

AVALIAÇÃO DA ESTRATÉGIA DE IMOBILIZAÇÃO QUÍMICA EM SOLOS CONTAMINADOS COM ZINCO PROVENIENTE DE LODO DE ESGOTO

ALCANTARA, A.M; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.^(1,3); OLIVEIRA, C.(1) & MAZUR, N.^(1,4)

¹Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). CEP 23890 000 Seropédica (RJ), Brasil

³Bolsista do CNPq

⁴Autor correspondente

Resumo. A utilização do lodo de esgoto na agricultura pode ser limitada pela presença de metais pesados que podem contaminar os solos, os aquíferos e as plantas. A remediação através da estratégia de imobilização ou de contenção química tem sido utilizada para reduzir os impactos provocados pela presença de metais pesados. Esta pesquisa teve por objetivos estudar as alterações nas diferentes frações químicas de solos contaminados com Zn, provenientes de lodo de esgoto, causadas pela aplicação de carbonatos, óxidos e fosfatos, sua estabilidade com o tempo, a eficiência desses produtos na contenção desse elemento, e a avaliação dessa estratégia através do uso de plantas hiperacumuladoras. Utilizou-se lodo de esgoto de indústria metalúrgica do Rio de Janeiro contendo 7.880 mgkg^{-1} de Zn. O lodo contaminado foi aplicado em amostras da camada superficial de um Latossolo Vermelho Amarelo (LV) e de um Argissolo Vermelho Amarelo (PV). Em laboratório, as amostras dos solos foram incubadas com quantidade equivalente a 60 t ha^{-1} de lodo de esgoto contaminado. Instalou-se em laboratório, um experimento em vasos plásticos, contendo 400 g da mistura solo + lodo, sendo definidos os seguintes tratamentos: Testemunha (solo lodo); solo lodo + KH_2PO_4 ; solo lodo + CaCO_3 , e solo lodo + FeCl_3 + EDTA. Nos tempos de: 7; 15; 30; 60; 90; 120 e 200 dias de incubação com os produtos, amostras foram retiradas para extrações simples com: água; NaNO_3 ; ácido acético, e DTPA. Duzentos dias após a incubação, plantou-se nos vasos arroz (IAC 147), em casa de vegetação. Aos 40 dias de cultivo coletou-se raízes e parte aérea e determinou-se a produção de matéria seca e teores de Zn. Observou-se que a adição de CaCO_3 provocou imobilização química do Zn pela associação deste às frações químicas mais estáveis. O FeCl_3 + EDTA causou dissolução de compostos de Zn e dessorção destes elementos complexados por grupos funcionais de superfície. O KH_2PO_4 não alterou a distribuição de Zn e Pb nas diferentes formas químicas nos solos. Com o tempo de incubação, no solo LV, o CaCO_3 e KH_2PO_4 ocasionaram associação do zinco a compostos de Fe e Mn mais cristalinos e compostos orgânicos mais estáveis, decrescendo a disponibilidade. O Zn concentrou-se fundamentalmente nas raízes, órgão que se comportou como filtro natural, limitando a passagem destes elementos para a parte aérea. Nos tratamentos contendo o CaCO_3 foi encontrada menor concentração de Zn na raiz e parte aérea. A adição de FeCl_3 + EDTA promoveu o aumento das concentrações de Zn.

Palavras chaves: Zinco, Remediação, Contenção

Resumen. El uso de lodos residuales en agricultura puede estar limitado por la presencia de metales pesados que pueden contaminar el suelo, los acuíferos y las plantas. La estrategia de inmovilización o de contención química ha sido utilizada para reducir los impactos causados por las elevadas concentraciones de metales pesados. El objetivo de este trabajo es estudiar las alteraciones en las diferentes fracciones de suelos contaminados con Zn, procedentes de lodos residuales por aplicación de carbonatos, óxidos y fosfatos, su

estabilidad a lo largo del tiempo, la eficacia de los productos de contención y la evaluación de una estrategia con plantas hiperacumuladoras. Se utilizaron lodos residuales de una industria metalúrgica de Río de Janeiro, conteniendo 7880 mg kg^{-1} de Zn. El lodo contaminado fue aplicado en el horizonte superficial de un Latossolo Vermelho-Amarelo (LV) (Udox) y de un Argissolo Vermelho-Amarelo (PV) (Udult). En laboratorio las muestras fueron incubadas con una cantidad equivalente a 60 t ha^{-1} de lodo contaminado. Se instaló un experimento en macetas conteniendo 400 g de la mezcla lodo+ suelo (SI) con los siguientes tratamientos: testigo (SI), SI+ KH_2PO_4 ; SI+ CaCO_3 y SI+ FeCl_3 +EDTA. A tiempos de 7, 15, 30, 60, 90, 120 y 200 días de incubación se retiraron muestras de suelo para extracciones con agua, NaNO_3 , ácido acético y DTPA. Después 200 días de iniciada la incubación se plantó arroz (IAC 147) en cámara de crecimiento. A los 40 días se recolectaron raíces y parte aérea y se determinaron los contenidos de materia seca y Zn. Se observó que la adición de CaCO_3 produjo inmovilización química del Zn. El tratamiento FeCl_3 +EDTA causó disolución y desorción de este elemento. El KH_2PO_4 no alteró la distribución del Zn y Pb en el suelo. Con el tiempo de incubación en el suelo LV el CaCO_3 y el KH_2PO_4 ocasionó la asociación del Zn a compuestos de Fe y Mn más cristalinos y compuestos orgánicos más estables, disminuyendo su disponibilidad. El Zn se concentró fundamentalmente en las raíces pero con un paso a la parte aérea limitado a la parte aérea. En los tratamientos con CaCO_3 se encontró menor concentración de Zn tanto en la raíz como en la parte aérea. En cambio, la adición de FeCl_3 +EDTA produjo el aumento de la concentración de Zn.

Palabras clave: Zinc, descontaminación, inmovilización, suelos.

