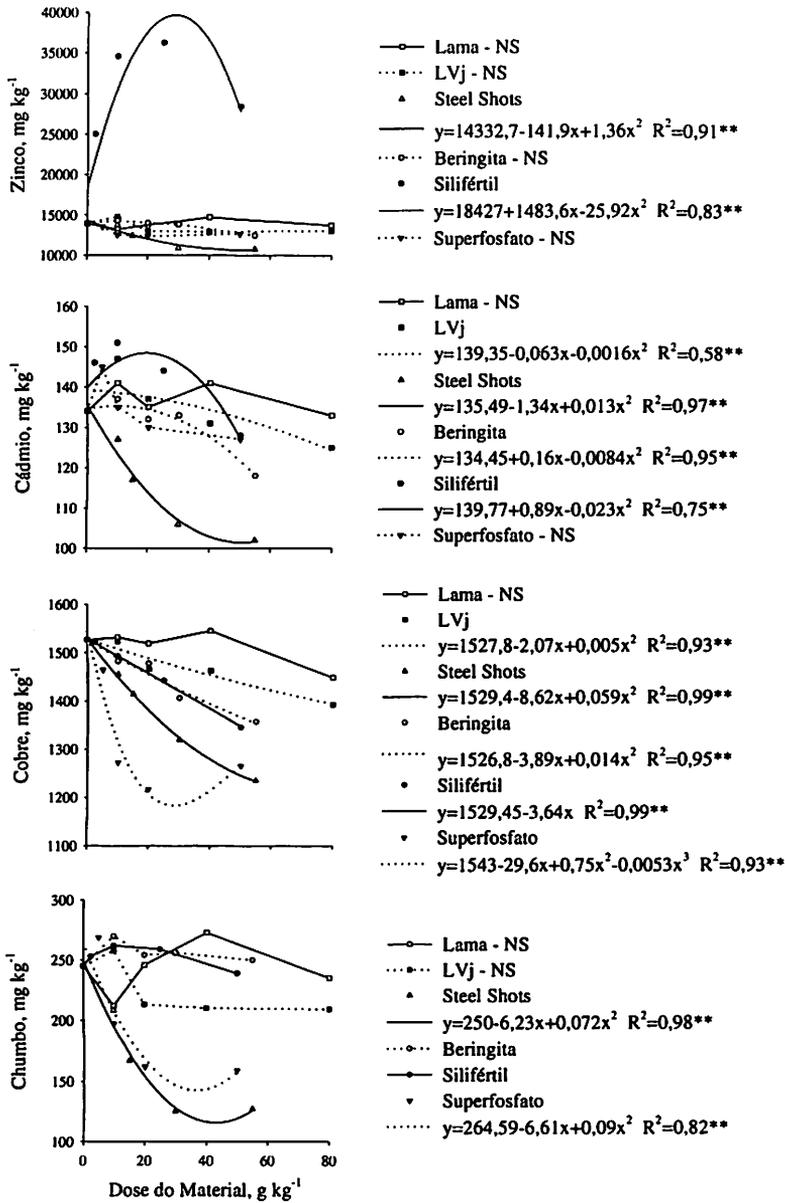


FIGURA 3. Teores de Zn, Cd, Cu e Pb extraídos pelo Mehlich-1 após a incubação do solo contaminado com os diferentes materiais. NS-não significativo. **significativo a 1%.

A lama e o superfosfato não apresentaram efeitos na extração de Cd pelo Mehlich-1 (Figura 3). O LVj apresentou uma pequena redução no teor, de 134 mg kg⁻¹ no controle para 124 mg kg⁻¹ na maior dose, enquanto a Beringita e o “Steel Shots” apresentaram reduções maiores, para 118 e 102 mg kg⁻¹, respectivamente, nas suas maiores doses. O Silifétil mais uma vez provocou um aumento no teor do elemento, que atingiu um máximo de 148 mg kg⁻¹, teor este que foi reduzido à medida que se aumentou a dosagem, chegando a 127 mg kg⁻¹ na maior dose, sugerindo que este tratamento aumenta a disponibilidade do Cd em baixas dosagens.

Os teores de Cu extraídos pelo Mehlich-1 apenas não sofreram efeito da aplicação de lama (Figura 3). O LVj mais uma vez causou um pequeno decréscimo nos teores de 1.526 mg kg⁻¹ no controle para 1.394 mg kg⁻¹ na sua maior dose, assim como a Beringita e o Silifétil, que reduziram os teores de Cu a 1.355 e 1.348 mg kg⁻¹, respectivamente, nas suas maiores doses. O “Steel Shots” e o superfosfato foram um pouco mais eficientes em reduzir os teores de Cu, o primeiro reduziu o teor para 1.234 mg kg⁻¹ na sua maior dose, enquanto o segundo chegou a atingir um mínimo de 1.183 mg kg⁻¹ na dose de 29 g kg⁻¹, apresentando em seguida uma tendência de elevação dos teores, tendo sido observado 1.266 mg kg⁻¹ na dose de 50 g kg⁻¹.

Os teores de Pb extraídos pelo Mehlich-1 apenas sofreram alteração com a aplicação de “Steel Shots” e superfosfato, sendo que estes dois materiais reduziram os teores deste elemento em 53% e 35%, respectivamente, em relação ao controle (Figura 3). A lama, o LVj, a Beringita e o Silifétil não alteraram os teores de Pb no solo quando avaliados pelo Mehlich-1.

A solubilidade dos metais avaliada pelo DTPA mostrou que este extrator apresentou teores bem inferiores àqueles obtidos pelo Mehlich-1, para todos os elementos estudados, evidenciando uma menor capacidade de extração daquele

(Figura 4). Analisando os teores de Zn observa-se que a lama, o LVj, a Beringita e o Silifétil não apresentaram variação nos teores deste elemento com a sua aplicação. O “Steel Shots” reduziu os teores de Zn de 1.603 mg kg⁻¹ no controle para 1.348 mg kg⁻¹, enquanto o superfosfato provocou uma queda linear no teor de Zn, que chegou a 1.240 mg kg⁻¹ na sua maior dose.

Para o Cd, a lama, a Beringita e o Silifétil também não apresentaram efeito (Figura 4). O LVj apresentou uma pequena redução nos teores de Cd de 60,7 mg kg⁻¹ no controle para 45,2 mg kg⁻¹ na maior dose. O “Steel Shots” e superfosfato mais uma vez provocaram maiores reduções na disponibilidade, reduzindo os teores de Cd para 29,00 e 22,6 mg kg⁻¹, respectivamente, nas suas doses mais altas.

Os teores de Cu extraídos pelo DTPA não apresentaram efeito significativo entre os tratamentos utilizados (Figura 4) e apenas o superfosfato apresentou efeito significativo entre as suas doses, reduzindo os teores de 110 mg kg⁻¹ no controle para 101 mg kg⁻¹ na sua maior dose.

A lama foi o único tratamento que não apresentou efeito nos teores de Pb (Figura 4). A Beringita apresentou um aumento crescente nos teores de Pb, aumentando os teores de 9,37 mg kg⁻¹ no controle para 17 mg kg⁻¹ na sua maior dose. O Silifétil também apresentou um aumento nos teores de Pb, atingindo 12,8 mg kg⁻¹ na dose de 27 g kg⁻¹, mas depois apresentou uma tendência de redução dos teores, apresentando um teor de 10,9 mg kg⁻¹ na dose de 50 g kg⁻¹. É importante notar que o aumento dos teores de Pb na extração por DTPA pela Beringita e Silifétil não foram detectados na extração por Mehlich-1 (Figura 3), mesmo sendo este último um extrator mais forte, tendo extraídos teores mais altos, o que indica que não houve necessariamente variação no teor total com a adição de Beringita e Silifétil, mas sim um pequeno aumento na solubilidade do elemento e, ou, modificação na forma como o mesmo foi adsorvido pela fase sólida. O LVj apresentou mais uma vez um efeito positivo no teor de Pb,

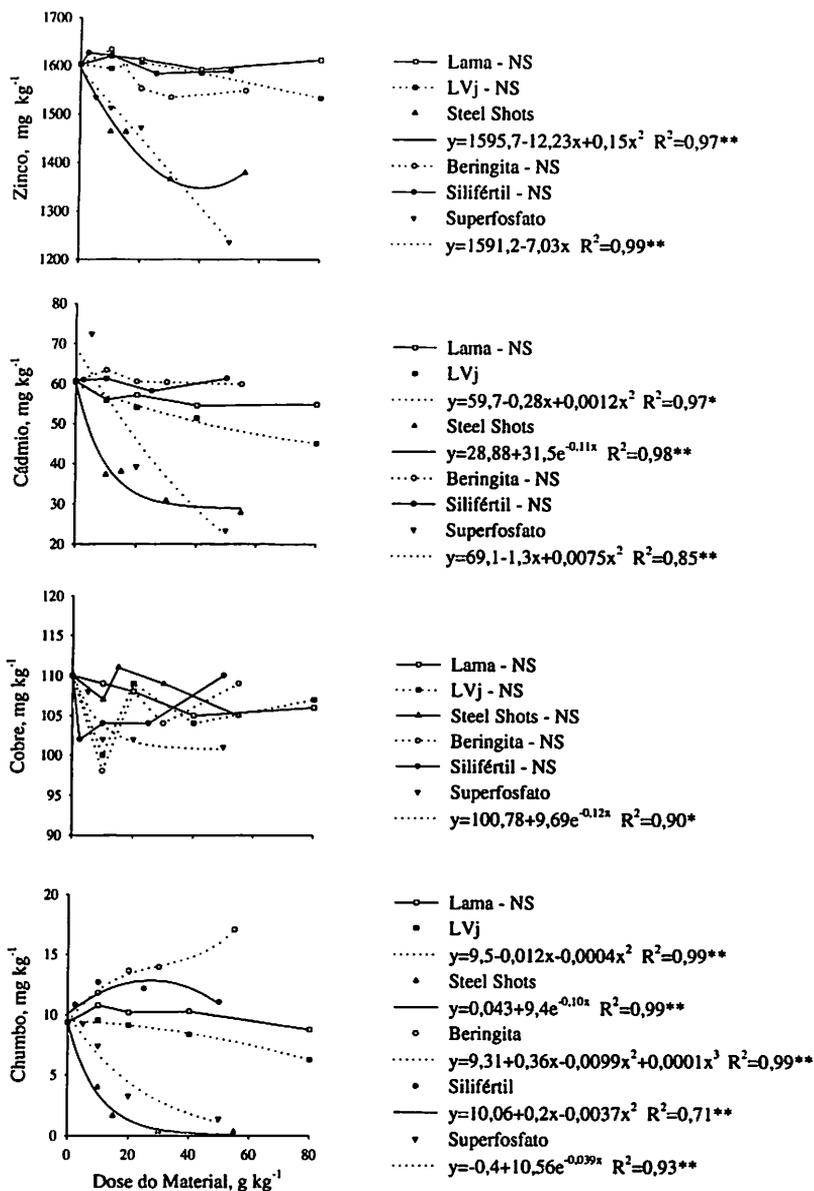
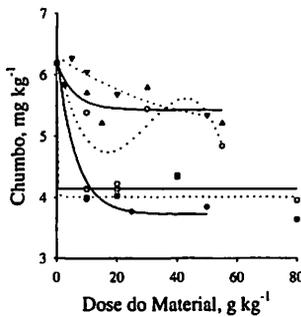
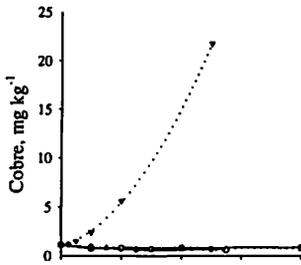
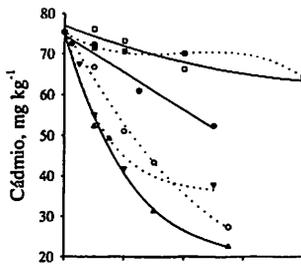
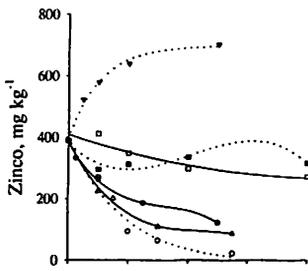


FIGURA 4. Teores de Zn, Cd, Cu e Pb extraídos pelo DTPA após a incubação do solo contaminado com os diferentes materiais. NS-não significativo. **significativo a 1%. *significativo a 5%.

reduzindo seu teor de $9,37 \text{ mg kg}^{-1}$ no controle para $6,25 \text{ mg kg}^{-1}$, no entanto, maiores reduções foram apresentadas pelo “Steel Shots” e superfosfato, que reduziram os teores de Pb para $0,08$ e $1,10 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, nas maiores doses. Vale ressaltar que o “Steel Shots” e superfosfato apresentaram fortes reduções nos teores disponíveis de Zn, Cd e Pb avaliados pelo DTPA, principalmente Cd e Pb, com redução em mais de 50% em relação ao teor no controle.

A extração por BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que de acordo com o fracionamento proposto por Mann & Ritchie (1993) deve extrair os teores solúvel e trocável dos elementos no solo, como já esperado, apresentou no geral valores inferiores às extrações com Mehlich-1 e DTPA (Figura 5). Todos os materiais utilizados apresentaram efeito nos teores de Zn avaliados pelo BaCl_2 . As doses mais elevadas da lama e o LVj apresentaram uma redução de 389 mg kg^{-1} no controle para 268 e 297 mg kg^{-1} , respectivamente. No entanto, reduções bem mais expressivas foram obtidas pela aplicação de Beringita, “Steel Shots” e Silifétil, que apresentaram redução dos teores em mais de 65% em relação ao controle, atingindo respectivamente $9,8$, $86,8$ e 121 mg kg^{-1} nas maiores doses aplicadas. O superfosfato, ao contrário dos outros materiais, elevou os teores de Zn de forma exponencial, em mais de 75% em relação ao controle, atingindo um máximo de 696 mg kg^{-1} .

Todos os materiais reduziram os teores de Cd extraídos pelo BaCl_2 (Figura 5). Mais uma vez as maiores doses da lama e o LVj apresentaram reduções menores, de $75,4 \text{ mg kg}^{-1}$ no controle para $63,4$ e $64,2 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Em seguida observa-se que o Silifétil reduziu os teores de Cd para $51,7 \text{ mg kg}^{-1}$, e o superfosfato, a Beringita e o “Steel Shots”, que reduziram os teores em mais de 50% em relação ao controle, chegando a $36,5$, $27,1$ e $22,5 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, nas maiores dosagens. É importante observar que o



- Lama
- $y=409,35-3,21x+0,02x^2$ $R^2=0,88^{**}$
- LVj
- ⋯ $y=382,86-9,64x+0,32x^2-0,0026x^3$ $R^2=0,87^{**}$
- ▲ Steel Shots
- $y=386,68-18,66x+0,41x^2-0,003x^3$ $R^2=0,99^{**}$
- Beringita
- ⋯ $y=-11,09+411,79e^{-0,054x}$ $R^2=0,97^{**}$
- Silifertil
- $y=382,12-16,50x+0,47x^2-0,0049x^3$ $R^2=0,99^{**}$
- ▼ Superfosfato
- ⋯ $y=698,08-302,90e^{-0,095x}$ $R^2=0,99^{**}$
- ◻ Lama
- $y=77,04-0,28x+0,0014x^2$ $R^2=0,92^{**}$
- LVj
- ⋯ $y=75,27-0,46x+0,013x^2-0,0001x^3$ $R^2=0,99^{**}$
- ▲ Steel Shots
- $y=74,98-2,41x+0,039x^2-0,0002x^3$ $R^2=0,99^{**}$
- Beringita
- ⋯ $y=76,58-1,36x+0,0083x^2$ $R^2=0,99^{**}$
- Silifertil
- $y=74,63-0,46x$ $R^2=0,97^{**}$
- ▼ Superfosfato
- ⋯ $y=35,55+41,58e^{-0,075x}$ $R^2=0,98^{**}$
- ◻ Lama - NS
- ⋯ LVj - NS
- ▲ Steel Shots
- $y=1,11-0,025x+0,0003x^2$ $R^2=0,94^*$
- Beringita
- ⋯ $y=1,14-0,03x+0,0005x^2-0,000004x^3$ $R^2=0,98^{**}$
- Silifertil
- $y=1,15-0,033x+0,0005x^2$ $R^2=0,93^{**}$
- ▼ Superfosfato
- ⋯ $y=0,996+0,096x+0,0064x^2$ $R^2=0,99^{**}$
- ◻ Lama
- $y=4,15+2,04e^{-25,38x}$ $R^2=0,98^{**}$
- LVj
- ⋯ $y=4,01+2,18e^{-3,34x}$ $R^2=0,94^{**}$
- ▲ Steel Shots
- $y=5,43+0,77e^{-0,17x}$ $R^2=0,61^*$
- Beringita
- ⋯ $y=6,31-0,21x+0,0089x^2-0,0001x^3$ $R^2=0,74^{**}$
- Silifertil
- $y=3,73+2,63e^{-0,16x}$ $R^2=0,96^{**}$
- ▼ Superfosfato
- ⋯ $y=6,3-0,032x+0,0002x^2$ $R^2=0,94^{**}$

FIGURA 5. Teores de Zn, Cd, Cu e Pb extraídos pelo BaCl₂ após a incubação do solo contaminado com os diferentes materiais. NS-não significativo. **significativo a 1%. *significativo a 5%.

extrator BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, uma solução neutra de sal em baixa concentração, apresentou uma maior capacidade de extração de Cd que o DTPA, o que fica evidenciado quando se observa os valores referentes ao controle nas duas extrações (Figuras 4 e 5), o que é um indicativo forte de que o Cd encontra-se fracamente adsorvido à fase sólida.

