

# XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo

## “Extração de Zinco e Chumbo de Solo Tratado com Resíduos Siderúrgicos e sob o Cultivo de Arroz Inundado”

**GEILA SANTOS CARVALHO<sup>(1)</sup>, ANTÔNIO A. N. CARVALHO JUNIOR<sup>(2)</sup>, RUY CARVALHO<sup>(3)</sup>, NILTON CURTI<sup>(4)</sup>, LEÔNIDAS PAIXÃO PASSOS<sup>(5)</sup> & JOÃO JOSÉ G. SÁ E MELO MARQUES<sup>(6)</sup>**

**RESUMO** - Conduziu-se um experimento em casa de vegetação com o objetivo de se estudar o efeito da adição de resíduos siderúrgicos em amostras da camada superficial de um Gleissolo Háplico sobre o cultivo de arroz (*Oryza sativa* L.), cultivar Curinga, em solo inundado. Tentou-se, através deste experimento, simular o aporte de tais resíduos sobre um solo de várzea. Foram estudados, também, diferentes extratores de elementos-traço do solo. Utilizou-se delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 3 × 7 com três repetições, sendo combinados três resíduos: carepa de aciaria(CA), lama de filtro-prensa (LFP) e lama de fosfato (LF) com sete doses de cada resíduo: 0; 0,5; 1; 2; 4; 8 e 16 t ha<sup>-1</sup>. Cada parcela experimental foi representada por um vaso com capacidade para 7 L, contendo 4 kg de solo. Em cada vaso, cultivaram-se cinco plantas de arroz. Passada a fase vegetativa, os vasos foram inundados com água deionizada, mantendo-se, deste momento até o término do cultivo, uma lâmina d'água de 5 cm sobre a superfície do solo. Após o cultivo do arroz, foram coletadas amostras de solo para a análise de zinco e chumbo. Foram utilizados os extratores Água, Mehlich-1, Ácido Cítrico, DTPA e USEPA 3051A. Os resultados obtidos mostraram que o método USEPA 3051A foi o mais eficiente na extração de Zn e Pb do solo.

**Palavras-Chave:** (elementos-traço; arroz; extratores químicos)

### Introdução

A exigência por produtos derivados de ferro e aço tem impulsionado o crescimento do setor siderúrgico nacional e, conseqüentemente, a geração de resíduos industriais. No entanto, a maioria desses resíduos apresenta em sua composição, além de alguns nutrientes, altos teores de zinco, cádmio, níquel, cromo e chumbo, metais pesados potencialmente prejudiciais ao ambiente.

A reciclagem desses resíduos se faz necessária, mas a prática de se utilizar o solo como meio para descarte ou disposição de materiais considerados poluentes

pode acarretar diferentes comportamentos em função das características apresentadas pelo solo e pelos resíduos. Em solos que apresentem altos teores de matéria orgânica, de óxidos de ferro, alumínio e manganês, o efeito da adição desses resíduos pode ser minimizado, pois estes compostos são capazes de complexar e de reter diversos metais e moléculas orgânicas, impedindo sua percolação no perfil ou sua translocação para as plantas [1].

Os metais pesados acumulam-se nos solos sob várias formas: solúveis em água, trocáveis, associados a carbonatos, óxidos, sob forma orgânica e formas residuais. Os metais nessas formas apresentam diferentes mobilidades. As frações solúveis em água e trocáveis estão prontamente disponíveis, enquanto as frações residuais são imóveis sobre determinadas condições [2].

Sendo assim, é essencial conhecer o destino desses elementos no solo para a avaliação do impacto ambiental provocado pelo uso agrícola de resíduos siderúrgicos. A partir do exposto, objetivou-se com este trabalho, estudar a disponibilidade de elementos-traço em amostras de um Gleissolo Háplico tratadas com resíduos siderúrgicos, através de soluções com diferentes poderes de extração.