Abstract. The use of the sewage sludge's in the agriculture can be limited by the presence of heavy metals, that they can cause contamination in the soils, in the aquifers and in the plants. This research had for objective: (i) to verify the chemical immobilization of Zn, Cd and Pb in soils treated with sewage sludge with high concentration of those heavy metals using immobilization agents and her stability with the time. In a sewage sludge, produced in Rio de Janeiro, was added 6400 mg kg^{-1} of Pb and 8000 mg kg^{-1} of Zn. After 20 days of incubation the enriched sludge was used for installation of experiments in samples of two types of soils: Yellow Red Latossol (LV) and Yellow Red Podzolic (PV). In laboratory, the samples of the soils were incubated with amount equivalent to 60 t ha^{-1} of the enriched sewage sludge. After 4 years and six months of contact soil sludge was settled, in laboratory, an experiment in plastic pots containing 400 g of the soils LV and LV with the enriched sludge and the following treatments: soil sludge; soil sludge + KH_2PO_4 ; soil sludge + CaCO_3 and soil sludge + $0,07 \text{ moles L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{EDTA}$. Periodically, samples were removed for simple extractions with water, NaNO_3 , acetic acid and DTPA. With the tenors of Zn and Pb obtained in the extractions was estimated, through the differences in the amounts extracted, chemical forms of Zn and Pb. At 40 days of cultivation it was collected roots and aerial part and he/she was determined the production of dry matter and tenors of Zn and Pb. It was observed that the addition CaCO_3 allowed chemical immobilization of Zn and Pb for the association of this with fractions chemistries more stability. The $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{EDTA}$ caused dissolution of compounds of Zn and Pb and desorption of these elements complexados for functional groups of surface. The KH_2PO_4 didn't alter the distribution of Zn, Cd and Pb in the different forms chemistries in the soils. With the time of incubation, in the soil LV, CaCO_3 and KH_2PO_4 caused association of the zinc the compounds of Fe and Mn more crystalline and composed organic more stables, decreasing the availability. The availability of Pb, however, it increased in all of the treatments. The production of dry matter of the aerial part, root and total was not affected significantly by the application of CaCO_3 and KH_2PO_4 . The addition of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{EDTA}$ affected significantly this parameter.

Key words: zinc, cadmium, lead contamination, soils.

INTRODUÇÃO

As previsões de aumento populacional, associadas à crescente concentração urbana mundial, determinaram a necessidade imediata de definições tecnológicas e de ações políticas

para solucionar o grave problema para a destinação final do lodo de esgoto. Esta preocupação tem gerado um estímulo mundial sobre práticas de minimização da produção de resíduos urbanos e priorização da reciclagem como opção de destino final.

Uma alternativa considerada bastante viável para a destinação do lodo de esgoto tem sido a reciclagem agrícola (Andreoli & Perugini, 1999). Neste caso, tem-se o grande benefício de transformar um resíduo urbano em um insumo agrícola que fornece matéria orgânica e nutrientes ao solo, trazendo vantagens indiretas ao homem e ao meio ambiente. Uma das vantagens seria a redução dos efeitos adversos à saúde causado pela incineração e diminuição da dependência de fertilizantes químicos.

Apesar dos efeitos benéficos do lodo, este pode apresentar, também, uma série de metais pesados potencialmente tóxicos, tais como: zinco, cobre, níquel, chumbo, cádmio e mercúrio entre outros. Alguns desses elementos são micronutrientes essenciais para plantas e animais, outros não têm nenhuma função biológica conhecida (Oliveira *et al.*, 2003a).

Nos solos contaminados por metais pesados os métodos de extração seqüencial têm sido usados para identificar as frações (ou formas) químicas nas quais esses elementos se encontram predominantemente associados (Lã *et al.*, 2003). Em tais trabalhos, tem-se verificado que a solubilidade dos metais pesados adicionados ao solo decresce com o tempo, indicando a passagem de formas químicas mais lábeis (por exemplo, hidrossolúvel, trocável e carbonato) para frações mais estáveis e de menor mobilidade e biodisponibilidade (a saber, óxidos de-Fe, Mn, orgânica e residual) (Amaral Sobrinho *et al.*, 1998; Oliveira *et al.*, 2003b), sendo essas transferências favorecidas pelo aumento do pH do solo (Araújo *et al.*, 2002).

Atualmente, há uma demanda ambiental e comercial para a remediação de áreas contaminadas com os metais pesados, e com prevenção da descarga nos cursos d'água e entrada na cadeia alimentar (Cunningham & Berti, 1993).

Considerável interesse tem havido no desenvolvimento de estratégias de remediação in situ de solos contaminados com metais pesados que sejam eficientes e duráveis (Alcan-

tara, 2002; Pinheiro, 2003). Dentre as técnicas de remediação in situ está a estratégia de "Imobilização Química," ou também denominada "Contenção do Contaminante" que consiste em minimizar a migração de metais pesados para a subsuperfície do solo. As técnicas são baseadas na incorporação de agentes com potencial para complexação e/ou precipitação causando a imobilização química. Estes produtos ao serem aplicados aos solos irão reduzir a disponibilidade e mobilidade, desses elementos, através do aumento da adsorção específica na superfície das partículas do solo e da precipitação na solução do solo (Amaral Sobrinho *et al.*, 1998, 1999), dessa forma, reduzindo a sua toxicidade, sem, entretanto, reduzir a concentração no solo. Adição de carbonatos (Jackson & Alloway, 1992), óxidos (Brown *et al.*, 1989), fosfatos (Pierzynski *et al.*, 1998), e matéria orgânica (Oliveira *et al.*, 2003b), com essa finalidade, tem sido descrito na literatura.

Este trabalho teve como objetivos:

Estudar as alterações provocadas pela aplicação de diferentes produtos nas diferentes formas químicas do solo de Zn e sua estabilidade com o tempo, em solos tratados com lodo de esgoto contaminado;

Avaliar a eficiência de diferentes produtos na contenção de Zn de solos contaminados com esses elementos pela aplicação de lodo de esgoto contaminado.

Validação dessa estratégia através do uso de planta hiperacumuladora.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento de laboratório foi conduzido nas instalações do Departamento de Solos da UFRRJ, entre os anos de 2000 e 2001, utilizando dois solos (LV e PV) tratados com lodo de esgoto, proveniente de indústria metalúrgica, com elevado teor de Zn. O lodo (ETIG) no Rio de Janeiro e sua caracterização química é apresentada no quadro 1.

Com o objetivo de simular situações extremas, ou seja, de solos altamente contamina-

dos, no lodo havia sido adicionado soluções de Acetato de Zinco ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) e Nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$). A definição das quantidades de metais para o enriquecimento do lodo foi baseada nas concentrações máximas de metais pesados permitidas em solos agrícolas nos EUA e países membros da Co-

munidade Comum Européia (Kabata Pendias & Pendias, 1992) (citação) de tal forma que, os teores nos solos atingissem valores próximos e acima dos estabelecidos nesses países. As concentrações iniciais, adicionadas e finais, no lodo estudado são mostradas no quadro 2.