Os teores de Cu extraídos pelo BaCl_2 apresentaram valores muito baixos para a maioria dos tratamentos utilizados, com uma média de $0,86 \text{ mg kg}^{-1}$ entre os valores observados após a aplicação de lama, LVj, “Steel Shots”, Beringita e Silifétil (Figura 5). Apesar do LVj, “Steel Shots”, Beringita e Silifétil terem apresentado significância estatística nos valores observados entre suas respectivas doses, a baixa magnitude dos dados torna os resultados de pouco significado. No entanto, o superfosfato apresentou um aumento expressivo nos teores de Cu, aumentando os valores de $1,13 \text{ mg kg}^{-1}$ no controle para $21,8 \text{ mg kg}^{-1}$ na maior dose aplicada deste tratamento, indicando que o mesmo provocou uma elevação nos teores de Cu nas formas solúvel e trocável no solo.

Os teores de Pb pelo BaCl_2 , apesar de terem também apresentado valores um pouco baixos, com média geral entre os tratamentos de $5,1 \text{ mg kg}^{-1}$, apresentaram redução dos teores após a aplicação de todos os materiais utilizados (Figura 5). Observa-se que a maioria dos tratamentos apresentou um comportamento exponencial, havendo um decréscimo dos teores de Pb já nas primeiras doses utilizadas, mantendo-se praticamente constantes com o aumento das doses, o que possivelmente é um reflexo da baixa solubilidade desse elemento no solo. Ribeiro Filho et al. (2001) também obtiveram baixos teores de Cu e Pb extraídos com uma solução de sal neutro (MgCl_2 1 mol L^{-1}) neste solo.

Analisando conjuntamente os resultados obtidos para os três extratores, observa-se que o Mehlich-1 extraiu sempre maiores quantidades dos metais estudados que o DTPA e o BaCl_2 (Figuras 3, 4 e 5). Esta situação já foi verificada em outros estudos com este solo (Ribeiro Filho et al., 1999; Simão,

1999; Ribeiro Filho et al., 2001) e pode ser um indicativo de que esses metais estão fracamente adsorvidos aos constituintes do solo (Li & Shuman, 1997) e que sua extração é bastante dependente do pH da solução extratora. Os baixos teores obtidos pelo DTPA, no entanto, segundo Norvell (1984) e O'Connor (1988), podem estar relacionados com a excessiva quantidade de metais no solo, o que pode exceder a capacidade quelante deste extrator, o que possivelmente resultou no pouco efeito significativo dos tratamentos observados nos teores extraídos pelo DTPA (Figura 4). O BaCl₂, por sua vez, extraiu teores mais baixos que o DTPA, o que já era esperado pela natureza do extrator (sal neutro diluído a pH 7,0), que normalmente apresenta baixa capacidade de extração (Abreu et al., 2002). Como já comentado, apenas o Cd apresentou teores superiores aos extraídos por DTPA, indicando que este elemento se encontra em formas bastante disponíveis no solo. Segundo Abreu et al. (2002), a quantificação da forma trocável por extratores salinos tem sido importante para estimar o Cd disponível para as plantas. Sappin-Didier et al. (1997) afirmam que uma solução salina, por não modificar o pH do solo, não solubiliza o Cd adsorvido, mesmo a fração fracamente adsorvida, extraíndo basicamente apenas o Cd solúvel no solo.

O efeito dos tratamentos utilizados variou quando avaliado pelos diferentes extratores. No entanto, algumas considerações podem ser feitas baseadas nas características e modo de ação de cada extrator. Na Tabela 5 foram resumidos os efeitos das Figuras 2, 3, 4 e 5, de modo a visualizar o efeito de cada material utilizado. Observa-se que a lama não alterou o pH do solo e não apresentou efeito na disponibilidade de metais pelos extratores Mehlich-1 e DTPA, apenas diminuiu os teores extraídos pelo BaCl₂ para Zn, Cd e Pb, indicando que seu efeito se limitou à redução das formas solúvel e, ou, trocável desses elementos. O LVj apresentou comportamento semelhante ao da lama na redução dos teores extraídos pelo BaCl₂, mas este material também

TABELA 5. Resumo dos efeitos¹ dos materiais no pH e nos teores de metais pesados extraídos por Mehlich-1, DTPA e BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹.

Tratamento	pH	ExtratorMetal.....				Exemplos mais expressivos
			Zn	Cd	Cu	Pb	
Lama	0	M-1	0	0	0	0	----
		DTPA	0	0	0	0	----
		BaCl ₂	-	-	0	-	Zn (-31%) Cd (-16%)
LVj	0	M-1	0	-	-	0	Cd (-7%) Cu (-9%)
		DTPA	0	-	0	-	Cd (-26%) Pb (-33%)
		BaCl ₂	-	-	0	-	Zn (-24%) Cd (-15%)
Steel Shots	+	M-1	-	-	-	-	Cd (-24%) Pb (-53%)
		DTPA	-	-	0	-	Cd (-52%) Pb (-99%)
		BaCl ₂	-	-	-	-	Zn (-78%) Cd (-70%)
Beringita	+	M-1	0	-	-	0	Cd (-12%) Cu (-11%)
		DTPA	0	0	0	+	Pb (+81%)
		BaCl ₂	-	-	-	-	Zn (-97%) Cd (-64%)
Silifértil	+	M-1	+	+-	-	0	Zn (+184%) Cu (-12%)
		DTPA	0	0	0	+	Pb (+37%)
		BaCl ₂	-	-	-	-	Zn (-69%) Cd (-31%)
Superfosfato	-	M-1	0	0	-	-	Cu (-22%) Pb (-35%)
		DTPA	-	-	-	-	Cd (-63%) Pb (-88%)
		BaCl ₂	+	-	+	-	Zn (+79%) Cd (-52%) Cu (+1.829%)

¹ 0, -, +: sem efeito, redução e aumento, respectivamente. Dois símbolos indicam um comportamento misto, o efeito nas doses mais baixas é diferente do efeito nas doses mais altas.

apresentou algum efeito quando avaliado pelos extratores DTPA e Mehlich-1, indicando ser o mesmo mais eficiente que a lama na redução da disponibilidade dos metais estudados. Estes resultados contrariam um pouco os resultados de Kd discutidos anteriormente, que indicam uma maior capacidade de adsorção de metais para a lama. Possivelmente, essa contradição pode ser fruto de uma maior reatividade da lama, que por ser um material já manipulado (resíduo de mineração), foi favorecido num ensaio mais rápido como o do Kd, mas quando adicionados ao solo, e sujeitos a um tempo de incubação maior, pode ter havido então uma maior ação do material com superfície específica mais alta (LVj).

O “Steel Shots” foi sem dúvida o material que apresentou os melhores efeitos neste estudo, pois reduziu em grandes proporções o teor de praticamente todos os metais estudados, independentemente do extrator utilizado. A Beringita, assim como o “Steel Shots”, reduziu os teores de metais extraídos pelo $BaCl_2$, indicando que houve também uma redução das formas solúvel e trocável dos metais com a sua aplicação. No entanto, quando avaliada pelo Mehlich-1, a Beringita apresentou pouco efeito na disponibilidade e apenas um aumento na disponibilidade de Pb quando avaliada pelo DTPA, mas que não causa grandes preocupações devido aos baixos teores observados. Já o Silifétil, que também reduziu os metais extraídos por $BaCl_2$, também provocou aumento nos teores de Pb extraídos pelo DTPA e um aumento considerável nos teores de Zn pelo Mehlich-1, elemento encontrado em maior quantidade neste solo, indicando que é preciso se ter cautela na utilização de Silifétil.

O superfosfato apresentou comportamento bem diferente dos demais materiais pois reduziu os teores de Cu e Pb pelo Mehlich-1 e de todos os metais estudados pelo DTPA. No entanto, apesar de ter reduzido em mais de 50% o teor de Cd pelo $BaCl_2$, aumentou consideravelmente os teores de Zn e Cu quando avaliados por este extrator, indicando um aumento da mobilidade destes elementos no sistema. Este material foi o único que apresentou alteração considerável nos valores de pH, reduzindo seu valor de 7,4 para 5,8 (Figura 2), e o pH é a variável que mais afeta a disponibilidade de metais (Abreu et al., 2002), tornando-os normalmente mais disponíveis em valores mais baixos, principalmente em solos que apresentam grande percentual de metais associados a carbonatos, como é o caso do solo contaminado deste estudo (Ribeiro Filho et al., 1999). Esses resultados indicam que a aplicação de superfosfato aumentou os riscos de movimentação de Zn e Cu no solo e que este material apenas apresentou efeito positivo para o Cd.

No Brasil, ainda não existe legislação específica que determine a concentração máxima permitida de metais pesados em solos, ao contrário de outros países mais desenvolvidos. Todos os teores máximos estabelecidos, no entanto, são baseados na análise total do elemento no solo, o que não é de grande utilidade quando se quer avaliar a biodisponibilidade desses elementos. Os teores totais de Zn, Cd, Cu e Pb do solo contaminado utilizado neste estudo são superiores à maioria dos níveis máximos permitidos em diversos países, como pode-se observar em informações compiladas por Guilherme et al. (2002). Considerando os níveis extraídos por Mehlich-1, DTPA e BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, apenas este último extrator apresentou níveis dentro dos máximos permitidos pela Comunidade Econômica Européia, em mg kg^{-1} : Zn=150-300; Cd=1-3; Cu=50-140 e Pb=50-300, destacando-se o Zn após a aplicação de “Steel Shots”, Beringita e Silifétil, ressaltando que os níveis máximos são obtidos com base no teor total no solo, e a extração com BaCl_2 extrai apenas uma pequena fração desse total, considerada mais disponível às plantas, o que torna este tipo de comparação bastante complicada, mas oferece um indicativo da magnitude da contaminação deste solo.

As extrações simples realizadas neste estudo não nos permitem fazer inferências sobre a biodisponibilidade dos metais sob efeito dos materiais, mas como bem ressalta Boisson et al. (1999), é uma importante ferramenta para inferir sobre a solubilidade e o comportamento químico dos elementos no solo, prevenindo possíveis efeitos desses aditivos em camadas subsuperficiais do solo ou águas subterrâneas. A partir daí, estudos para avaliar a biodisponibilidade e fitotoxicidade são necessários, avaliando a transferência solo-planta desses elementos e possíveis interações dos materiais com os nutrientes, seguindo assim rumo à escolha do tratamento mais eficiente para fins de remediação do solo contaminado.

4 CONCLUSÕES

Os materiais estudados apresentaram grande variação quanto ao potencial de retenção de metais e efeitos na solubilidade dos metais no solo.

O “Steel Shots” e a Beringita apresentaram capacidade de adsorção de Zn, Cd, Cu e Pb muito maior que a lama e o LVj, obtendo-se a seguinte seqüência de acordo com o potencial de imobilização dos materiais adsorventes: “Steel Shots”=Beringita>>lama>LVj.

A lama e o LVj apresentaram maior adsorção de Cu e Pb e menor adsorção de Cd, enquanto o “Steel Shots” e a Beringita revelaram alta adsorção de todos os metais estudados.

Todos os materiais, com exceção do superfosfato apresentaram redução da solubilidade dos metais no solo, indicada pela diminuição da fração extraída pelo BaCl_2 0,1 mol L⁻¹.

O “Steel Shots”, seguido pela Beringita, foram os materiais que reduziram de modo mais consistente a solubilidade dos metais no solo.

O Silifétil diminuiu a fração extraída por BaCl_2 0,1 mol L⁻¹ para todos os elementos, mas causou aumento dos teores de Zn, Cd e Pb quando avaliado pelo Mehlich-1 e DTPA, principalmente Zn.

O superfosfato apresentou um aumento na solubilidade de Zn e Cu no solo, reduzindo apenas a solubilidade do Cd, não sendo indicado para uso em solos multicontaminados com metais pesados.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS,

N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v. 2, p. 645-692.

ACCIOLY, A. M. A. **Amenizantes e estratégias para estabelecimento de vegetação em solos de áreas contaminadas por metais pesados**. 2001. 186 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 299-352.

BASTA N. T.; GRADWOHL, R.; SNETHEN, K. L.; SCHRODER, J. L. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 30, n. 4, p. 1222-1230, July/Aug. 2001.

BOISSON, J.; MENCH, M.; VANGRONSVELD, A.; RUTTENS, A.; KOPPONEN, P.; DE KOE, T. Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: evaluation by means of chemical extraction. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 30, n. 3/4, p. 365-387, 1999.

BOULDING, J. R. **Practical handbook of soil, vadose zone and ground water contamination: assessment, prevention and remediation**. Boca Raton: CRC Press, 1995. 948 p.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 89-124.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 73 p. (CETESB, Série Relatórios Ambientais).

CONDER, J. M.; LANNO, R. P.; BASTA, N. T. Assessment of metal availability in smelter soil using earthworms and chemical extractions. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 4, p. 1231-1237, July/Aug. 2001.

De BOODT, M. F. Application of the sorption theory to eliminate heavy metals from waste waters and contaminated soils. In: BOLT, G. H.; De BOODT, M. F.; HAYES, M. H. B.; MCBRIDE, M. B. (Ed.). **Interactions at the soil colloid-soil solution interface**. London: Kluwer Academic Publishers, 1991. p. 293-320.

LEMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS, Documentos, 1).

GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 242, n.1/3, p. 179-188, Dec. 1999.

GEEBELEN, W.; VANGRONSVELD, J.; ADRIANO, D. C.; CARLEER, R.; CLIJSTER, H. Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: evidence from phytotoxicity studies. **Water, Air and Soil Pollution**. Dordrecht, v. 140, n. 1/4, p. 261-277, Oct. 2002.

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: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS: ÁGUA E BIODIVERSIDADE, 5., 2002, Belo Horizonte. **Palestras...** Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas, 2002. p. 30-55.

HAMON, R. E.; MCLAUGHLIN, M. J.; COZENS, G. Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 36, n. 18, p. 3991-3996, Sept. 2002.