QUADRO 1. Caracterização química e fracionamento da matéria orgânica do lodo de esgoto em estudo.

Características químicas											
pH _(H2O)	C _{org}	N _{total}	MO ⁽¹⁾	P	K	Ca	Mg	C/N	Cu	Cd	Pb Mn Zn
1:2,5			g Kg ⁻¹						mg Kg ⁻¹		
7,0	186	21,5	335	8,0	1,8	25	5	8,65	47	0,75	82 60 8000
Fracionamento da matéria orgânica ⁽²⁾											
Ácido húmico	Ácido fúlvico	AH/AF ⁽³⁾									
g Kg ⁻¹ lodo											
0,96	4	0,24									

⁽¹⁾ Matéria Orgânica

⁽²⁾ Dados de Canellas et al. (1999)

⁽³⁾ Relação AH/AF=indicativo do grau de estabilização da matéria orgânica

Fonte: Oliveira, 1999

QUADRO 2. Características físicas e químicas da camada arável dos solos utilizados nos experimentos.

	pH _{H2O}	C _{org}	N _{total}	MO ⁽¹⁾	C/N	P	Ca	Mg	K	Al	CTC ⁽²⁾	V ⁽³⁾
	1:2,5			g kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		cmol _c kg ⁻¹			%	
LV	4,4	14,0	2,0	24,1	7,0	7	1,0	1,8	0,3	2,0	14,3	22
PV	4,6	9,2	1,4	15,8	6,6	1	1,7	1,3	0,1	0,5	5,8	54
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	Argila	Areia	Silte	Ki	Kr	Classe Textural	Mineralogia da fração argila
	%					g kg ⁻¹						
LV	18,6	15,5	10,0	2,88	2,43	550	350	100	2,04	0,50	Argila	Caulinita, Gibsita e Goethita
PV	17,4	13,7	7,7	1,88	2,79	430	470	100	2,15	0,55	Franco argilosa	Caulinita, Gibsita e Goethita

⁽¹⁾ Matéria Orgânica

⁽²⁾ CTC a pH 7,0

⁽³⁾ V= Saturação por bases

Fonte: Oliveira, (1999)

As amostras de terra foram coletadas na camada superficial (20 cm de profundidade) de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVdox) e um Argissolo Vermelho Amarelo (PVult). Os materiais de solo foram secos ao ar, destorroados e passados em peneira de malha de 2 mm para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA). A caracterização física e química desses solos (Quadro 3), foi feita de acordo com o Manual

de Métodos de Análise de Solos (EMBRAPA, 1997).

Nas amostras de TFSA do LV e PV foi adicionado lodo enriquecido em quantidade equivalente a 60 Mg ha⁻¹. Após a adição do lodo ao solo, as amostras foram homogeneizadas e acondicionadas em sacos plásticos, em umidade equivalente à capacidade de campo.

QUADRO 3. Características físicas e químicas da camada arável dos solos utilizados nos experimentos.

LV					
Frações Químicas	[PA] ¹	[R] ²	MSPA ³	MSR ⁴	MSTO ⁵
F1	0.922**	0.632**	-0.402	-0.867**	-0.600**
F2	0.746**	0.624**	-0.151	-0.552**	-0.292
F5	0.528**	0.638**	0.188	0.295	0.074
PV					
F1	0.985**	0.511*	-0.457*	-0.692**	-0.567**
F2	0.737**	0.087	-0.386	-0.277	-0.398
F5	-0.459*	-0.002	0.187	0.065	0.175

1- Concentração de Zn na parte aérea

2- Concentração de Zn na raiz

3- Matéria seca da parte aérea

4- Matéria seca da raiz

5- Matéria seca total

A manutenção da umidade foi controlada através de pesagens periódicas e as amostras foram mantidas em laboratório, a temperatura ambiente, por um período de aproximadamente 4 anos e meio, antes de sua utilização neste estudo.

Em laboratório foi instalado um experimento em vasos plásticos com 400 g dos solos LV e PV tratado com lodo contaminado. O experimento constou de dois solos tratados (LV e PV), quatro tratamentos e seis repetições totalizando 48 unidades experimentais.

Para avaliar os efeitos de produtos imobilizadores de metais pesados foram aplicados os seguintes tratamentos:

Mistura solo lodo (Testemunha)

Mistura solo lodo + fosfato de potássio (KH₂PO₄)

Mistura solo lodo + carbonato de cálcio (CaCO₃)

Mistura solo lodo + 50 ml de solução saturada de Cloreto férrico (FeCl₃) + EDTA na concentração de 0,07 mol L⁻¹

A quantidade de fósforo adicionado no tratamento com fosfato de potássio foi equivalente a 5 vezes a quantidade de Zn presente na mistura solo lodo e a de CaCO₃ adicionada aos solos foi baseada na curva de neutralização para atingir pH 6,5.

Das misturas solo + lodo incubadas em laboratório foram retiradas amostras para reali-

zação das extrações simples em intervalos de 7, 15, 30, 60, 90, 130 e 200 dias.

Nas extrações simples foram utilizados como extratores: água, nitrato de sódio, ácido acético e DTPA. A extração com água consistiu em agitar 5 g de solo, por uma hora, a temperatura ambiente, com 50 ml da solução de água deionizada. A extração com nitrato de sódio consistiu na agitação de 5 g de solo, por duas horas, a temperatura ambiente, com 50 ml da solução extratora de NaNO₃ 1 mol L⁻¹. A extração com ácido acético foi realizada conforme proposto por Ure *et al* (1993), utilizando-se CH₃COOH 0,043 mol L⁻¹. A extração consistiu em agitar 5 g de solo, por uma hora, a temperatura ambiente, com 50 ml da solução extratora. A extração com DTPA foi realizada conforme proposto por Lindsay & Norvell (1978). O preparo da solução consistiu em dissolver 149,2 mL de TEA, 19,67 g de DTPA e 14,7 g de CaCl₂.2H₂O em aproximadamente 2,0 L de água destilada. Aguardou-se tempo suficiente para dissolução do DTPA e diluiu-se para aproximadamente 9 L. Após ajustar o pH para 7,3±0,05 com HCl 1:1, e elevou-se o volume para 10 L com água destilada. A extração consistiu em agitar, por duas horas, 5 g de solo com 50 ml da solução de DTPA. A análise para pseudo totais foi feita por meio de digestão nitro perclórica.

Após cada extração, filtrou-se imediata-

mente os extratos em papel de filtro qualitativo e o filtrado foi acondicionado em frascos de polietileno e guardados em ambiente refrigerado.

Para todas as extrações simples foram efetuadas repetições em branco (sem solo). Nos extratos obtidos foram determinados os teores de Zn por espectrofotometria de absorção atômica, cujos limites de detecção foram de 0,0012 mg L⁻¹ para Zn, com comprimento de onda de 213,9 nm.

A distribuição de Zn nas diferentes frações químicas dos solos tratados com lodo de esgoto contaminado, foi estimada a partir das diferenças nas quantidades extraídas obtidas nas extrações simples. Foram obtidas cinco frações que serão definidas a seguir:

• *F1 = Extraído com Água* ==> Fração solúvel em água.

• *F2 = Extraído com NaNO₃ Extraído com Água* ==> Fração trocável, que compreende os metais ligados eletrostaticamente às partículas do solo.

• *F3 = Extraído com Ácido acético Extraído com NaNO₃* ==> Fração associada predominantemente a carbonatos e óxidos e formando complexos de transição com os grupamentos hidroxilas na superfície de óxidos amorfos do solo.

• *F4 = Extraído com DTPA Extraído com ácido acético* ==> Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos mais estáveis através da formação de complexos de esfera interna.

• *F5 = Total Extraído com DTPA* ==> Fração associada a óxidos com alto grau de cristalinidade e a fração residual.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a média, dos cinco tempos de observação, da distribuição percentual de Zinco nas diferentes frações químicas, nos solos LV e PV, decorrente da aplicação de: CaCO₃, KH₂PO₄ e Fe Cl₃ + EDTA.

Quando se compara os teores de zinco, nas frações solúvel em água (F1) e trocável (F2), do tratamento com CaCO₃ com a testemunha, nas mesmas frações, observa-se no solo LV (Fig. 1a) que a adição desse produto provocou um decréscimo significativo nas percentagens deste elemento nessas duas frações. Quando se analisa a fração F3, com a adição do CaCO₃, verifica-se que grande parte do Zn esteve associada a esta fração, o que indica que, provavelmente, parte do Zn que estava nas frações solúvel em água (F1) e ligado eletrostaticamente às partículas do solo (F2), passou para formas químicas mais estáveis, tais como, carbonato de Zn e adsorvidos na superfície de óxidos de manganês amorfo através da formação de complexos de transição (Mc Bride, 1989) associadas a F3. Estes resultados estão de acordo com os amplamente mencionados na literatura (Alloway, 1995; Kabata Pendias, 1992, Amaral Sobrinho et al., 1998) onde se constatou que a adição de carbonato de cálcio aos solos e o conseqüente aumento de pH, ocasionou a precipitação de metais na forma de carbonatos, como também, favoreceu a adsorção específica nos grupamentos funcionais de superfície que têm cargas dependentes de pH (hidroxilas funcionais), decrescendo a disponibilidade e mobilidade da maioria desses metais.

Analisando as percentagens de Zn na fração F4 encontra-se que a adição de CaCO₃ provocou uma redução significativa no teor de Zn associado a esta fração quando comparado a testemunha, entretanto, verifica-se elevação significativa na F5. O decréscimo na F4, provavelmente, deveu-se à adsorção específica na superfície de óxidos de Fe com alto grau de cristalinidade e/ou oclusão, possivelmente, associados a fração F5. Considerando-se a alta estabilidade da adsorção de Zn na fração F5 (formação de complexos internos e oclusão) pode-se inferir que a adição do CaCO₃ levou a uma eficiente contenção ou imobilização química deste elemento no solo LV.

A variação média nas percentagens de

zinco nas diferentes formas químicas no solo PV, em decorrência da aplicação dos produtos, é apresentado na Fig. 1b. Quando se compara os teores de zinco nas frações solúvel em água (F1) e na trocável (F2) no tratamento com CaCO_3 com a testemunha, observou-se que, de forma semelhante ao ocorrido no solo LV, a adição de CaCO_3 ao sistema provocou decréscimo significativo nos teores de Zn nessas frações. Comparando os dois solos verifica-se, no entanto, que o teor de Zn na fração solúvel em água foi maior no solo PV que provavelmente, deveu-se ao menor poder tampão deste solo, decorrente do menor teor de argila e matéria orgânica quando comparado ao solo LV (Quadro 2).

Quando se analisa a fração F3 verifica-se que, como ocorreu com o solo LV, grande parte do Zn esteve associado a esta fração. Estes dados confirmam que a adição de CaCO_3 favoreceu a transferência de Zn das frações solúvel em água (F1) e trocável (F2) para outras frações menos solúveis. Com relação às frações F4 e F5 observou-se, que de maneira geral, os teores de Zn foram menores no solo PV, quando comparado ao solo LV (Fig. 1a). O comportamento distinto desses dois solos reflete a diferença relacionada ao poder tampão, como discutido anteriormente.

Analisando os efeitos da adição de $\text{FeCl}_3 + \text{EDTA}$, no solo LV, observou-se que, ao contrário do ocorrido com o tratamento CaCO_3 , as percentagens de Zn nas frações solúvel em água (F1) e trocável (F2) foram mais elevadas do que no tratamento testemunha. Nas frações F4 e F5, no entanto, os teores de Zn foram inferiores. Este resultado deveu-se ao baixo valor de pH, ao redor de 4,5, neste tratamento (Fig. 2a), possivelmente causando a dissolução dos compostos de Zn, como também a desorção pelo EDTA de parte do Zn complexado por grupos funcionais de superfície, inibindo a capacidade adsorviva dos óxidos de ferro.

No solo PV as percentagens de Zn nas frações solúvel em água (F1) e trocável (F2)

foram superiores às encontradas no solo LV, denotando, mais uma vez, o menor poder tampão deste solo. De modo geral, observou-se a mesma tendência do solo LV, i.e., no solo PV, ocorreu aumento na F1 e redução significativa das frações F3, F4 e F5, quando comparado ao tratamento testemunha, causada, possivelmente, pela dissolução dos óxidos, devido ao baixo pH (Fig. 2a) e a desorção provocada pela capacidade quelatante do EDTA, que deve ter contribuído para o deslocamento desse elemento na superfície dos óxidos de ferro e na matéria orgânica estável, permanecendo o Zn em solução complexado pelo EDTA. Estes resultados demonstram, claramente, que a adição de $\text{FeCl}_3 + \text{EDTA}$ determinou, em ambos os solos, um efeito contrário ao esperado, i.e., aumentou a labilidade do Zn.