JOHNSON, C. M.; ULRICH, A. **Analytical methods for use in plant analysis**. California: California Agricultural Experimental Station, 1959. p. 27-33. (Bulletin, 766).

KAMNEV, A. A.; VAN DER LELIE, D. Chemical and biological parameters as tools to evaluate and improve heavy metal phytoremediation. **Bioscience Reports**, New York, v. 20, n. 4, p. 239-258, Aug. 2000.

KORCAK, R. F.; FANNING, D. S. Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 7, n. 4, p. 506-512, 1978.

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

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

LOMBI, E.; HAMON, R. E.; MCGRATH, S. P.; MCLAUGHLIN, M. J. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 37, n. 5, p. 979-984, Mar. 2003.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; ZHANG, G.; SUN, B.; FITZ, W.; ZHANG, H.; MCGRATH, S. P. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 118, n. 3, p. 435-443, 2002.

MAHAN, B. H. **Química: um curso universitário**. Berkeley: Edgard Blücher, 1977. 655 p.

MANN, S. S.; RITCHIE, G. S. P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v. 31, p. 255-270, 1993.

MATTIAZO, M. E.; BERTON, R. S.; CRUZ, M. C. P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 213-234.

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

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄**. Raleigh: North Carolina Soil Test Division, 1953. (não publicado).

MENCH, M.; VANGRONSVELD, J.; LEPP, N. W.; EDWARDS, R. Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S. D. (Ed.) **Metal contaminated soils: in situ inactivation and phytoremediation**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 151-181.

NORVELL, 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. 1285-1292, 1984.

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

OSTE, L. A.; DOLFING, J.; MA, W. C.; LEXMOND, T. M. Effect of beringite on cadmium and zinc uptake by plants and earthworms: more than a liming effect? **Environmental Toxicology and Chemistry**, Pensacola, v. 20, n. 6, p. 1339-1345, June 2001.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 279-288, abr./jun. 2001.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURTI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. 2003. (Aprovado para Publicação).

RIBEIRO FILHO, M. R.; CURTI, N.; SIQUEIRA, J. O.; MOTTA, P. E. F. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, abr./jun. 1999.

RIBEIRO FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; SIMÃO, J. B. P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, abr./jun. 2001.

SAPPIN-DIDIER, V.; MENCH, M.; GOMEZ, A.; MASSON, P. Évaluation par des extractions sélectives de l'immobilisation du Cd après l'apport de matériaux inorganiques dans deux terres polluées. **Comptes Rendus de la Academie des Sciences Serie III - Sciences de la Vie-life Science**, Paris, v. 320, n. 5, p. 413-419, May 1997.

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.

SIMÃO, J. B. P. **Mitigação da fitotoxidez de metais pesados no solo, através do uso de materiais orgânicos e inorgânicos**. 1999. 135 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

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

TISDALE, S. L.; NELSON, W. L.; BEATON, J. D.; HAVLIN, J. L. **Soil fertility and fertilizers**. New York: Macmillan Publishing, 1993. 634 p.

VANGRONSVELD, J.; COLPAERT, J. V.; TICHELEN, K. K. VAN Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physico-chemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 94, n. 2, p. 131-140, 1996.

VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S. D. Introduction to the concepts. In: VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S. D. (Ed.). **Metalcontaminated soils: in situ inactivation and phytorestitution**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 1-15.

VANGRONSVELD, J.; RUTTENS, A. In-situ reclamation techniques for heavy metal contaminated soils. In: SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S.; LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; FURTINI NETO, A. E.; FAQUIN, V.;

CARVALHO, J. G. (Ed.). Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas. Lavras: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, 1999. p. 389-404.

CAPÍTULO 3

CRESCIMENTO E EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS PELA MOSTARDA (*BRASSICA SP.*) EM SOLO CONTAMINADO TRATADO COM DIFERENTES MATERIAIS INORGÂNICOS

RESUMO

RIBEIRO FILHO, Mateus Rosas. **Crescimento e extração de metais pesados pela mostarda (*Brassica sp.*) em solo contaminado tratado com diferentes materiais inorgânicos.** 2003. Cap. 3, 34 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

A utilização de materiais capazes de favorecer o crescimento vegetal em solos contaminados com metais pesados é uma alternativa de baixo impacto para facilitar a remediação *in-situ* desses solos. Neste estudo, avaliaram-se os efeitos de diferentes materiais inorgânicos na amenização da toxidez de metais pesados no solo, assim como a eficiência de extrações simples na previsão da disponibilidade dos metais para a mostarda (*Brassica sp.*). Um solo contaminado foi coletado em área de rejeitos de uma unidade de extração e industrialização de zinco localizada em Três Marias-MG. A área apresentava-se sem vegetação, em estágio avançado de degradação contendo, em mg kg⁻¹ de solo: 18.683 de Zn, 156 de Cd, 1.777 de Cu e 551 de Pb. Devido à elevada contaminação, o solo recebeu calagem antes da aplicação dos amenizantes. Foram aplicados seis materiais inorgânicos com as respectivas doses: lama de mineração (0; 10; 20; 40; 80 g kg⁻¹), Latossolo Vermelho perférrico-LVj (0; 10; 20; 40; 80 g kg⁻¹), “Steel Shots” (0; 10; 15; 30; 55 g kg⁻¹), Beringita (0; 10; 20; 30; 55 g kg⁻¹), Siliférril (0; 2,5; 10; 25; 50 g kg⁻¹) e superfosfato triplo (0; 5; 10; 20; 50 g kg⁻¹). Após incubação do solo contaminado com esses materiais por 60 dias, cultivou-

¹ Comitê orientador: Nilton Curi – UFLA e José Oswaldo Siqueira – UFLA (orientadores), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Ruy Carvalho – UFLA, Luiz Arnaldo Fernandes – NCA-UFMG.

se duas plantas de mostarda selvagem (*Brassica* sp.) por vaso por 40 dias. A mostarda cresceu satisfatoriamente, chegando a altura superior a 100 cm. Com exceção do superfosfato triplo, todos os materiais avaliados apresentaram ação amenizante do excesso de metais pesados no solo, sendo o “Steel Shots”, a Beringita e o Silifétil os mais eficientes em reduzir a disponibilidade dos metais a teores próximos aos níveis críticos de Zn e Cd, com redução de até 50% nos teores destes na parte aérea em relação ao controle. O BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi o extrator com melhor predição da disponibilidade de Zn, Cd, Cu e Pb para a mostarda.

ABSTRACT

RIBEIRO FILHO, Mateus Rosas. **Growth and extraction of heavy metals by mustard (*Brassica* sp.) in contaminated soil treated with different inorganic materials.** 2003. Cap. 3, 34 p. Thesis (Doctorate in Soils and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.¹

The utilization of materials capable of favoring vegetation growth in heavy metal contaminated soils is a low-impact alternative in order to promote the *in-situ* remediation of these soils. In this study, the effects of different inorganic materials were evaluated in terms of amelioration of heavy metals toxicity in the soil, as well as the efficiency of simple extractions in the prevision of the metals availability for plants. A contaminated soil was collected in a waste area of an extraction and industrialization unit localized at Três Marias-MG. The area was bare, in an advanced degradation stage, presenting in mg kg⁻¹ soil: 18,683 of Zn, 156 of Cd, 1,777 of Cu and 551 of Pb. Due to the elevated contamination, the soil received liming before the application of the ameliorating agents. Six inorganic materials were tested with the following doses: mining sludge (0; 10; 20; 40; 80 g kg⁻¹); perferric Red Latosol-LVj (0; 10; 20; 40; 80 g kg⁻¹); Steel Shots (0; 10; 15; 30; 55 g kg⁻¹); Beringite (0; 10; 15; 30; 55 g kg⁻¹), Silifertil (0; 2.5; 10; 25; 50 g kg⁻¹) and triple superphosphate (0; 5; 10; 20; 50 g kg⁻¹). After incubation of the contaminated soil with these materials during 60 days, two wild mustard (*Brassica* sp.) plants were cultivated per pot, during 40 days. The growth of mustard was satisfactory, reaching more than 100 cm of height. With exception of the triple superphosphate, all the amendments showed ameliorating action upon the excess of heavy metals in the soil. Steel Shots, Beringite and Silifertil were more efficient than the others in reducing metals availability to amounts close to the critical levels of Zn and Cd. The content of these metals in plant shoots in relation to the control was also reduced in 50%. The 0.1 mol L⁻¹ BaCl₂ was the best extractor to determine Zn, Cd, Cu and Pb availability for wild mustard.

¹ Guidance Committee: Nilton Curi – UFLA and José Oswaldo Siqueira – UFLA (Major Professors), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Ruy Carvalho – UFLA, Luiz Arnaldo Fernandes – NCA-UFMG.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais capazes de favorecer o crescimento vegetal em solo contaminado com metais pesados (MP) é uma alternativa de baixo impacto para facilitar a remediação *in-situ* do problema. A revegetação de áreas contaminadas (fitoestabilização) constitui uma das técnicas mais promissoras de remediação, pois além de promover a reabilitação da área, diminui os riscos ambientais, na medida em que protege o solo da erosão hídrica e eólica e reduz a lixiviação dos contaminantes (Vangronsveld & Cunningham, 1998).

Diversos materiais com ação amenizante como fosfatos, agentes alcalinizantes (calcário), óxidos de ferro e manganês, materiais de ação específica para esse fim, como zeólitas sintéticas, aluminossilicatos modificados (Beringita) e “Steel Shots”, têm sido aplicados em processos de recuperação de áreas degradadas pelo excesso de MP no solo (Vangronsveld & Ruttens, 1999). De modo geral, esses materiais contribuem para a revegetação reduzindo a disponibilidade dos MP no solo ou favorecendo o crescimento vegetal por outros mecanismos. Segundo Mench et al. (1998), a calagem é a técnica mais antiga e mais difundida de imobilização de metais no solo. No entanto, apresenta baixa longevidade, precisando de repetidas aplicações para a manutenção do seu efeito no solo. Um fator importante a ser considerado é a estabilidade dos metais no solo após a aplicação do amenizante, evitando que mudanças no manejo ou em alguma propriedade química, como o pH, possam remobilizar esses elementos no sistema, o que tem incentivado a busca por materiais que retêm metais em sua superfície de forma mais estável e não apenas com base na elevação do pH (Oste et al., 2001; Hamon et al., 2002; Lombi et al., 2003).

A Beringita e o “Steel Shots” são dois materiais cujos efeitos em solos contaminados da Bélgica são bastante conhecidos (Vangronsveld et al., 1995; Vangronsveld et al., 1996; Vangronsveld & Ruttens, 1999), sendo muito

utilizados em estudos de comparação entre materiais, como os estudos de Mench et al. (1994), Mench et al. (2000), Lombi et al. (2002) e Lombi et al. (2003) , que avaliam o efeito desses materiais em diversas condições e em comparação principalmente com materiais ricos em óxidos de ferro, que também apresentam grande potencial de imobilização de metais. Materiais ricos em óxidos de ferro têm sido obtidos de diversas formas sendo na maioria dos casos oriundos de rejeitos ou resíduos, e devido aos seus efeitos positivos, têm dado origem a materiais patenteados e de baixo custo (Chlopecka & Adriano, 1997).

Diversos tipos de escórias têm sido estudadas quanto ao seu efeito na redução da mobilidade dos MP (Mench et al., 1994; Chlopecka & Adriano, 1996; Mench et al., 2000; Cheng & Hseu, 2002). As escórias básicas são silicatos de Ca e Mg e, além do potencial alcalinizante, são fontes de silício (Lima Filho et al., 1999). Apesar do silício não ser reconhecido como um elemento essencial, este elemento tem demonstrado efeito benéfico para muitas espécies vegetais e, em determinadas circunstâncias, para a maioria das plantas superiores (Marschner, 1995). Dentre os efeitos positivos, tem-se o aumento da tolerância das plantas à toxidez de Mn, Al e Fe (Bowen, 1972; Horst & Marschner, 1978; Barceló et al., 1993; Sistani et al., 1997) e diminuição do efeito de estresses e condições adversas do meio ambiente sobre algumas espécies de plantas (Marschner, 1995; Epstein, 1999).

A aplicação de fósforo também tem sido bastante estudada quanto sua capacidade de reduzir a disponibilidade e toxidez de MP no solo, embora grande parte dos estudos com adição de fósforo enfoque apenas a amenização da contaminação por chumbo (Hettiarachchi et al., 2000; Yang et al., 2001; Stanforth & Qiu, 2001; Hettiarachchi et al., 2001; Hettiarachchi & Pierzynski, 2002; Cao et al., 2003), devido a serem os fosfatos de chumbo as formas mais insolúveis de Pb nos solos. No entanto, como a contaminação de chumbo normalmente ocorre associada a de outros elementos, seus efeitos em sistemas

multicontaminados também tem sido testado (Wang et al., 2001; Maenpaa et al., 2002), obtendo-se também resultados promissores. Diversas fontes de P têm sido utilizadas para este fim, desde fontes solúveis, como o fosfato diamônio (DAP) (McGowen et al., 2001), até fosfatos minerais (Whitbread-Abrutat, 1997; Cao et al., 2003), sendo inclusive utilizados fertilizantes convencionais como o superfosfato triplo (Hettiarachchi et al., 2001; Hettiarachchi & Pierzynski, 2002; Maenpaa et al., 2002). O efeito do P na amenização de solos com excesso de metais pode ir mais além do que a formação de compostos pouco solúveis no solo, pois o mesmo apresenta uma interação competitiva com o Zn na absorção pelas raízes das plantas, além de efeitos fisiológicos provocados na planta quando usado em altas dosagens (Marschner, 1995).

Estudos com plantas do gênero *Brassica* como indicadoras da disponibilidade de MP no solo têm sido comuns (Chen et al., 2000; Ye et al., 2002; Cheng & Hseu, 2002). Carneiro et al. (2001) estudaram o estabelecimento de plantas herbáceas em solo contaminado com MP e concluíram que a mostarda (*Brassica* sp.) foi pouco afetada pela contaminação, acumulando maiores quantidades de Zn, Cd e Pb extraídos do solo.

Apesar do pequeno crescimento das brássicas, estas espécies podem ser importantes em programas de recuperação de áreas degradadas, em que uma das estratégias é a introdução de vegetação com o máximo de diversidade possível, favorecendo a estabilização de plantas e a sucessão vegetal ao longo do processo de restauração (Vangronsveld & Cunningham, 1998). Carneiro et al. (2001) observaram que o crescimento de mostarda favoreceu o desenvolvimento subsequente de gramíneas em co-semeadura.

A completa avaliação de qualquer método de remediação de solos contaminados deve ser feita com base no seu efeito em organismos vivos (Lombi et al., 2002). De acordo com Boisson et al. (1999), após uma avaliação do amenizante em relação ao seu efeito na solubilidade dos metais no solo, a

fitodisponibilidade dos elementos deve ser avaliada para permitir inferências sobre a transferência destes no sistema solo-planta e eventuais efeitos do material na nutrição das plantas. A determinação da biodisponibilidade dos metais no solo torna-se, portanto, um fator essencial na avaliação de amenizantes a serem utilizados em áreas contaminadas. Neste trabalho, avaliaram-se os efeitos de diferentes materiais inorgânicos na amenização da toxidez de MP no solo para a *Brassica* sp., assim como a efetividade de extrações simples na previsão da disponibilidade desses elementos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliar o efeito de materiais como amenizantes da toxidez de metais pesados, foi coletado um solo contaminado (solo Antropogênico) em área de rejeitos de uma unidade de extração e industrialização de zinco da Companhia Mineira de Metais-CMM, localizada no Município de Três Marias-MG, em local que se apresenta sem vegetação, em estágio avançado de degradação ambiental em razão da presença de Zn ($18.683 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd (156 mg kg^{-1}), Cu (1.777 mg kg^{-1}) e Pb (551 mg kg^{-1}) em concentrações elevadas (Ribeiro Filho et al., 1999). Devido ao grande potencial de fitotoxidez deste solo contaminado e com o objetivo de permitir o ensaio com planta, todo o solo utilizado neste estudo foi tratado com calcário antes da aplicação dos materiais. O solo foi então incubado por um período de 60 dias com um calcário dolomítico (PRNT 100%, 14% de MgO e 35% de CaO) a uma dose de 5 g kg^{-1} de solo. A dose de calcário foi definida com base nos estudos de Simão (1999) e Accioly (2001) com este mesmo solo e também motivada pelos resultados positivos obtidos por estes autores.