De um modo geral, quando se compara o percentual de Zn no tratamento contendo fosfato de potássio e a testemunha, no solo LV (Fig. 1a), observou-se que os teores de Zn nas frações solúvel em água (F1) e trocável (F2) não diferiram significativamente. Avaliando em conjunto as demais frações, observou-se que as frações F4 e F5 decresceram e a F3 aumentou quando comparadas com a testemunha. O efeito não observado sobre as frações F1 e F2 pode ter sido causado pela alta capacidade de adsorção de fosfatos desse solo intemperizado, dessa forma, reduzindo a concentração desse ânion na solução do solo para precipitar com o Zn. O aumento na fração F3, possivelmente, decorrente do aumento de cargas líquidas negativas na superfície dos óxidos amorfs, provocado pela adsorção de fosfato, favoreceu a formação de complexos internos do Zn com as hidroxilas na superfície dos óxidos amorfs. O aumento de cargas líquidas negativas pela adição de fosfatos tem sido descrito na literatura (Sposito, 1982).

No solo PV (Fig. 2b) podemos observar a mesma tendência, i.e., pequeno incremento nas frações F1 e F2, aumento da F3 e redução das frações F4 e F5

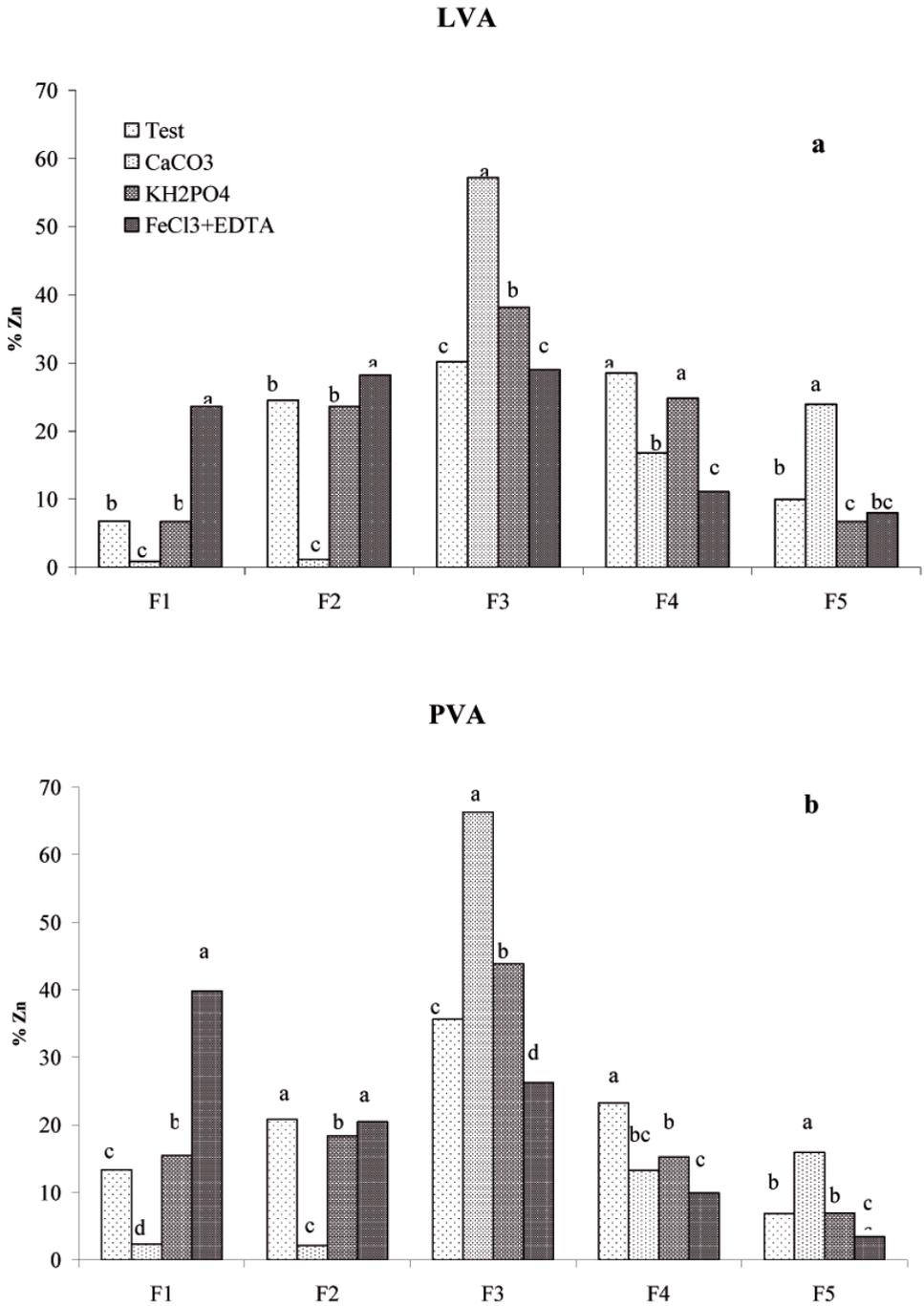
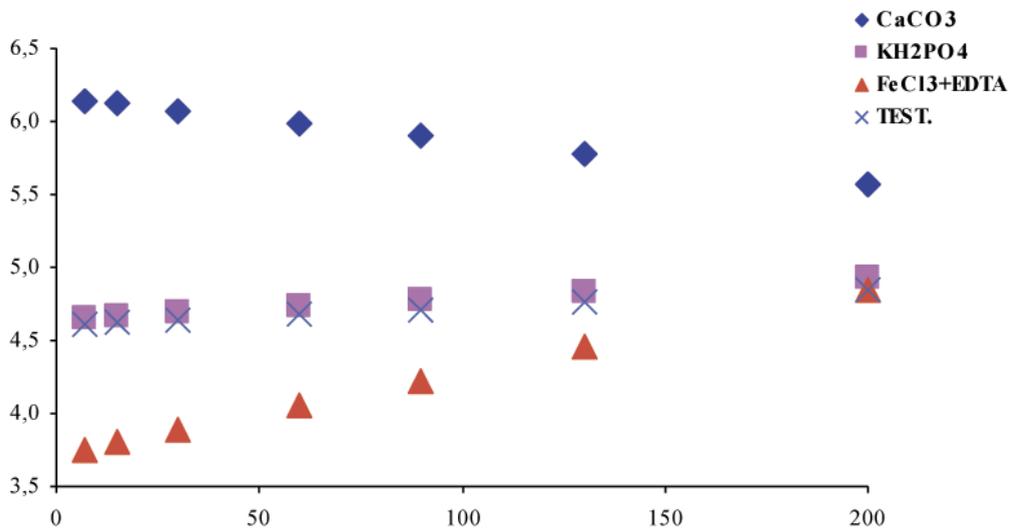


FIGURA 1. Percentagem do total de Zn, nas diferentes formas químicas encontradas nos solos LV(a) e PV (b).