Após a incubação com calcário, foram aplicados os tratamentos com seis materiais inorgânicos em suas respectivas doses. As doses de lama (0; 10; 20;

40; 80 g kg⁻¹), LVj (0; 10; 20; 40; 80 g kg⁻¹), Silifétil (0; 2,5; 10; 25; 50 g kg⁻¹) e superfosfato triplo (0; 5; 10; 20; 50 g kg⁻¹) foram definidas com base em ensaios preliminares. Estes ensaios consistiram da incubação do solo em copos de 300 mL, por um período de 60 dias, e posterior avaliação do teor de metais através de extrações simples. As doses de “Steel Shots” (0; 10; 15; 30; 55 g kg⁻¹) e de Beringita (0; 10; 20; 30; 55 g kg⁻¹) foram obtidas com base em estudos realizados em solos contaminados da Bélgica. Informações sobre os materiais podem ser encontradas no Capítulo 2. O solo corrigido com calcário foi então incubado com os materiais por um período de 60 dias. A incubação do solo, tanto com o calcário, quanto após a aplicação dos materiais, foi realizada em vasos de polietileno com capacidade para 1,5 dm³, com a umidade mantida em 60% do volume total de poros (VTP). Durante cada incubação, o conteúdo de cada vaso foi retirado por duas vezes, novamente homogeneizado e recolocado no vaso para facilitar a aeração e evitar umedecimento desigual do substrato.

Sementes de uma espécie de mostarda selvagem (*Brassica* sp.), coletada na região de Lavras-MG, foram semeadas em tubetes e mantidas em substrato adequado por 40 dias. Aos 20 e 35 dias após germinação, as mudas foram adubadas com a solução nutritiva de Clark (1975), ¼ da concentração, atingindo 2 a 4 cm de altura na ocasião do transplante. O solo corrigido com calcário (Tabela 1) recebeu, uma semana antes do plantio, uma adubação básica com 100 mg kg⁻¹ de N, 200 mg kg⁻¹ de P, 150 mg kg⁻¹ de K e 0,8 mg kg⁻¹ de B, via solução nutritiva (KH₂PO₄, (NH₄)₂H₂PO₄, NH₄NO₃ e H₃BO₃ como fontes). Todos os vasos receberam a mesma adubação de plantio, com exceção dos que sofreram aplicação de superfosfato triplo, que não receberam adubação com P via solução nutritiva, sendo mantidos os mesmos teores para os demais nutrientes (KCl, NH₄NO₃ e H₃BO₃ como fontes).

Foram transplantadas duas plantas por vaso, que foram conduzidas por 40 dias sob efeito dos tratamentos. Aos 20 dias após o transplante, as mudas

receberam uma adubação de cobertura com 40 mg kg⁻¹ de N e, aos 30 dias, com 80 mg kg⁻¹ de N e 75 mg kg⁻¹ de K (NH₄NO₃ e KCl como fontes), aplicados igualmente via solução nutritiva em todos os tratamentos.

TABELA 1. Propriedades químicas e físicas do solo contaminado utilizado no ensaio, após a incubação com calcário.

Determinação	Unidade	Solo Contaminado Corrigido
pH em água (1:2,5)	---	7,4
P (Melich-1) ⁽¹⁾	mg dm ⁻³	26,7
K (Mehlich-1) ⁽¹⁾	mg dm ⁻³	51,3
Ca (KCl 1 mol L ⁻¹) ⁽¹⁾	cmol _c dm ⁻³	3,9
Mg (KCl 1 mol L ⁻¹) ⁽¹⁾	cmol _c dm ⁻³	1,7
Al (KCl 1 mol L ⁻¹) ⁽¹⁾	cmol _c dm ⁻³	0,0
Acidez potencial (H+Al) ⁽¹⁾	cmol _c dm ⁻³	0,8
Soma de bases	cmol _c dm ⁻³	5,7
CTC efetiva	cmol _c dm ⁻³	5,7
CTC a pH 7,0	cmol _c dm ⁻³	6,5
Saturação por Al	%	0,0
Saturação por bases	%	87,3
Matéria orgânica ⁽¹⁾	dag kg ⁻¹	2,6
S-Sulfato ⁽¹⁾	mg dm ⁻³	264
Boro (Água Quente) ⁽²⁾	mg dm ⁻³	0,5
Zinco (DTPA) ⁽³⁾	mg dm ⁻³	1.603
Cádmio (DTPA) ⁽³⁾	mg dm ⁻³	60,7
Cobre (DTPA) ⁽³⁾	mg dm ⁻³	110
Chumbo (DTPA) ⁽³⁾	mg dm ⁻³	9,37
Manganês (DTPA) ⁽³⁾	mg dm ⁻³	3,75
Ferro (DTPA) ⁽³⁾	mg dm ⁻³	12
Sódio (KCl 1 mol L ⁻¹) ⁽¹⁾	mg dm ⁻³	10,1
Areia ⁽¹⁾	g kg ⁻¹	430
Silte ⁽¹⁾	g kg ⁻¹	350
Argila ⁽¹⁾	g kg ⁻¹	220

⁽¹⁾ Conforme EMBRAPA (1997). ⁽²⁾ Conforme Johnson & Ulrich (1969)

⁽³⁾ Conforme Lindsay & Norvell (1978).

O experimento foi arranjado em esquema fatorial 6 x 5 (6 tratamentos e 5 doses), com 5 repetições, totalizando 150 vasos, que foram mantidos em casa-de-vegetação em delineamento inteiramente casualizado. Ao longo do

crescimento das plantas, o solo nos vasos foi mantido úmido através da adição de água deionizada diariamente, visando manter a umidade a 60% do VTP.

Plantas de *Brassica* sp. foram cultivadas nas mesmas condições do experimento, em um Latossolo Vermelho distrófico corrigido e devidamente adubado com macro e micronutrientes, em cinco repetições, para servir de parâmetro para comparação com as plantas submetidas às condições de contaminação.

Após 40 dias de cultivo, as plantas foram cortadas, separadas em parte aérea e raízes e as amostras secas em estufa de circulação de ar a 60°C, pesadas, moídas e submetidas à análise de metais pesados, micro e macronutrientes. A parte aérea foi lavada cuidadosamente com água destilada, e as raízes foram separadas do solo, lavadas em água corrente até a completa remoção do solo, e finalmente lavadas com água destilada, antes de seguirem para a secagem. Para a determinação de N, procedeu-se à digestão sulfúrica, e para os demais elementos, à digestão nítrico-perclórica. Nos extratos foram determinados os teores de N pelo método de Kjeldahl, P pelo método colorimétrico, K por fotometria de chama, S por turbidimetria, e Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn e Cd por espectrofotometria de absorção atômica. Foram também determinados os teores de silício no solo e na parte aérea das plantas dos vasos que receberam aplicação de Silifétil. O silício na planta foi determinado pelo método do azul de molibdênio, após digestão em cadinhos de níquel (Furlani & Gallo, 1978), e no solo foi extraído por CaCl_2 0,0025 mol L⁻¹, como descrito por Kilmer (1965), substituindo-se apenas o ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico, usado como redutor, pelo ácido ascórbico, modificação sugerida por Raij & Camargo (1973) e utilizada por Korndörfer et al. (1999). A análise de silício no solo foi realizada após o período de incubação com os materiais, antes do transplantio das mudas, na mesma ocasião em que foram realizadas as análises de metais pesados discutidas no Capítulo 2.

Todos os dados foram submetidos à análise de variância e regressão. As equações de regressão foram ajustadas pelo programa Sigmaplot 8.0 (versão 2002), considerando-se a significância, o coeficiente de determinação (R^2) e o comportamento dos pontos na escolha das equações. Os teores de metais pesados na parte aérea das plantas foram correlacionados com o teor no solo obtido pelos extratores Mehlich-1, DTPA e BaCl_2 0,1 mol L^{-1} , discutidos no Capítulo 2, avaliando-se assim, a capacidade desses extratores em prever a disponibilidade de metais pesados no solo para plantas de mostarda.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Crescimento das plantas

A mostarda cresceu satisfatoriamente no ensaio realizado, chegando a atingir uma altura média superior a 100 cm no final do experimento. Poucos sintomas de fitotoxidez foram apresentados, sendo mais visíveis apenas no tratamento com superfosfato triplo, no qual foi verificada inclusive a morte de algumas plantas na dose mais elevada no final do experimento. O sintoma de fitotoxidez predominante foi uma clorose internerval, que evoluiu até o aparecimento de manchas roxas, na borda ou ao longo das nervuras. Nos tratamentos onde a fitotoxidez foi mais aparente, observou-se clorose seguida de necrose na ponta e borda das folhas e inflorescências, evoluindo até a necrose total da folha, que nos casos mais graves atingiu todas as folhas ocasionando a morte da planta (Figura 1). Uma visão geral do experimento e o efeito dos materiais aplicados também podem ser observados na Figura 2.

Os materiais apresentaram efeito significativo na produção de matéria seca da parte aérea para tratamentos e doses. Todos os tratamentos, com exceção do superfosfato triplo, aumentaram a massa de matéria seca da parte aérea das plantas (Figura 3).



FIGURA 1. Vista geral do ensaio com mostarda (*Brassica* sp.) aos três dias após o transplante (a) e aos 40 dias (b), e fotos dos principais sintomas de fitotoxidez observados (c, d, e).

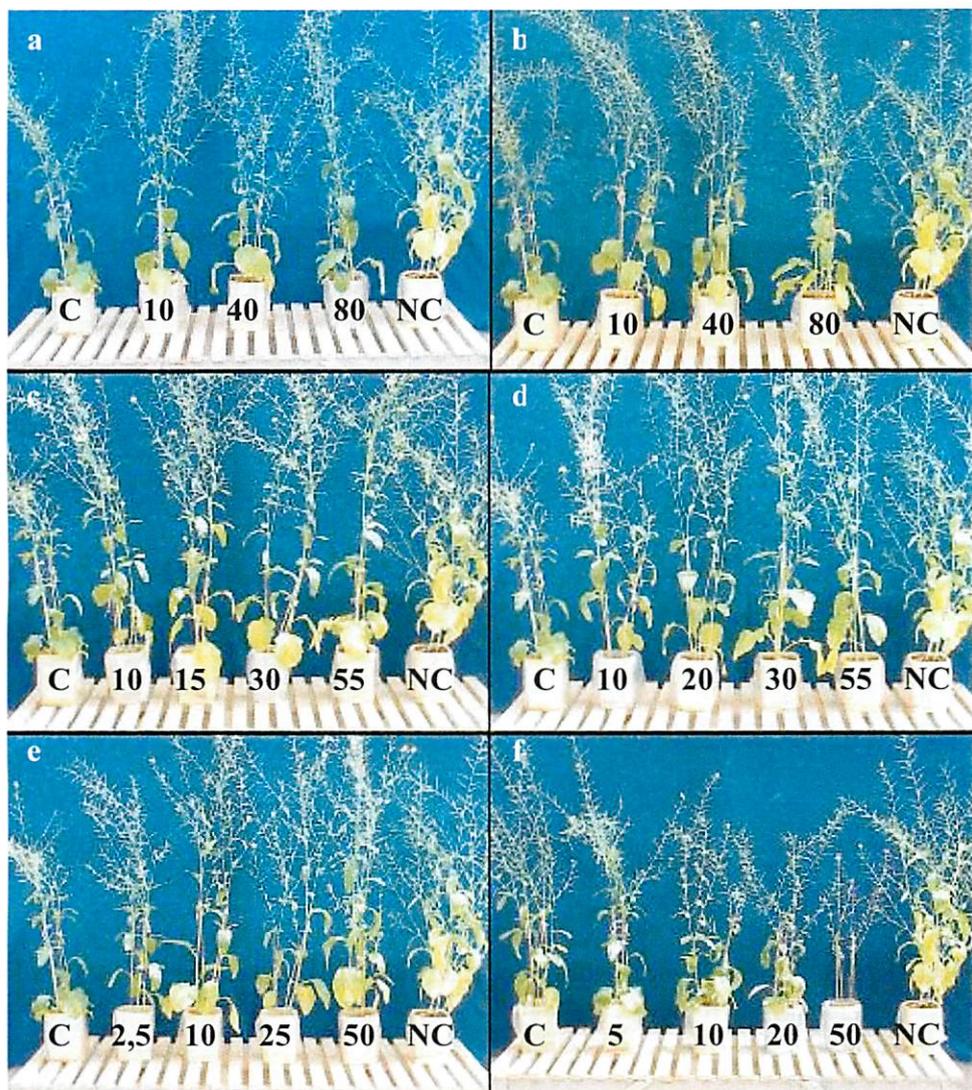


FIGURA 2. Aspectos do crescimento da mostarda (*Brassica* sp.) aos 40 dias de cultivo, após a aplicação da lama de mineração (a), Latossolo Vermelho perférico (b), “Steel Shots” (c), Beringita (d), Silifétil (e) e superfosfato triplo (f). C-Solo controle contaminado sem adição de nenhum material. NC-Solo não contaminado utilizado como referência. Os números indicam a dose aplicada em g kg^{-1} do respectivo material.

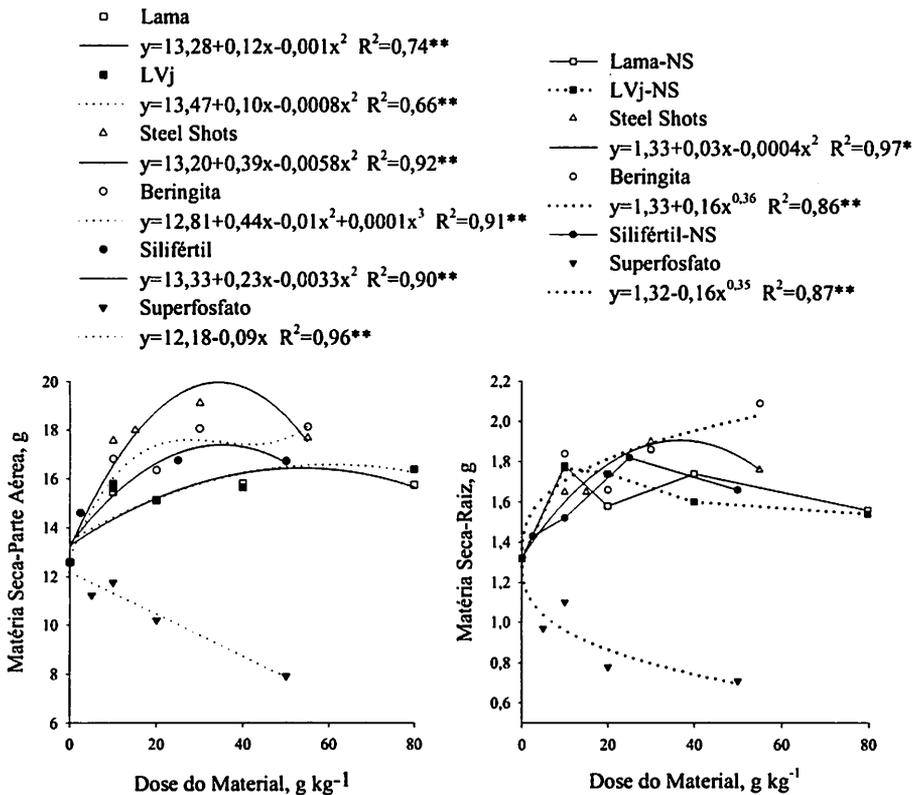


FIGURA 3. Produção de matéria seca da mostarda (*Brassica* sp.) em solo contaminado com metais pesados sob efeito de diferentes materiais.