PV (b)

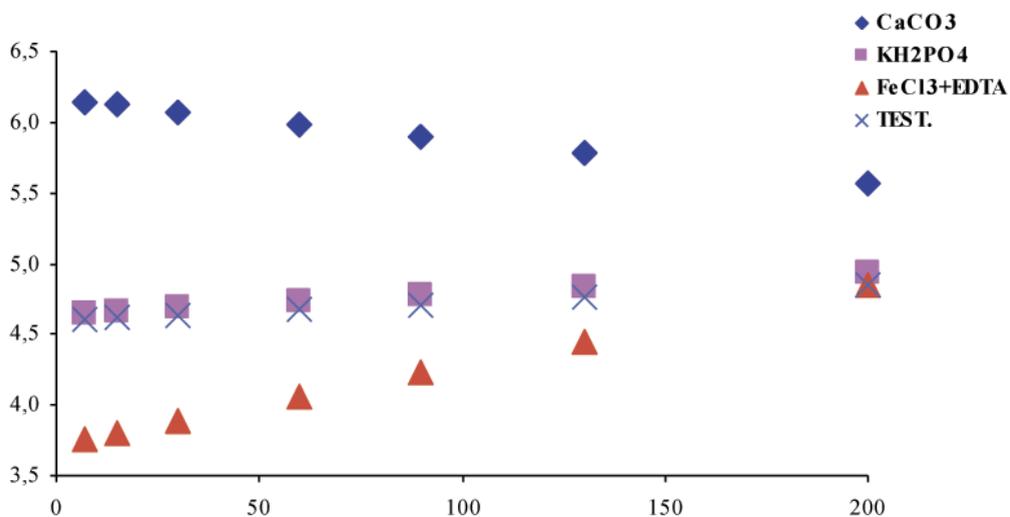


FIGURA 2 Efeito do tempo de incubação e dos tratamentos no pH dos solos LV e PV.

O apresenta o efeito do tempo de incubação na distribuição de zinco, nas diferentes frações químicas, no solo LV tratado com os diferentes produtos. Analisando a fração F4, no tratamento com CaCO_3 , observa-se redução nos teores de zinco com o tempo de incubação, exceto aos cento e vinte dias. Por outro lado, na fração F5, nos tratamentos CaCO_3 e fosfato de potássio ocorreram aumentos significativos nos teores deste elemento, a partir dos sessenta dias de incubação. Deste modo, ao longo do tempo, o sistema tendeu a alcançar uma maior estabilidade. As demais frações dos outros tratamentos, de modo geral, não sofreram alterações ao longo do tempo.

Quando se avalia o solo PV observa-se que no tratamento CaCO_3 ocorreu aumento significativo nos teores de Zn nas frações F1 e F2 e decréscimo na fração F5. No tratamento com Fosfato, no entanto, ocorreu aumento na fração F3 e decréscimos nas frações F4 e F5. Esses resultados mostram que, diferente do observado no solo LV, como o tempo de incubação ocorreu aumento da disponibilidade de Zn, nesses tratamentos, o que provavelmente, deveu-se ao menor teor de argila deste solo. No solo PV, a menor superfície específica e, conseqüentemente, menor densidade de grupamentos hidroxílicos poderia resultar em menor adsorção específica de Zn por ligação covalente.

As concentrações de Zn na parte aérea e raiz do arroz (IAC 147) cultivado nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação são apresentadas na Fig. 3a e b. Analisando o solo LV observa-se que o teor de Zn nos tratamentos testemunha, CaCO_3 e fosfato foram significativamente maior na raiz quando comparado com a parte aérea. Nas raízes os teores de Zn variaram de 1149 mg kg^{-1} , no tratamento CaCO_3 , a 1360 mg kg^{-1} no tratamento $\text{FeCl}_3+\text{EDTA}$. Nas folhas os teores variaram de 619 mg kg^{-1} no tratamento CaCO_3 a 1446 mg kg^{-1} no tratamento $\text{FeCl}_3+\text{EDTA}$. Os teores de Zn nesses tratamentos foram de 1,5 a 1,8 vezes superiores nas raízes do que na parte

aérea indicando que as raízes atuaram como um importante filtro deste elemento evitando transferência para a parte aérea. Oliveira (1998) estudando esses mesmos solos com lodo de esgoto enriquecido com Cd, Pb e Zn, encontrou que esses elementos concentraram-se fundamentalmente nas raízes, com conseqüente redução na transferência deste para as folhas e grãos. De acordo com alguns autores (Adriano, 1986; Wang & Evangelou, 1994), além do mecanismo de tolerância das plantas a altas concentrações de metais pesados restringindo o transporte da raiz para a parte aérea, poderão ocorrer outros mecanismos como: acumulação de metais nos tricomas, exudação substâncias contendo metais quelatados, ligação entre metal e o componente da parede celular, produção de compostos intracelulares com propriedades quelatantes, com o objetivo de diminuir os efeitos de estresse deste metal. Ao nível de citoplasma da célula poderia estar ocorrendo a complexação do metal (Zn) com ácidos orgânicos (citrato) e inorgânicos (H_2S), fitatos e fitoquelatinas. Todos esses compostos formados, possivelmente, foram armazenados nos vacúolos na forma menos tóxica para a planta (Adriano, 1986; Wang & Evangelou, 1994; Steffens, 1990).

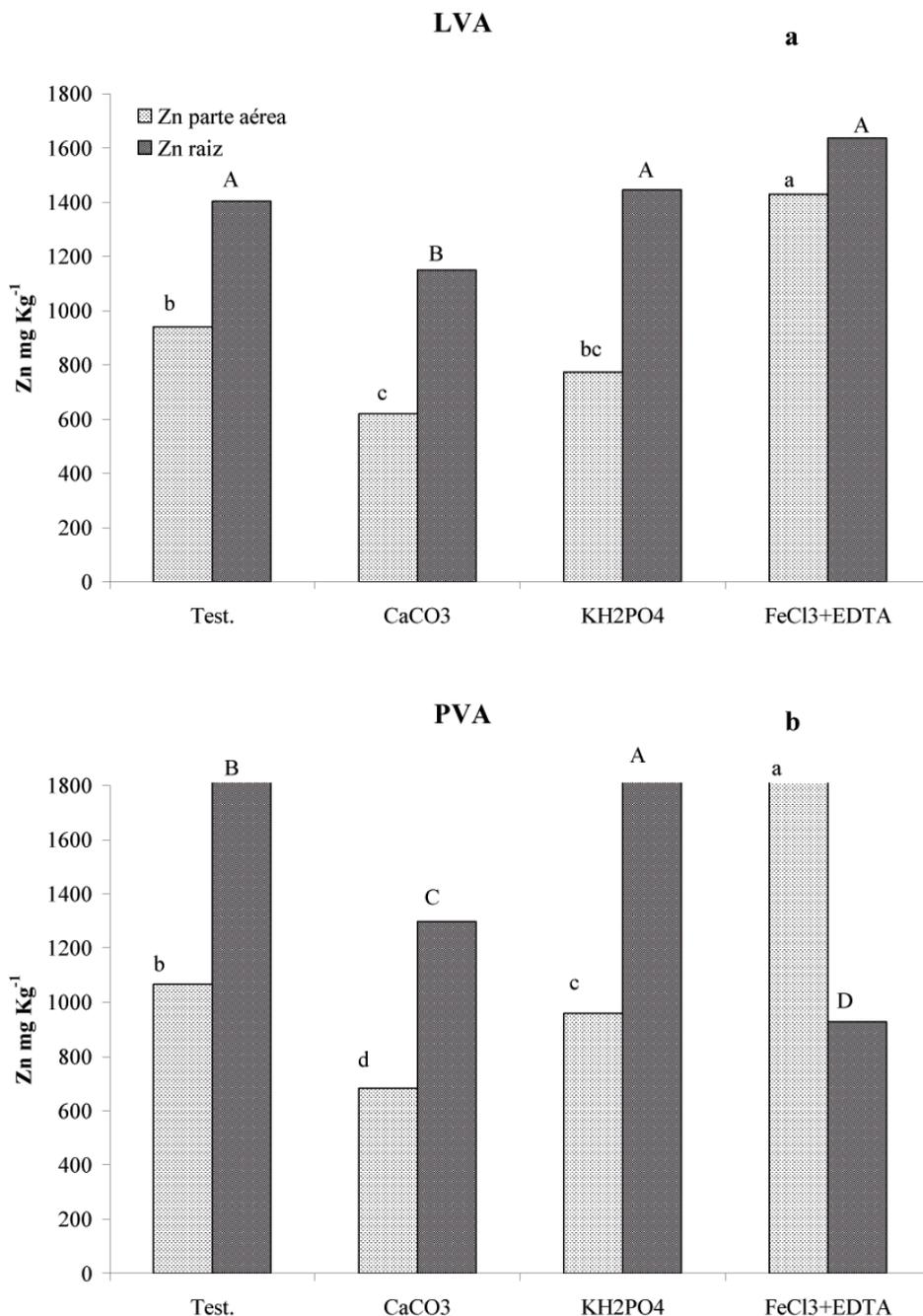


FIGURA 3 Teores de Zn nas folhas e raízes de arroz (IAC 147), cultivado nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação

Comparando se os diferentes tratamentos entre si, verifica-se que no tratamento CaCO_3 os teores de Zn foram menores, na raiz e na parte aérea. Esses resultados são coerentes com os obtidos no experimento em laboratório, onde se verificou que a aplicação deste corretivo ocasionou expressivo decréscimo deste elemento nas frações mais labéis (solúvel em água e trocável), reduzindo a biodisponibilidade deste elemento.

Por outro lado, no tratamento $\text{FeCl}_3+\text{EDTA}$ os teores de Zn na parte aérea da planta analisados foram mais elevados indicando, como observado em condições de laboratório, que a aplicação deste tratamento promoveu a solubilização e/ou dessorção dos componentes orgânicos e inorgânicos associados a zinco, aumentando a disponibilidade deste elemento. Neste tratamento observou-se maior transferência de zinco da raiz para a parte aérea no solo PV o que pode ser devido aos altos teores nas frações mais labéis (F1 e F2) (Fig. 3b).

Comparando os teores de zinco na parte aérea e raiz verifica-se, que como ocorreu no solo LV, a absorção deste elemento foi maior pela raiz. Os teores de Zn na raiz foram ao redor de 1,9 a 2,5 vezes maiores que os presentes na parte aérea, nos respectivos tratamentos. Quando se avaliam os diferentes tratamentos verifica-se que, semelhante ao ocorrido como o solo LV, no tratamento CaCO_3 os teores de Zn nos órgãos analisados foram menores. Esse resultado, como discutido anteriormente, foi causado pelo decréscimo na disponibilidade deste elemento pelo aumento do pH. No tratamento $\text{FeCl}_3+\text{EDTA}$, diferentemente do solo LV, os teores de Zn na parte aérea foram significativamente maiores do que na raiz (ao redor de 2 vezes maior), mostrando que ocorreu grande transferência de zinco da raiz para a parte aérea. Esses resultados confirmam aqueles obtidos no experimento em laboratório (Fig. 1) quando se observou aumento no percentual de Zn nas frações de maior disponi-

bilidade (F1 e F2).

Correlações entre os teores de Zn nas frações químicas do solo e na planta

O quadro 4 apresenta os coeficientes de correlação simples entre e as concentrações de Zn, Cd e Pb nas diferentes frações químicas dos solos LV e PV e as concentrações desses elementos na parte aérea, raiz com a produção de matéria seca (parte aérea, raiz e total). Observa-se que, nos solos LV e PV, ocorreram correlações positivas e altamente significativas entre a fração F1, solúvel em água, e a concentração de Zn na parte aérea e raiz. Com a fração F2 (extraível com NaNO_3), as correlações também foram positivas e altamente significativas, porém, de menor magnitude. As correlações entre a fração F5 (de menor disponibilidade) e as concentrações de Zn, ao contrário do ocorrido com as frações F1 e F2, foram negativas e altamente significativas, em sua maioria. Esses resultados confirmam a maior biodisponibilidade dos metais na fração F1 e em menor intensidade a fração F2 e a indisponibilidade para plantas da fração F5.