A lama de mineração e o LVj tiveram comportamentos muito semelhantes, chegando à produção máxima de 16,44 e 16,59 g, respectivamente. O “Steel Shots” foi o material que mais promoveu o crescimento da mostarda, atingindo 19,96 g de matéria seca na dose de 34 g kg⁻¹, a partir da qual houve decréscimo da produção. A Beringita apresentou, dentro do intervalo de doses estudado, um comportamento de aumento da produção de matéria seca, atingindo 18,16 g na maior dose estudada (55 g kg⁻¹). O silifétil apresentou uma

resposta quadrática, tendo atingido um máximo de 17,39 g de matéria seca com 35 g kg⁻¹ do material. O superfosfato triplo foi o único material que provocou diminuição do crescimento das plantas, reduzindo a matéria seca da parte aérea de 12,59 g no controle para 7,92 g na maior dose deste material.

As raízes apresentaram pouco desenvolvimento, o peso de matéria seca médio das mesmas em todo o experimento foi de 1,52 g, sendo muito baixa a variação entre as doses aplicadas dos materiais. Pequenos incrementos na matéria seca das raízes foram observados apenas após a aplicação de “Steel Shots” e Beringita, assim como houve redução com a aplicação de superfosfato. O maior peso de matéria seca de raiz foi observado na dose mais alta de Beringita (2,09 g), enquanto que, no controle, o peso foi de 1,32 g. Na dose mais alta do superfosfato, o peso foi de 0,71 g.

Apesar do bom crescimento das plantas, o pouco desenvolvimento das raízes ressalta a importância de uma fertilização eficaz no estabelecimento destas plantas em solo contaminado. Ye et al. (2002) avaliaram o crescimento radicular de plantas de *Brassica chinensis* em solos de mineração de Pb e Zn e observaram que pequenas concentrações de metais pesados são suficientes para inibir o crescimento das raízes e que a deficiência de P e N também é um fator limitante ao crescimento de plantas nesse tipo de solo. Ebbs & Kochian (1997) avaliaram a tolerância de três espécies de brássica em relação a Zn e Cu em solução nutritiva, e apesar de considerarem as plantas promissoras para fitorremediação, observaram redução significativa da produção de matéria seca das raízes na presença desses elementos em solução.

As plantas de mostarda que foram cultivadas paralelamente ao ensaio, em solo com condições físicas adequadas e devidamente adubado com macro e micronutrientes, apresentaram uma produção de matéria seca de 23,35 g (média de 5 repetições), um pouco superior à média do ensaio, que foi de 14,91 g, e à produção máxima atingida com a aplicação dos materiais, que foi de 19,96 g na

dose de 34 g kg⁻¹ de “Steel Shots” aplicado ao solo. A relação parte aérea/raiz dessas plantas mantidas em solo não contaminado foi de 9,1, tendo as mesmas atingido apenas 2,56 g de peso seco das raízes, indicando que a mostarda utilizada neste estudo apresenta como característica um desenvolvimento preferencial da parte aérea, em relação às raízes. Isto pode ser um fator favorável na sua adaptação em solos que apresentam níveis tóxicos de metais, e indica que não houve fortes restrições ao crescimento das raízes no estudo.

3.2 Metais pesados na planta

Os teores de Zn e Cd na parte aérea das plantas também apresentaram resultados significativos para os efeitos dos tratamentos, das doses, e da interação entre estes dois fatores. A análise de regressão para os teores de Zn revela comportamentos semelhantes entre a lama e o LVj, que apresentaram um ajuste quadrático diminuindo os teores na parte aérea de 1.369 mg kg⁻¹ no controle para 1.172 e 879 mg kg⁻¹, respectivamente, na maior dose utilizada dos materiais (Figura 4 e Tabela 2). O “Steel Shots”, a Beringita e o Silifétil apresentaram ajustes cúbicos muito semelhantes, diminuindo os teores na planta de 1.369 mg kg⁻¹ no controle para 492, 377 e 430 mg kg⁻¹ na maior dose dos respectivos tratamentos. O superfosfato triplo elevou os teores de Zn na parte aérea das plantas, chegando a atingir 2.270 mg kg⁻¹.

Com relação aos teores de Cd na planta, a lama e o LVj também apresentaram comportamentos semelhantes, embora o LVj tenha sido mais eficiente em diminuir estes teores de 267 mg kg⁻¹ no controle até 141 mg kg⁻¹ na

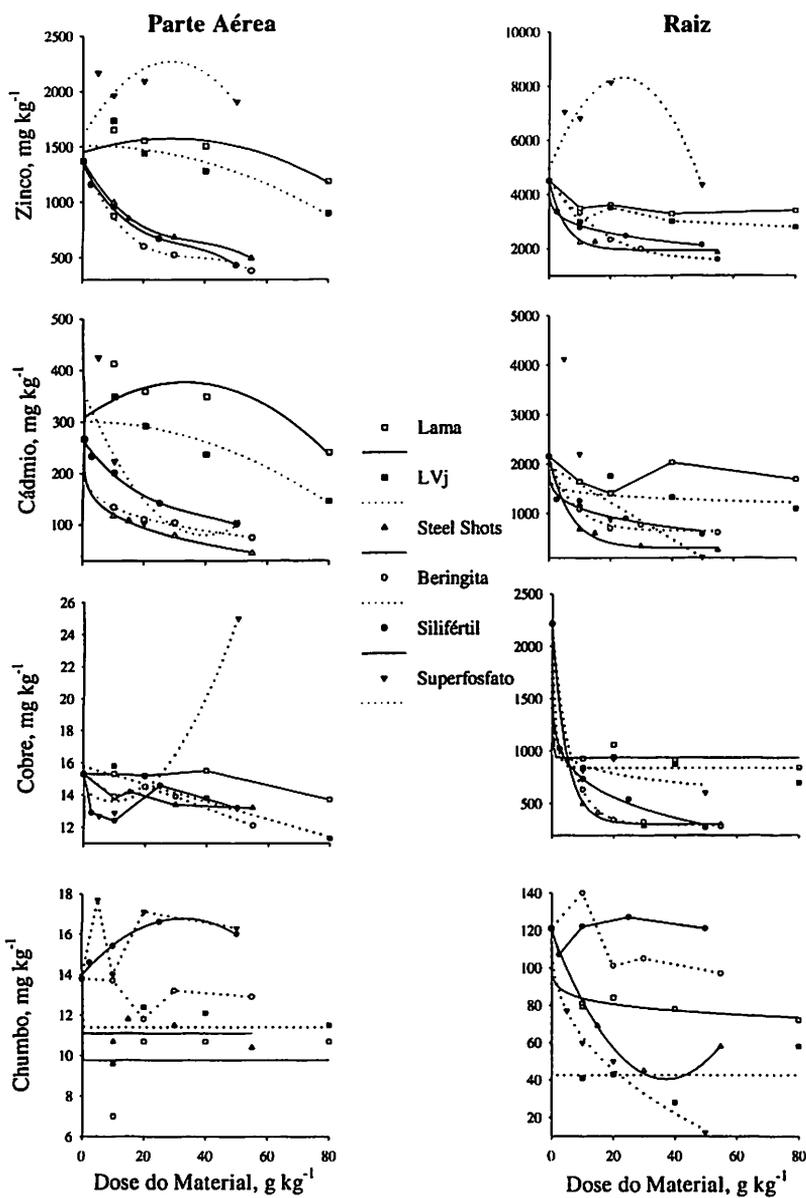


FIGURA 4. Teores de Zn, Cd, Cu e Pb na parte aérea e raiz da mostarda (*Brassica sp.*) em solo contaminado com metais pesados, sob efeito de diferentes materiais.

TABELA 2. Equações de regressão dos teores de Zn, Cd, Cu e Pb na parte aérea e raiz de plantas mostarda (*Brassica* sp.) cultivadas sob efeito de diferentes materiais.

Variável	Tratamento	Equação de Regressão ⁽¹⁾	R ²⁽²⁾
Zinco (parte aérea)	Lama	$y=1450,9+8,66x-0,15x^2$	0,80**
	LVj	$y=1510,3+0,25x-0,10x^2$	0,78**
	Steel Shots	$y=1371,3-49,83x+1,23x^2-0,011x^3$	0,99**
	Beringita	$y=1371-66,79x+1,75x^2-0,016x^3$	0,99**
	Silifétil	$y=1334,1-52,52x+1,40x^2-0,014x^3$	0,99**
	Superfosfato	$y=1600,4+46,98x-0,82x^2$	0,51**
Cádmio (parte aérea)	Lama	$y=309,3+4,13x-0,063x^2$	0,64**
	LVj	$y=300,9-0,029x-0,025x^2$	0,81**
	Steel Shots	$y=266,9-84,04x^{0,24}$	0,99**
	Beringita	$y=266-81,19x^{0,21}$	0,99**
	Silifétil	$y=261,02-7,87x+0,16x^2-0,0013x^3$	0,99**
	Superfosfato	$y=354,6-13,85x+0,17x^2$	0,60**
Cobre (parte aérea)	Lama	-----	NS
	LVj	$y=15,77-0,055x$	0,96**
	Steel Shots	-----	NS
	Beringita	-----	NS
	Silifétil	-----	NS
	Superfosfato	$y=14,3-0,14x+0,0071x^2$	0,97**
Chumbo (parte aérea)	Lama	$y=9,78+4,03e^{-8414x}$	0,56**
	LVj	$y=11,4+2,4e^{-7,68x}$	0,49*
	Steel Shots	$y=11,1+2,7e^{-429210x}$	0,82*
	Beringita	-----	NS
	Silifétil	$y=13,97+0,17x-0,0026x^2$	0,98*
	Superfosfato	-----	NS
Zinco (raiz)	Lama	-----	NS
	LVj	-----	NS
	Steel Shots	$y=1945,4+2558,7e^{-0,19x}$	0,99**
	Beringita	$y=4528,8-155,4x+2,87x^2-0,019x^3$	0,99**
	Silifétil	$y=4513,9-969,5x^{0,23}$	0,99**
	Superfosfato	$y=4944,9+280,7x-5,85x^2$	0,91**
Cádmio (raiz)	Lama	-----	NS
	LVj	$y=2153,9-546,1x^{0,12}$	0,69**
	Steel Shots	$y=294+1856,8e^{-0,14x}$	0,99**
	Beringita	$y=646+1512,7e^{-0,13x}$	0,99**
	Silifétil	$y=2147,2-605,9x^{0,23}$	0,97**
	Superfosfato	$y=1964,5-37,07x$	0,84**
Cobre (raiz)	Lama	$y=935+1279e^{-3,496x}$	0,98**
	LVj	$y=837,9+1377,1e^{-0,88x}$	0,98**
	Steel Shots	$y=303+1910,3e^{-0,22x}$	0,99**
	Beringita	$y=294+1920,2e^{-0,17x}$	0,99**
	Silifétil	$y=2214,2-1017x^{0,16}$	0,99**
	Superfosfato	$y=2214,5-1117,6x^{0,082}$	0,98**
Chumbo (raiz)	Lama	$y=120-28,37x^{0,12}$	0,99**
	LVj	$y=42,5+78,5e^{-83439x}$	0,92**
	Steel Shots	$y=119,3-4,24x+0,057x^2$	0,99**
	Beringita	-----	NS
	Silifétil	-----	NS
Superfosfato	$y=120,8-23,43x^{0,39}$	0,99**	

⁽¹⁾ Na equação, "y" representa o teor do elemento na planta e "x" a dose do material utilizado.

⁽²⁾ NS não significativo; * significativo a 5%, ** significativo a 1%.

dose mais elevada, enquanto a lama atingiu 236 mg kg^{-1} , também na maior dose (Figura 4). O “Steel Shots”, Beringita e Silifétil também foram muito eficientes em diminuir os teores de Cd na parte aérea das plantas, embora os dois primeiros tenham diminuído os teores em mais de 45% em relação ao controle já na primeira dose utilizada, atingindo-se na maior dose teores de 46 e 76 mg kg^{-1} , respectivamente. O Silifétil apresentou uma diminuição mais suave nos teores até atingir 101 mg kg^{-1} na dose de 50 g kg^{-1} . O superfosfato triplo, apesar de ter diminuído os teores de Cd na parte aérea das plantas, apresentou um ajuste muito ruim, devido aos dados observados para a dose de 5 g kg^{-1} , em média 425 mg kg^{-1} .

Para os teores de Cu na parte aérea, apenas o LVj e o superfosfato apresentaram efeitos significativos entre as diferentes doses (Figura 4). O LVj apresentou uma pequena redução nos teores desse elemento de $15,3 \text{ g kg}^{-1}$ no controle para $11,4 \text{ g kg}^{-1}$ na maior dose aplicada, enquanto o superfosfato apresentou uma forte elevação dos teores, que chegou a um máximo de $25,1 \text{ g kg}^{-1}$ na maior dose aplicada desse material.

Já os teores de Pb na parte aérea apresentaram comportamento bastante variável entre as doses aplicadas dos materiais. No entanto, para a lama, o LVj e o “Steel Shots” apresentaram um ajuste que indica diminuição dos teores já nas primeiras doses, mantendo-se constantes a partir daí. Estes três materiais reduziram os teores de Pb na parte aérea das plantas de $13,8 \text{ mg kg}^{-1}$ no controle para valores médios de 9,8, 11,4 e $11,1 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. O superfosfato apresentou tendência de elevação dos teores de Pb na parte aérea, mas devido a grande variabilidade dos dados, não foi possível prever o comportamento (sem ajuste). O Silifétil elevou os teores de Pb na parte aérea até um máximo de $16,8 \text{ mg kg}^{-1}$ na dose de 33 g kg^{-1} de solo deste material. A Beringita não apresentou efeito nos teores de Pb na parte aérea das plantas.

Com relação aos teores dos metais pesados nas raízes das plantas, observa-se que estas apresentaram sempre concentrações mais elevadas em relação à parte aérea (Figura 4), o que é um reflexo do pouco desenvolvimento das mesmas. O único elemento que apresentou um maior acúmulo nas raízes foi o Cu, com um acúmulo médio de 1,48 mg nas raízes, contra 0,22 mg de Cu acumulado em média pela parte aérea. O Zn, por sua vez, apesar da maior concentração nas raízes, apresentou um acúmulo médio de 5,47 mg nesta parte da planta, contra 17,99 mg da parte aérea, indicando que o Zn foi o metal pesado mais translocado para a parte aérea.

Os teores de Zn e Cd nas raízes apresentaram comportamentos semelhantes aos teores na parte aérea em relação às doses aplicadas dos materiais. A exceção foi a aplicação de lama, que não alterou os teores desses elementos nas raízes da planta, e o LVj que também não alterou os teores de Zn, reduzindo apenas os teores de Cd de 2.157 mg kg⁻¹ no controle para 1.092 mg kg⁻¹ na sua maior dose. O superfosfato também elevou os teores de Zn na raiz, e assim como na parte aérea, apresentou um comportamento quadrático, atingindo um máximo de 8.309 mg kg⁻¹ na dose de 24 g kg⁻¹ deste material, verificando-se redução nos teores com o aumento da dose, mas não abaixo do nível do controle. Também de forma semelhante ao que ocorreu para os teores na parte aérea, o superfosfato reduziu os teores de Cd na raiz, no entanto, valores discrepantes mais elevados nas primeiras doses também resultaram em uma péssima previsão do comportamento dos teores ao longo das doses, embora seja um indício que o efeito desse material sobre o Cd apenas ocorre em dosagens elevadas. O “Steel Shots”, a Beringita e o Silifétil também apresentaram resultados significativos de redução dos teores de Zn e Cd nas raízes, demonstrando serem estes materiais os mais eficientes em reduzir a biodisponibilidade destes elementos.

Já para os teores de Cu e Pb nas raízes, os resultados foram um pouco diferentes dos apresentados para a parte aérea (Figura 4). O “Steel Shots”, a

Beringita e o Silifétil foram os mais eficientes em reduzir o teor de Cu nas raízes das plantas, pois reduziram os teores de 2.215 mg kg⁻¹ no controle para 304, 295 e 298 mg kg⁻¹, respectivamente, nas maiores doses aplicadas. A lama e o LVj, embora em menor proporção, também reduziram o teor de Cu na raiz de forma exponencial, reduzindo os teores até 936 e 838 mg kg⁻¹, respectivamente, já nas doses mais baixas aplicadas. O superfosfato também reduziu os teores de Cu na raiz até um mínimo de 673 mg kg⁻¹, possivelmente devido a uma maior translocação deste elemento, uma vez que se verificaram altos teores de Cu na parte aérea com a aplicação de superfosfato.

Com relação aos teores de Pb na raiz, a Beringita e o Silifétil não apresentaram nenhum efeito entre suas doses. O superfosfato foi o material mais eficiente, reduzindo os teores de 121 mg kg⁻¹ no controle para 13 mg kg⁻¹ na dose mais alta aplicada. A lama, o LVj e o “Steel Shots” também reduziram os teores de Pb nas raízes, chegando a 73, 43 e 40 mg kg⁻¹, respectivamente.

Utilizando-se os teores de metais pesados em plantas considerados tóxicos por Kabata-Pendias & Pendias (2001), que seriam níveis superiores à faixa de 100 a 400 mg kg⁻¹ para o Zn, 5 a 30 mg kg⁻¹ para o Cd, 20 a 100 mg kg⁻¹ para o Cu e 30 a 300 mg kg⁻¹ para o Pb, observa-se que os teores de Cu e Pb na parte aérea não ultrapassaram estes níveis (Figura 4). Portanto, as variações ocorridas após a aplicação dos materiais tornam-se de pouca importância. No entanto, para o Zn e Cd, elementos que em média apresentaram teores superiores às faixas consideradas tóxicas na parte aérea, observa-se que alguns materiais foram capazes de reduzir os teores destes elementos para próximo da faixa considerada crítica. Para o Zn, o “Steel Shots”, a Beringita e o Silifétil foram os materiais mais eficientes, e para o Cd, o “Steel Shots” foi o material que mais se destacou, sendo o único que chegou próximo a atingir teores dentro da faixa crítica, seguido de perto pela Beringita, Silifétil e Superfosfato, que apesar de não terem se aproximado da faixa crítica na redução dos teores, provocaram uma

redução de mais de 50% em relação ao controle. Ebbs et al. (1997), avaliando a fitoextração de Zn e Cd por espécies de brássicas, observaram médias de 2.000 e 40 mg kg⁻¹ para os teores desses elementos, respectivamente, na parte aérea das plantas cultivadas em solução nutritiva, embora as mesmas tenham apresentado reduzido crescimento e apresentado fortes sintomas de fitotoxidez.

O LVj, por sua vez, apesar de não ter apresentado a mesma eficiência do “Steel Shots”, Beringita e Silifétil na redução dos teores de Zn e Cd na parte aérea, deve ser considerado como amenizante, pois apresentou sempre tendência de redução dos teores, tanto na parte aérea quanto nas raízes. O contrário ocorreu para o superfosfato, que apesar de um efeito de redução nos teores de Cd, apresentou um aumento significativo nos teores de Zn, tanto na parte aérea quanto nas raízes, não sendo recomendada, portanto, a aplicação deste material em solos multicontaminados que contenham Zn, como o utilizado neste estudo.

Os metais acumulados na planta demonstraram a alta eficiência do “Steel Shots”, Beringita e Silifétil na redução da disponibilidade de Zn e Cd (Figura 5). Observa-se o pouco efeito da lama e do LVj e um aumento do acúmulo de Zn com a aplicação de superfosfato, que apresentou um valor menor na última dose utilizada devido ao baixo crescimento da planta nesta condição. Ressalta-se, no entanto, que o superfosfato apresentou um efeito significativo na redução do acúmulo de cádmio na planta.

O potencial do “Steel Shots” e da Beringita na remediação de solos contaminados já é conhecido para solos europeus (Vangronsveld et al., 1995; Vangronsveld et al., 1996; Mench et al., 1998), sendo inclusive estes materiais muito usados para efeito de comparação com outros amenizantes promissores, sendo um bom exemplo disso, o trabalho de Lombi et al. (2002). Materiais à base de óxidos de ferro também têm sido bastante avaliados como amenizantes da toxidez de metais pesados, inclusive originando materiais registrados, como o Fe-richTM, um rejeito à base de óxido de ferro (Chlopecka & Adriano, 1997).

- Lama
- $y=25,75+0,27x-0,0037x^2$ $R^2=0,60^{**}$
- LVj
- ⋯ $y=26,69+0,11x-0,0028x^2$ $R^2=0,60^{**}$
- △ Steel Shots
- $y=22,75-0,20x$ $R^2=0,99^{**}$
- Beringita
- ⋯ $y=23,91-0,53x+0,0051x^2$ $R^2=0,95^{**}$
- Silifétil
- $y=22,20-0,24x$ $R^2=0,99^{**}$
- ▼ Superfosfato
- ⋯ $y=6,11+0,47x-0,013x^2$ $R^2=0,81^{**}$

- Lama
- $y=6,96+0,11x-0,0014x^2$ $R^2=0,58^{**}$
- LVj
- ⋯ $y=6,85+0,02x-0,0006x^2$ $R^2=0,85^{**}$
- △ Steel Shots
- $y=6,31-1,54x^{0,30}$ $R^2=0,99^{**}$
- Beringita
- ⋯ $y=2,73+3,60e^{-0,09x}$ $R^2=0,97^{**}$
- Silifétil
- $y=5,69-0,006x$ $R^2=0,97^{**}$
- ▼ Superfosfato
- ⋯ $y=8,09-0,34x+0,0039x^2$ $R^2=0,77^{**}$

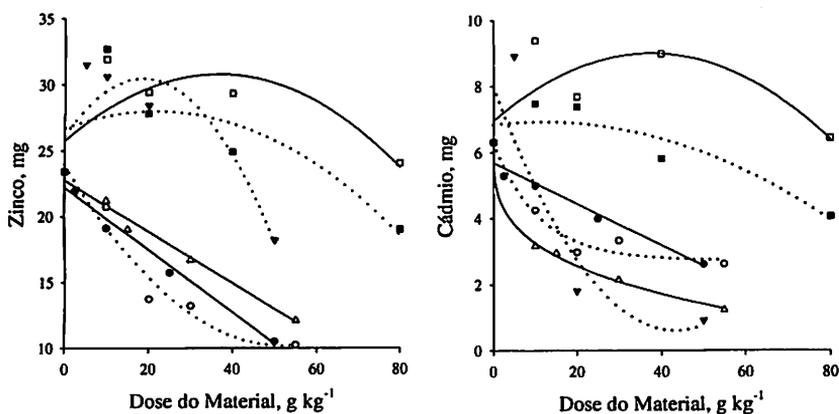


FIGURA 5. Zn e Cd acumulado na mostarda (*Brassica* sp.) cultivada em solo contaminado tratado com diferentes materiais.

Os óxidos de ferro têm normalmente sido eficientes como amenizantes da toxidez de metais pesados. Chlopecka e Adriano (1997) concluíram que o Fe-richTM na dose de 50 g kg⁻¹ de solo foi bastante eficiente na redução da disponibilidade de Cd e Pb, devido a este material ser rico em ferrihidrita, um mineral de óxido de ferro pouco cristalino, conseqüentemente bastante reativo. Já Lombi et al. (2003) testaram um resíduo rico em óxido de ferro obtido do processamento da bauxita, concluindo que o mesmo é mais eficiente que a Beringita na retenção de Zn, Cd e Cu em solos contaminados. Os materiais

testados neste estudo (lama e LVj) são materiais ricos em óxidos de ferro cristalinos, portanto de menor reatividade, mas que podem, a longo prazo, ser bastante efetivos, e também mais resistentes que outros amenizantes em relação a mudanças ambientais, como uma eventual acidificação do solo, situações que não foram testadas aqui.

Materiais à base de silício também têm sido testados em diversos estudos de remediação de solos contaminados com metais pesados (Mench et al., 2000; Chen et al., 2000; Cheng & Hseu, 2002), apresentando, no geral, bons resultados. As escórias, no entanto, diferem muito em relação à sua solubilidade (Pereira et al., 2003), o que influi bastante nos resultados apresentados pelas mesmas no solo. Chen et al. (2000) atribuíram o bom desempenho da escória utilizada em seu estudo ao alto teor de silício disponível apresentado pela mesma. O resultado promissor do Silifétil neste estudo pode ter sido efeito de uma imobilização de metais no solo, o que ficou claro através da diminuição dos teores de metais extraídos por BaCl_2 com a aplicação deste material, discutido no Capítulo 2. De acordo com Dietzel (2000) e Paim (2002), quando a concentração de H_4SiO_4 na fase líquida do solo ultrapassa 120 mg L^{-1} de SiO_2 , o H_4SiO_4 polimeriza-se formando espécies que possuem mais de 10 átomos de Si e cuja estabilidade em solução depende de um determinado grau de acidez. Em condições de moderada basicidade os polímeros combinam-se com os metais pesados imobilizando-os como precipitados. No entanto, pode também ter havido um efeito fisiológico do silício na planta. Observa-se que, conforme a regressão da Figura 6, a planta atingiu um máximo de $3,78 \text{ g kg}^{-1}$ de Si na parte aérea com 36 g kg^{-1} de Silifétil no solo, praticamente a mesma dose onde foi obtida a produção máxima de matéria seca. Observa-se, porém, que os teores extraídos do solo não foram crescentes com a aplicação de Silifétil, que é considerada uma fonte de silício de baixa solubilidade (Pereira et al., 2003). Quando correlacionado com a produção de matéria seca, apenas o teor de Si no

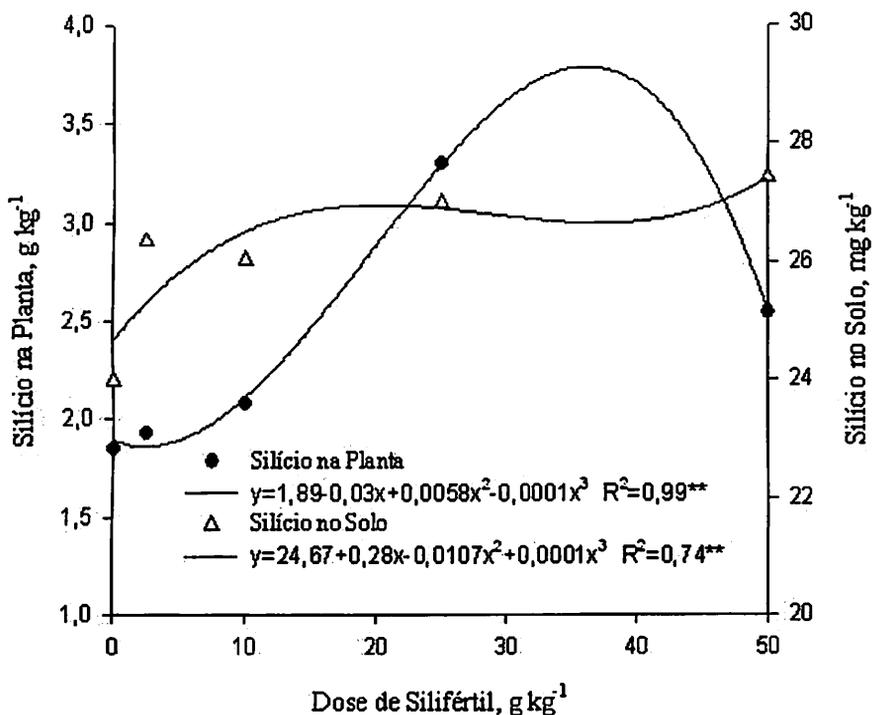


FIGURA 6. Teores de silício no solo (CaCl_2 $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$) e na planta em solo contaminado com metais pesados após adição de Silifertil.

solo apresentou significância ($r=0,95$, $P \leq 0,01$), não havendo correlação significativa entre os teores na planta e a produção de matéria seca.

Estudos com superfosfato triplo como amenizante da contaminação de metais pesados são encontrados na literatura (Hettiarachchi et al., 2001; Hettiarachchi & Pierzynski, 2002), mas visando a imobilização de Pb em solos. Como esse elemento não se encontrava em concentrações críticas no solo empregado no presente estudo, a adição do superfosfato triplo não tem qualquer efeito benéfico para a mostarda (*Brassica* sp.).

Os teores dos macronutrientes, B, Fe e Mn, na parte aérea foram avaliados para verificar se houve algum efeito dos amenizantes utilizados (Anexo 8A). Como a espécie utilizada neste estudo é uma espécie nativa, foram utilizados como parâmetros de comparação, os teores nas plantas que foram cultivadas em solo não contaminado, o que seria no caso uma boa referência principalmente para se verificarem possíveis deficiências decorrentes da aplicação dos materiais. Estas plantas apresentaram em média 16 g kg⁻¹ de N, 3,7 g kg⁻¹ de P, 13 g kg⁻¹ de K, 9,2 g kg⁻¹ de Ca, 5,9 g kg⁻¹ de Mg, 77 mg kg⁻¹ de B, 74 mg kg⁻¹ de Fe e 28 mg kg⁻¹ de Mn. A partir desses valores, pode-se observar baixos teores de P na planta mesmo após a aplicação de superfosfato. Isto pode estar relacionado com a diminuição do pH do solo após a aplicação do superfosfato (Figura 2, capítulo 2), tornando os metais Zn e Cu mais disponíveis para a planta (Tabela 5, capítulo 2), afetando assim o crescimento das raízes e a absorção de P.

As correlações entre os teores dos metais no solo, obtidos pelos extratores Mehlich-1, DTPA e BaCl₂ (discutidos no Capítulo 2), e os metais na planta indicam que o Zn e o Cd foram os metais com melhor previsão de disponibilidade, e que os maiores e mais consistentes valores de “r” foram obtidos para o extrator BaCl₂ (Tabela 3). No entanto, é importante salientar que vários tratamentos diferentes foram utilizados nesse estudo, o que contribui para os baixos valores de “r” obtidos em alguns casos. Os resultados das correlações confirmam o potencial dos extratores salinos como indicadores da disponibilidade de metais com as características do solo aqui estudado. No entanto, Abreu et al. (2002) salientam que soluções salinas têm baixo poder de extração, limitando o uso destes em solos com níveis muito baixos de metais. No presente estudo, isto não ocorreu, sugerindo este tipo de extrator como o mais adequado para avaliação da disponibilidade de metais pesados nestas condições.

TABELA 3. Coeficientes de correlação obtidos entre os metais extraídos do solo por diferentes extratores e os metais na planta.

Extratores	Zn	Cd	Cu	Pb
.....Concentração na Parte Aérea.....				
Mehlich-1	-0,24**	0,52**	-0,10 ^{ns}	0,03 ^{ns}
DTPA	-0,03 ^{ns}	0,46**	-0,09 ^{ns}	0,05 ^{ns}
BaCl ₂	0,85**	0,72**	0,68**	0,22**
.....Acumulado na Planta.....				
Mehlich-1	-0,21**	0,52**	0,41**	0,33**
DTPA	0,25**	0,54**	0,09 ^{ns}	0,47**
BaCl ₂	0,58**	0,73**	-0,18*	-0,07 ^{ns}

4 CONCLUSÕES

Os materiais estudados apresentaram efeitos diferenciados no crescimento e absorção de metais pela mostarda (*Brassica* sp.).