Os coeficientes de correlação entre a fração F1 e a produção de matéria seca da parte aérea, raiz, e total, foram, de uma maneira geral, negativas, elevadas e altamente significativas. Com relação à fração F2, as correlações também foram negativas, porém, um pouco mais baixas. Os coeficientes de correlação entre a fração F5 e a produção de matéria seca da planta, ao contrário, foram positivas e, em alguns casos, altamente significativas.

A interpretação das correlações confirmam os resultados obtidos em laboratório e casa de vegetação, mostrando que as frações químicas de maior biodisponibilidade (F1 e F2) ou a de menor disponibilidade (F5) podem ser úteis para prever a absorção de metais pesados e produção de matéria seca pelas plantas de arroz.

QUADRO 4. Coeficientes de correlação simples entre as diferentes frações químicas dos solos LV e PV e as concentrações de Zn na parte aérea e raiz e matéria seca total nas amostras tratadas com diferentes produtos.

Frações Químicas	LV				
	[PA] ¹	[R] ²	MSPA ³	MSR ⁴	MSTO ⁵
F1	0.922**	0.632**	-0.402	-0.867**	-0.600**
F2	0.746**	0.624**	-0.151	-0.552**	-0.292
F5	-0.528**	-0.638**	0.188	0.295	0.074
PV					
F1	0.985**	0.511*	-0.457*	-0.692**	-0.567**
F2	0.737**	0.087	-0.386	-0.277	-0.398
F5	-0.459*	-0.002	0.187	0.065	0.175

1- Concentração de Zn na parte aérea

2- Concentração de Zn na raiz

3- Matéria seca da parte aérea

4- Matéria seca da raiz

5- Matéria seca total

Parte da tese de mestrado do primeiro autor, apresentada ao Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica (RJ)

REFERÊNCIAS

- Adriano, D.C. (1986). Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag. Nova Iorque. 533p.
- Alcantara M A.A. (2002). Remediação de Áreas Contaminadas por Metais Pesados Provenientes de Lodo de Esgoto. 79 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia (Ciências do Solo)) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- Alloway, B. J. Cadmium. (1995). In: Cd. Heavy metals in soils. Glasgow: Blackie and Son. P.107-108.
- Amaral Sobrinho, N. M. B.; Velloso, A C. X.; Costa, L. M. & Oliveira, C. (1998). Mobilidade de metais pesados em solos tratados com resíduos siderúrgicos ácidos. R. Bras. Ci. Solo, v.22, p.345- 353, n.2.
- Amaral Sobrinho, N. M. B.; Velloso, A C. X.; Costa, L. M.(1999). Lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em solo Podzólico Vermelho Amarelo tratado com resíduos siderúrgicos. Revista Floresta e Ambiente, Seropédica, v.3, n.1, p. 65 75,
- Andreoli,C.V.; Pegorini,E.S. (1999). Plano de reciclagem agrícola de lodo de esgoto do município de Maringá. Curitiba Sanepar. 100p.
- Araujo, W. S.; Amaral Sobrinho, N. M. B.; Mazur, N.; Gomes, P. C. (2003). Relação entre adsorção de Metais Pesados e Atributos Químicos e Físicos de Classes de Solo do Brasil. Revista Brasileira de Ciência do Solo (Impresso), Viçosa, v. 26, n. 2, p. 17-27, 2003.
- Brown, P.H.; Dunemann, L.; Schulz, R. & Marschner, H. (1989). Influence of redox potential and plant species on the uptake of nickel and cadmium from soils. Z. Pflanzenernahr. Bodenkd., v.151, p. 85-91. Soils and Fertilisers OS 052 08019.
- Cunningham, S., BERTI, W. R. (1993). The remediation of contaminated soils with green plants; an overview. In vitro ce-

- lular and development biology plant, v.29, p.207-212.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. (1997). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solos. 2 ed. Rio de Janeiro, 212p.
- Jackson, A.P. & Alloway, B.J. (1992). Transfer of cadmium from soils to the human food chain, in Adriano, D.C., Biogeochemistry of Trace Metals, Lewis Publisher, Baton Rouge, Fla. P.109-158.
- Kabata Pendias, A. & Pendias, H. (1992). Trace elements in soils and plants. Boca Raton, Florida: CRC, 315p.
- Lã, O. R.; Barra, C. M.; Amaral Sobrinho, N. M. B.; Mazur, N. (2003); Velloso, A. C. X. Avaliação dos Métodos de Extração Sequencial de Tessier. Química Nova, Rio de Janeiro, v. 26, n. 03, p. 323-330.
- Lindsay, W.L., Norwell, W. A. (1978). Development of a DTPA test zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. Proc., v.42, p.421-428.
- McBride, M.B. (1989). Reactions controlling heavy metal solubility in soils. Advances in Soil Sci., v.10, p. 1-56.
- Oliveira, C. (1998). Avaliação do potencial de contaminação de dois solos agrícolas com lodo de esgoto enriquecido com Cd, Pb e Zn. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1998. 191p. (Tese de Doutorado).
- Oliveira, C. de; Amaral Sobrinho, N. M. B.; Mazur, N. (2003) Solubilidade de Metais Pesados em Solos Tratados com Lodo de Esgoto Enriquecido. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 171-181.
- Oliveira, C. de; Amaral Sobrinho, N. M. B.; Mazur, N. (2003) Evaluacion del Potencial de Contaminacion de Barro Cloacal Enriquecido con Cadmio y Cinc en dos suelos agrícolas. Revista Terra, México, v. 21, n. 03, p. 351-363.
- Pierzynski, G. M., Hettiarachchi, G.M., Lambert, M. L., Erickson, L. E., Sweeney, D. W., Hetrick, B. A. D. (1998) Remediation of metal contaminated sites in Tri State mining region, USA. In: World congress of Soilscience, 16th, Montpellier(FR), (Cdrom /Workshop: 38)
- Pinheiro, R. S. (2003). Inertização de Resíduos Perigosos Através do Uso de Resíduos Alcalinos. Dissertação (Mestrado em Agronomia (Ciências do Solo)) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- Sposito, G.; Bingham, F.T., Yadav, S.S.; Inouye, C.A. (1982). Trace metal complexation by acid extracted from sludge: II. Development of chemical models. Soil Sci Soc Am J. Madison, Wis., The Society. Mar 1982. v. 46 (2) p. 51-56.
- Ure, A., Quevauviller, P.H., Muntau, H. & Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. Intern. J. Environ. Anal. Chem., v.51, p.135-151.
- Wang, J. & Evangelou, V.P. (1994). Metal tolerance aspects of plant cell wall and vacuole - handbook of plant and crop physiology. Tucson. The University of Arizona. 325p.