Com exceção do superfosfato triplo, todos os demais materiais apresentaram ação amenizante do excesso de metais pesados no solo.

O “Steel Shots”, a Beringita e o Silifétil foram os materiais mais eficientes em reduzir a disponibilidade dos metais pesados para a planta, favorecendo o crescimento da mostarda no solo contaminado. Por isso, os mesmos apresentam grande potencial para aplicação em programas de recuperação de áreas degradadas pelo excesso de metais pesados no solo.

O BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹ foi o extrator mais eficiente em indicar a disponibilidade de Zn, Cd, Cu e Pb para a mostarda nas condições estudadas.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v. 2, p. 645-692.

ACCIOLY, A. M. A. **Amenizantes e estratégias para estabelecimento de vegetação em solos de áreas contaminadas por metais pesados**. 2001. 186p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

BARCELÓ, J.; GUEVARA, P.; POSCHENRIEDER, C. H. Silicon amelioration of aluminum toxicity in teosinte (*Zea mays* L. ssp. *mexicana*). **Plant and Soil**, The Hague, v. 154, n. 2, p. 249-255, July 1993.

BOISSON, J.; MENCH, M.; VANGRONSVELD, A.; RUTTENS, A.; KOPPONEN, P.; DE KOE, T. Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: evaluation by means of chemical extraction. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 30, n. 3/4, p. 365-387, 1999.

BOWEN, J. E. Manganese-silicon interaction and its effect on growth of sudan grass. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 37, n. 3, p. 577, 1972.

CAO, R. X.; LENA, L. Q.; CHEN, M.; SINGH, S. P.; HARRIS, W. G. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 122, n. 1, p. 19-28, 2003.

CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Estabelecimento de plantas herbáceas em solo com contaminação de metais pesados e inoculação de fungos micorrízicos arbusculares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1443-1452, dez. 2001.

CHEN, H. M.; ZHENG, C. R.; TU, C.; SHEN, Z. G. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, n. 1/2, p. 229-234, July 2000.

CHENG, S. F.; HSEU, Z. Y. In-situ immobilization of cadmium and lead by different amendments in two contaminated soils. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 140, n. 1/4, p. 73-84, Oct. 2002.

CHLOPECKA, A.; ADRIANO, D. C. Influence of zeolite, apatite, and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 207, n. 2/3, p. 195-206, Nov. 1997.

CHLOPECKA, A.; ADRIANO, D. C. Mimicked in situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 30, n. 11, p. 3294-3303, Nov. 1996.

CLARK, R. B. Characterization of phosphatases of intact maize roots. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 36, n. 3, p. 458-460, May/June 1975.

DIETZEL, M. Dissolution of silicates and stability of heavy metal. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 64, n. 19, p. 3275-3281, Oct. 2000.

EBBS, S. D.; KOCHIAN, L. V. Toxicity of zinc and copper to Brassica species: implications for phytoremediation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 3, p. 776-781, May/June 1997.

EBBS, S. D.; LASAT, M. M.; BRADY, D. J.; CORNISH, J.; GORDON, R.; KOCHIAN, L. V. Phytoextraction of cadmium and zinc from a contaminated soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 5, p. 1424-1430, Sept./Oct. 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS, Documentos, 1).

EPSTEIN, E. Silicon. **Annual Review in Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 50, p. 641-664, 1999.

FURLANI, P. R.; GALLO, J. R. Determinação de silício em material vegetal, pelo método colorimétrico do "azul-de-molibdênio". **Bragantia**, Campinas, v. 37, p. V-XI, jan. 1978.

HAMON, R. E.; MCLAUGHLIN, M. J.; COZENS, G. Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 36, n. 18, p. 3991-3996, Sept. 2002.

HETTIARACHCHI, G. M.; PIERZYNSKI, G. M.; RANSON, M. D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 4, p. 1214-1221, July/Aug. 2001.

HETTIARACHCHI, G. M.; PIERZYNSKI, G. M.; RANSON, M. D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 34, n. 21, p. 4614-4619, Nov. 2000.

HETTIARACHCHI, G. M.; PIERZYNSKI, G. M. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. **Journal of Environmental Quality**, Washington, v. 31, p. 564-572, Mar./Apr. 2002.

HORST, W. J.; MARSCHNER, H. Effect of silicon on manganese tolerance of bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.). **Plant and Soil**, The Hague, v. 50, n. 2, p. 287-303, Oct. 1978.

JOHNSON, C. M.; ULRICH, A. **Analytical methods for use in plant analysis**. California: California Agricultural Experimental Station, 1969. p. 27-33. (Bulletin, 766).

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

KILMER, V. J. Silicon. In: BLACK, C. A. **Methods of soil analysis**. Madison: ASA, 1965. p. 959-962.

KORNDORFER, G. H.; COELHO, N. M.; SNYDER, G. H.; MIZUTAMI, C. T. Avaliação de métodos de extração de silício em solos cultivados com arroz de

sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 1, p. 101-106, jan./mar. 1999.

LIMA FILHO, O. F.; LIMA, M. T. G.; TSAI, S. M. O silício na agricultura. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 87, p. 1-7, set. 1999.

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

LOMBI, E.; HAMON, R. E.; MCGRATH, S. P.; MCLAUGHLIN, M. J. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 37, n. 5, p. 979-984, 2003.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; ZHANG, G.; SUN, B.; FITZ, W.; ZHANG, H.; MCGRATH, S. P. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 118, n. 3, p. 435-443, 2002.

MAENPAA, K. A.; KUKKONEN, J. V. K.; LYDY, M. J. Remediation of heavy metal-contaminated soils using phosphorus: evaluation of bioavailability using an earthworm bioassay. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 43, n. 4, p. 389-398, Nov. 2002.

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

McGOWEN, S. L.; BASTA, N. T.; BROWN, G. O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 2, p. 493-500, Mar./Apr. 2001.

MENCH, M.; VANGRONSVELD, J.; DIDIER, V.; CLIJSTERS, H. Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical-agents in a limed-silty soil. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 86, n. 3, p. 279-286, 1994.

MENCH, M.; VANGRONSVELD, J.; LEPP, N. W.; EDWARDS, R. Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S. D. (Ed.). **Metal-contaminated soils: in situ inactivation and phytoremediation**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 151-181.

MENCH, M. J.; MANCEAU, A.; VANGRONSVELD, J.; CLIJSTERS, H.; MOCQUOT, B. Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge-borne zinc. *Agronomie*, Paris, v. 20, n. 4, p. 383-397, May/June 2000.

OSTE, L. A.; DOLFING, J.; MA, W. C.; LEXMOND, T. M. Effect of beringite on cadmium and zinc uptake by plants and earthworms: more than a liming effect? *Environmental Toxicology and Chemistry*, Pensacola, v. 20, n. 6, p. 1339-1345, June 2001.

PAIM, L. A. **Contaminação do solo por metais pesados: silício e fósforo como agentes amenizadores**. 2002. 67 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PEREIRA, H. S.; KORNDÖRFER, G. H.; MOURA, W. F.; CORRÊA, G. F. Extratores de silício disponível em escórias e fertilizantes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 27, n. 2, mar./abr. 2003.

RAIJ, B. VAN; CAMARGO, O. A. Sílica solúvel em solos. *Bragantia*, Campinas, v. 32, n. 11, p. 223-236, jul. 1973.

RIBEIRO FILHO, M. R.; CURTI, N.; SIQUEIRA, J. O.; MOTTA, P. E. F. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 23, n. 2, abr./jun. 1999.

SIMÃO, J. B. P. **Mitigação da fitotoxidez de metais pesados no solo, através do uso de materiais orgânicos e inorgânicos**. 1999. 135 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

SISTANI, K. R.; SAVANT, N. K.; REDDY, K. C. Effect of rice hull ash on rice seedling growth. *Journal of Plant Nutrition*, New York, v. 20, n. 1, p. 195-201, 1997.

STANFORTH, R.; QIU, J. Effect of phosphate treatment on the solubility of lead in contaminated soil. **Environmental Geology**, New York, v. 41, n. 1/2, p. 1-10, Nov. 2001.

VANGRONSVELD, J.; COLPAERT, J. V.; TICHELEN, K. K. VAN Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physico-chemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 94, n. 2, p. 131-140, 1996.

VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S. D. Introduction to the concepts. In: VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S. D. (Ed.). **Metal-contaminated soils: in situ inactivation and phytorestoration**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 1-15.

VANGRONSVELD, J.; RUTTENS, A. In-situ reclamation techniques for heavy metal contaminated soils. In: SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S.; LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; FURTINI NETO, A. E.; FAQUIN, V.; CARVALHO, J. G. (Ed.). **Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas**. Lavras: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, 1999. p. 389-404.

VANGRONSVELD, J.; VAN ASSCHE, F.; CLIJSTERS, H. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: *in-situ* metal immobilization and revegetation. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 87, n. 1, p. 51-59, Jan. 1995.

WANG, Y. M.; CHEN, T. C.; YEH, K. J.; SHUE, M. F. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 88, n. 1, p. 63-74, Nov. 2001.

WHITBREAD-ABRUTAT, P. H. The potencial of some soil amendments to improve tree growth on metalliferous mine wastes. **Plant and Soil**, The Hague, v. 192, p. 199-217, 1997.

YANG, J.; MOSBY, D. E.; CASTEEL, S. W.; BLANCHAR, R. W. Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated urban soil. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 35, n. 17, p. 3553-3559, Sep. 2001.

YE, Z. H.; SHU, W. S.; ZHANG, Z. Q.; LAN, C. Y.; WONG, M. H. Evaluation of major constraints to revegetation of lead/zinc mine tailings using bioassay techniques. **Chemosphere**, Oxford, v. 47, n. 10, p. 1103-1111, June 2002.

ANEXOS

Anexo A		Página
TABELA 1A	Teores de Zn, Cd, Cu e Pb extraídos pelo Mehlich-1 após a incubação do solo contaminado com os diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).....	93
TABELA 2A	Teores de Zn, Cd, Cu e Pb extraídos pelo DTPA após a incubação do solo contaminado com os diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).....	94
TABELA 3A	Teores de Zn, Cd, Cu e Pb extraídos pelo BaCl_2 0,1 mol L ⁻¹ após a incubação do solo contaminado com os diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).....	95
TABELA 4A	Produção de matéria seca (MS) da mostarda (<i>Brassica</i> sp.) em solo contaminado com metais pesados sob efeito de diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).....	96
TABELA 5A	Teores de Zn, Cd, Cu e Pb na parte aérea da mostarda (<i>Brassica</i> sp.) em solo contaminado com metais pesados, sob efeito de diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).....	97
TABELA 6A	Teores de Zn, Cd, Cu e Pb nas raízes da mostarda (<i>Brassica</i> sp.) em solo contaminado com metais pesados, sob efeito de diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).....	98
TABELA 7A	Metais acumulados nas plantas de mostarda (<i>Brassica</i> sp.) cultivadas sob efeito dos diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).....	99
TABELA 8A	Teores de nutrientes na parte aérea das plantas de mostarda (<i>Brassica</i> sp.) cultivadas sob efeito de diferentes materiais.....	100

Anexo B		Página
FIGURA 1B	Difratograma de raios-X da lama de mineração. CoK α . Gt: goethita; Hm: hematita; Qz: quartzo.....	101
FIGURA 2B	Difratograma de raios-X da fração argila do Latossolo Vermelho perférico (LVj). CuK α . Gt: goethita; Hm: hematita; Mh: maghemita.....	102

TABELA 1A. Teores de Zn, Cd, Cu e Pb extraídos pelo Mehlich-1 após a incubação do solo contaminado com os diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).

TRATAMENTO	Zn	Cd	Cu	Pb
mg kg ⁻¹			
Controle	13949	134	1526	245
Lama 10g/kg	13225	141	1532	212
Lama 20g/kg	13777	135	1519	246
Lama 40g/kg	14709	141	1545	273
Lama 80g/kg	13741	133	1449	235
Controle	13949	134	1526	245
LVj 10g/kg	14793	147	1523	258
LVj 20g/kg	12985	137	1466	213
LVj 40g/kg	12900	131	1463	210
LVj 80g/kg	13039	125	1393	209
Controle	13949	134	1526	245
Steel Shots 10g/kg	13797	127	1455	208
Steel Shots 15g/kg	12444	117	1414	167
Steel Shots 30g/kg	10905	106	1320	125
Steel Shots 55g/kg	10745	102	1235	127
Controle	13949	134	1526	245
Beringita 10g/kg	14293	137	1482	270
Beringita 20g/kg	14011	132	1477	254
Beringita 30g/kg	13839	133	1406	256
Beringita 55g/kg	12444	118	1357	250
Controle	13949	134	1526	245
Silifétil 2,5g/kg	25018	146	1522	253
Silifétil 10g/kg	34578	151	1493	262
Silifétil 25g/kg	36239	144	1442	259
Silifétil 50g/kg	28416	128	1346	239
Controle	13949	134	1526	245
Superfosfato 5g/kg	13538	145	1465	269
Superfosfato 10g/kg	12526	135	1273	197
Superfosfato 20g/kg	12335	130	1217	162
Superfosfato 50g/kg	12663	127	1266	159

TABELA 2A. Teores de Zn, Cd, Cu e Pb extraídos pelo DTPA após a incubação do solo contaminado com os diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).

TRATAMENTO	Zn	Cd	Cu	Pb
mg kg ⁻¹			
Controle	1603	60,7	110	9,37
Lama 10g/kg	1620	56,0	109	10,77
Lama 20g/kg	1613	57,2	108	10,18
Lama 40g/kg	1592	54,6	105	10,28
Lama 80g/kg	1612	54,8	106	8,77
Controle	1603	60,7	110	9,37
LVj 10g/kg	1594	55,8	100	9,54
LVj 20g/kg	1607	54,1	109	9,13
LVj 40g/kg	1585	51,4	104	8,35
LVj 80g/kg	1533	45,0	107	6,27
Controle	1603	60,7	110	9,37
Steel Shots 10g/kg	1464	37,2	107	4,01
Steel Shots 15g/kg	1463	38,0	111	1,60
Steel Shots 30g/kg	1366	30,8	109	0,34
Steel Shots 55g/kg	1379	27,9	105	0,31
Controle	1603	60,7	110	9,37
Beringita 10g/kg	1633	63,4	98	11,80
Beringita 20g/kg	1553	60,6	108	13,63
Beringita 30g/kg	1534	60,4	104	13,92
Beringita 55g/kg	1548	59,9	109	17,05
Controle	1603	60,7	110	9,37
Silifétil 2,5g/kg	1627	61,0	102	10,82
Silifétil 10g/kg	1621	61,2	104	12,69
Silifétil 25g/kg	1584	58,2	104	12,15
Silifétil 50g/kg	1589	61,4	110	11,04
Controle	1603	60,7	110	9,37
Superfosfato 5g/kg	1535	72,5	108	9,28
Superfosfato 10g/kg	1513	61,4	102	7,43
Superfosfato 20g/kg	1473	39,3	102	3,28
Superfosfato 50g/kg	1236	23,4	101	1,37

TABELA 3A. Teores de Zn, Cd, Cu e Pb extraídos pelo BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹ após a incubação do solo contaminado com os diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).

TRATAMENTO	Zn	Cd	Cu	Pb
mg kg ⁻¹			
Controle	389	75,4	1,13	6,19
Lama 10g/kg	412	76,1	0,75	4,14
Lama 20g/kg	349	73,2	0,87	4,14
Lama 40g/kg	298	66,2	0,84	4,34
Lama 80g/kg	271	63,7	0,84	3,96
Controle	389	75,4	1,13	6,19
LVj 10g/kg	297	71,4	0,80	4,00
LVj 20g/kg	313	70,6	0,87	4,03
LVj 40g/kg	336	70,1	0,79	4,36
LVj 80g/kg	316	64,2	0,76	3,65
Controle	389	75,4	1,13	6,19
Steel Shots 10g/kg	225	52,3	0,82	5,70
Steel Shots 15g/kg	201	49,2	0,85	5,21
Steel Shots 30g/kg	109	31,3	0,66	5,79
Steel Shots 55g/kg	87	22,5	0,73	5,21
Controle	389	75,4	1,13	6,19
Beringita 10g/kg	270	66,7	0,95	5,38
Beringita 20g/kg	93	51,0	0,72	4,22
Beringita 30g/kg	64	43,3	0,70	5,44
Beringita 55g/kg	21	27,3	0,55	4,84
Controle	389	75,4	1,13	6,19
Silifétil 2,5g/kg	333	72,5	1,15	5,83
Silifétil 10g/kg	264	72,3	0,78	3,97
Silifétil 25g/kg	186	60,9	0,67	3,77
Silifétil 50g/kg	121	52,3	0,70	3,85
Controle	389	75,4	1,13	6,19
Superfosfato 5g/kg	524	67,6	1,53	6,27
Superfosfato 10g/kg	580	55,2	2,44	6,05
Superfosfato 20g/kg	639	41,9	5,62	5,68
Superfosfato 50g/kg	703	37,8	21,78	5,34

TABELA 4A. Produção de matéria seca (MS) da mostarda (*Brassica* sp.) em solo contaminado com metais pesados sob efeito de diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).

TRATAMENTO	MS-PARTE AÉREA	MS-RAIZ	MS-TOTAL
	-----g-----		
Controle	12,59	1,32	13,92
Lama 10g/kg	15,46	1,78	17,25
Lama 20g/kg	15,12	1,58	16,70
Lama 40g/kg	15,82	1,74	17,55
Lama 80g/kg	15,76	1,56	17,32
Controle	12,59	1,32	13,92
LVj 10g/kg	15,79	1,77	17,56
LVj 20g/kg	15,14	1,74	16,88
LVj 40g/kg	15,66	1,60	17,26
LVj 80g/kg	16,39	1,54	17,93
Controle	12,59	1,32	13,92
Steel Shots 10g/kg	17,56	1,65	19,21
Steel Shots 15g/kg	17,99	1,65	19,65
Steel Shots 30g/kg	19,12	1,90	21,01
Steel Shots 55g/kg	17,67	1,76	19,44
Controle	12,59	1,32	13,92
Beringita 10g/kg	16,82	1,84	18,66
Beringita 20g/kg	16,35	1,66	18,01
Beringita 30g/kg	18,05	1,86	19,91
Beringita 55g/kg	18,13	2,09	20,22
Controle	12,59	1,32	13,92
Silifértil 2,5g/kg	14,61	1,43	16,04
Silifértil 10g/kg	15,58	1,52	17,10
Silifértil 25g/kg	16,75	1,82	18,57
Silifértil 50g/kg	16,72	1,66	18,38
Controle	12,59	1,32	13,92
Superfosfato 5g/kg	11,24	0,97	12,21
Superfosfato 10g/kg	11,76	1,10	12,86
Superfosfato 20g/kg	10,21	0,78	10,99
Superfosfato 50g/kg	7,92	0,71	8,63

TABELA 5A. Teores de Zn, Cd, Cu e Pb na parte aérea da mostarda (*Brassica* sp.) em solo contaminado com metais pesados, sob efeito de diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).

TRATAMENTO	Zn	Cd	Cu	Pb
mg kg ⁻¹			
Controle	1369	267	15,3	13,8
Lama 10g/kg	1652	413	15,3	7,0
Lama 20g/kg	1555	359	15,2	10,7
Lama 40g/kg	1504	348	15,5	10,7
Lama 80g/kg	1183	241	13,7	10,7
Controle	1369	267	15,3	13,8
LVj 10g/kg	1737	348	15,8	9,6
LVj 20g/kg	1441	292	14,5	12,4
LVj 40g/kg	1280	237	13,8	12,1
LVj 80g/kg	897	146	11,3	11,5
Controle	1369	267	15,3	13,8
Steel Shots 10g/kg	997	117	13,8	10,7
Steel Shots 15g/kg	850	108	14,2	11,8
Steel Shots 30g/kg	683	79	13,4	11,5
Steel Shots 55g/kg	492	44	13,2	10,4
Controle	1369	267	15,3	13,8
Beringita 10g/kg	870	134	13,9	13,7
Beringita 20g/kg	601	110	14,5	11,8
Beringita 30g/kg	524	104	13,9	13,2
Beringita 55g/kg	377	74	12,1	12,9
Controle	1369	267	15,3	13,8
Silifétil 2,5g/kg	1157	233	12,9	14,6
Silifétil 10g/kg	959	201	12,4	15,4
Silifétil 25g/kg	669	142	14,6	16,6
Silifétil 50g/kg	430	101	13,2	16,0
Controle	1369	267	15,3	13,8
Superfosfato 5g/kg	2171	425	12,7	17,7
Superfosfato 10g/kg	1965	224	12,9	14,0
Superfosfato 20g/kg	2092	103	15,2	17,1
Superfosfato 50g/kg	1906	105	25,0	16,3

TABELA 6A. Teores de Zn, Cd, Cu e Pb nas raízes da mostarda (*Brassica sp.*) em solo contaminado com metais pesados, sob efeito de diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).

TRATAMENTO	Zn	Cd	Cu	Pb
mg kg ⁻¹			
Controle	4509	2157	2215	121
Lama 10g/kg	3499	1640	928	81
Lama 20g/kg	3609	1403	1061	84
Lama 40g/kg	3290	2036	906	78
Lama 80g/kg	3404	1693	841	72
Controle	4509	2157	2215	121
LVj 10g/kg	3010	1134	837	41
LVj 20g/kg	3527	1756	941	43
LVj 40g/kg	3016	1324	876	28
LVj 80g/kg	2792	1092	697	58
Controle	4509	2157	2215	121
Steel Shots 10g/kg	2230	675	500	79
Steel Shots 15g/kg	2260	596	415	69
Steel Shots 30g/kg	1962	332	289	45
Steel Shots 55g/kg	1863	258	301	58
Controle	4509	2157	2215	121
Beringita 10g/kg	3316	1081	633	140
Beringita 20g/kg	2329	691	345	101
Beringita 30g/kg	1998	765	325	105
Beringita 55g/kg	1601	612	283	97
Controle	4509	2157	2215	121
Silifétil 2,5g/kg	3375	1282	1022	107
Silifétil 10g/kg	2786	1250	735	122
Silifétil 25g/kg	2463	891	539	127
Silifétil 50g/kg	2146	575	272	121
Controle	4509	2157	2215	121
Superfosfato 5g/kg	7054	4124	907	77
Superfosfato 10g/kg	6818	2198	820	60
Superfosfato 20g/kg	8129	880	929	50
Superfosfato 50g/kg	4361	113	604	12

TABELA 7A. Metais acumulados nas plantas de mostarda (*Brassica* sp.) cultivadas sob efeito dos diferentes materiais (valores representam a média de cinco repetições).

TRATAMENTO	Zn	Cd	Cu	Pb
mg.....			
Controle	23,4	6,31	3,24	0,34
Lama 10g/kg	31,9	9,38	1,90	0,26
Lama 20g/kg	29,4	7,69	1,97	0,30
Lama 40g/kg	29,3	8,98	1,79	0,30
Lama 80g/kg	24,0	6,44	1,54	0,28
Controle	23,4	6,31	3,24	0,34
LVj 10g/kg	32,7	7,48	1,76	0,22
LVj 20g/kg	27,8	7,38	1,83	0,26
LVj 40g/kg	24,9	5,82	1,66	0,23
LVj 80g/kg	19,0	4,06	1,25	0,28
Controle	23,4	6,31	3,24	0,34
Steel Shots 10g/kg	21,2	3,17	1,07	0,32
Steel Shots 15g/kg	19,0	2,95	0,96	0,33
Steel Shots 30g/kg	16,7	2,15	0,82	0,31
Steel Shots 55g/kg	12,1	1,23	0,78	0,29
Controle	23,4	6,31	3,24	0,34
Beringita 10g/kg	20,7	4,25	1,39	0,49
Beringita 20g/kg	13,7	2,98	0,82	0,36
Beringita 30g/kg	13,2	3,33	0,87	0,44
Beringita 55g/kg	10,2	2,62	0,82	0,44
Controle	23,4	6,31	3,24	0,34
Silifértil 2,5g/kg	21,9	5,28	1,69	0,37
Silifértil 10g/kg	19,1	4,99	1,31	0,43
Silifértil 25g/kg	15,7	4,00	1,25	0,51
Silifértil 50g/kg	10,5	2,61	0,65	0,46
Controle	23,4	6,31	3,24	0,34
Superfosfato 5g/kg	31,5	8,91	1,03	0,28
Superfosfato 10g/kg	30,6	5,01	1,09	0,23
Superfosfato 20g/kg	28,4	1,81	1,00	0,22
Superfosfato 50g/kg	18,2	0,91	0,63	0,14

TABELA 8A. Teores de nutrientes na parte aérea das plantas de mostarda (*Brassica* sp.) cultivadas sob efeito de diferentes materiais.

TRATAMENTO	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Mn	B
	mg kg ⁻¹								
Controle	20,7	2,71	13,8	17,6	8,63	3,77	88	191	71,6
Lama 10g/kg	19,2	2,76	19,1	20,8	6,42	3,13	121	78	87,1
Lama 20g/kg	18,5	2,72	19,1	18,0	5,98	4,56	118	100	76,3
Lama 40g/kg	17,6	2,79	19,3	18,9	5,64	5,98	137	86	79,7
Lama 80g/kg	19,4	3,15	19,8	17,4	5,76	4,67	117	71	80,0
Regressão ⁽¹⁾	NS	NS	E**	NS	Q**	NS	NS	E**	NS
Controle	20,7	2,71	13,8	17,6	8,63	3,77	88	191	71,6
LVj 10g/kg	17,5	3,26	20,3	21,4	6,78	3,79	112	104	74,4
LVj 20g/kg	18,8	3,18	19,1	18,0	6,92	3,60	103	87	74,5
LVj 40g/kg	18,2	3,05	17,6	17,3	6,26	4,42	117	77	69,2
LVj 80g/kg	18,4	2,84	19,3	13,5	5,72	4,38	90	55	47,2
Regressão	NS	NS	E**	Q**	C**	NS	NS	E**	Q**
Controle	20,7	2,71	13,8	17,6	8,63	3,77	88	191	71,6
Steel Shots 10g/kg	16,7	2,90	19,3	16,8	6,79	4,45	97	180	54,5
Steel Shots 15g/kg	17,3	2,83	18,6	17,3	7,01	3,07	90	193	52,0
Steel Shots 30g/kg	15,6	2,66	19,8	16,0	6,27	3,40	110	179	54,1
Steel Shots 55g/kg	15,9	2,85	17,8	12,6	5,43	2,33	128	134	48,5
Regressão	C**	NS	Q**	Q**	Q**	NS	NS	NS	E**
Controle	20,7	2,71	13,8	17,6	8,63	3,77	88	191	71,6
Beringita 10g/kg	18,4	2,71	19,1	17,2	5,57	4,37	97	87	54,9
Beringita 20g/kg	16,6	3,16	19,1	15,3	4,84	3,41	95	50	55,9
Beringita 30g/kg	16,5	2,92	12,6	15,1	4,62	3,17	109	46	59,7
Beringita 55g/kg	13,8	2,65	12,8	14,4	4,46	2,75	94	31	52,3
Regressão	C**	NS	NS	NS	E**	NS	NS	E**	C**
Controle	20,7	2,71	13,8	17,6	8,63	3,77	88	191	71,6
Silifétil 2,5g/kg	19,3	3,18	13,6	17,5	7,19	4,06	108	116	73,1
Silifétil 10g/kg	17,9	2,98	13,8	15,8	6,09	3,08	104	103	69,0
Silifétil 25g/kg	17,4	2,84	14,3	15,2	5,31	2,54	108	113	58,4
Silifétil 50g/kg	18,1	3,02	12,3	15,0	4,91	2,35	89	63	64,2
Regressão	NS	NS	NS	NS	E**	NS	NS	E**	C*
Controle	20,7	2,71	13,8	17,6	8,63	3,77	88	191	71,6
Superfosfato 5g/kg	25,0	2,43	12,8	28,9	8,83	3,78	93	199	70,5
Superfosfato 10g/kg	26,4	2,83	13,3	23,4	7,84	4,03	74	155	67,0
Superfosfato 20g/kg	25,4	3,14	12,3	25,9	9,72	3,57	160	241	67,0
Superfosfato 50g/kg	29,1	1,74	12,3	24,6	13,78	3,99	77	285	63,7
Regressão	Q**	C**	NS	E**	Q**	NS	Q*	Q**	NS

⁽¹⁾ Ajustes Q-Quadrático, C-Cúbico ou E-Exponencial. *Significativo a 5%, **Significativo a 1%.

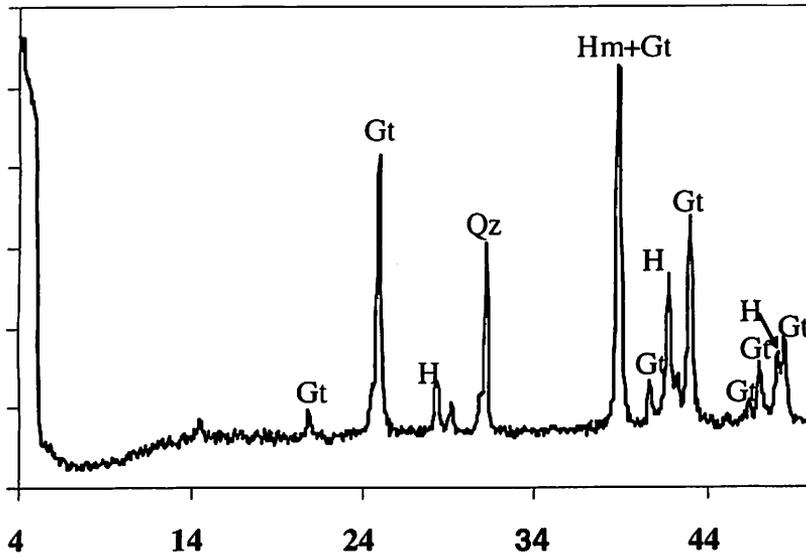


FIGURA 1B. Difratoograma de raios-X da lama de mineração. CoK α . Gt: goethita; Hm: hematita; Qz: quartzo.

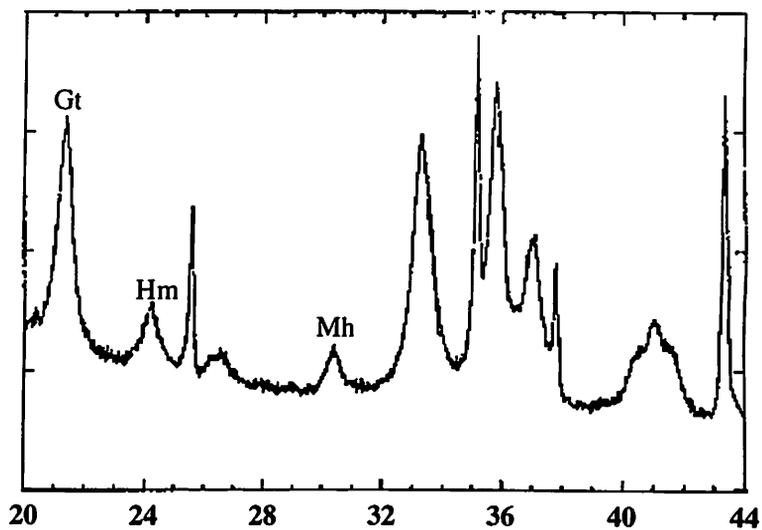


FIGURA 2B. Difratoograma de raios-X da fração argila do Latossolo Vermelho perférico (LVj). CuK α . Gt: goethita; Hm: hematita; Mh: maghemita.