### Material e Métodos

#### A. Área Experimental

O presente estudo foi conduzido em casa de vegetação e foram utilizadas amostras da camada superficial (0–0,2 m) de um Gleissolo Háplico eutrófico, coletadas no Município de Lavras-MG. Praticamente todo o entorno da área de coleta é composto por Latossolos. Além disso, a escolha dessa classe de solo se deve à tentativa de simular a deposição acidental (erosão, por exemplo) de resíduos sobre uma várzea. As amostras foram caracterizadas física e quimicamente segundo Embrapa [3] e os teores de elementos-traço foram analisados segundo USEPA [4] (Tabela 1).

#### B. Caracterização dos resíduos siderúrgicos

Carepa de aciaria (CA), lama de filtro-prensa (LFP) e lama de fosfato (LF) foram os resíduos siderúrgicos

<sup>(1)</sup> Doutoranda em Ciência do Solo, Departamento de Ciência do Solo/DCS - Universidade Federal de Lavras/UFLA. Campus UFLA – Cx. P. 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG. E-mail: geilacarvalho@yahoo.com.br.

<sup>(2)</sup> Graduando em Agronomia, UFLA. Campus UFLA – Cx. P. 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG.

<sup>(3)</sup> Professor Titular do Departamento de Química, UFLA. Campus UFLA – Cx. P. 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG.

<sup>(4)</sup> Professor Titular do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. Campus UFLA – Cx. P. 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG.

<sup>(5)</sup> Pesquisador da Embrapa Gado de Leite de Juiz de Fora – MG. Rua Eugênio do Nascimento, 610 - Dom Bosco 36038-330 - Juiz de Fora – MG.

<sup>(6)</sup> Professor Associado do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. Campus UFLA – Cx. P. 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG. E-mail: jmarques@ufla.br.

Apoio financeiro: CNPq e FAPEMIG

utilizados neste experimento. Tais resíduos foram coletados em indústria localizada no Município de Juiz de Fora-MG, região que se destaca como importante centro industrial. Dentre os critérios utilizados para a escolha desses resíduos destacaram-se a grande produção e o potencial de uso agrícola associado a possíveis problemas ambientais.

Esses resíduos foram analisados previamente quanto ao teor de macro e micronutrientes pelo método Mehlich-1 e quanto ao teor de elementos-traço pelo método USEPA 3051A (Tabela 2). Os elementos analisados foram: P, S, Mg, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb. O P foi determinado por colorimetria, o K por fotometria de chama [5] e os demais elementos por espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar-acetileno.

### C. Condução do experimento

Utilizou-se delineamento inteiramente casualizado com esquema fatorial  $3 \times 7$ , com três repetições, sendo combinados três resíduos siderúrgicos com sete doses de cada resíduo (0; 0,5; 1; 2; 4; 8; 16 t ha<sup>-1</sup>), as quais correspondem a 0; 1; 2; 4; 8; 16 e 32 g vaso<sup>-1</sup>. Como referência, foi utilizada uma amostra de solo sem adubo e sem resíduo.

Após a adição dos resíduos ao solo, foi feita uma incubação por 60 dias. Passado esse período, as amostras foram adubadas com 200 mg kg<sup>-1</sup> de P na forma de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e armazenadas em vasos com capacidade de 7 L. O experimento foi conduzido com cinco mudas por vaso e o cultivo do arroz transcorreu por um período de cinco meses.

A adubação mineral foi realizada segundo as recomendações descritas em Malavolta [5] com algumas modificações com soluções contendo fontes de reagentes p.a. para N, K, Mg, S, B, Cu, Zn e Mo (450; 450; 30; 50; 0,5; 1,5; 5 e 0,2 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente). Ferro e Mn não foram necessários devido ao teor natural presente no solo e à baixa exigência da cultura por tais nutrientes. Os micronutrientes e S foram adicionados em uma única parcela ao longo de todo o cultivo, enquanto N e K foram parcelados. A primeira suplementação nutricional ocorreu aos 32 dias após o plantio da cultura. A partir daí, as adubações referentes ao parcelamento de N e K foram realizadas semanalmente.

Após a condução do experimento, amostras de aproximadamente 10 g de solo, coletadas após o término do cultivo do arroz, foram secas ao ar e passadas em peneira de plástico de 2 mm de abertura para obtenção da terra fina seca ao ar. A seguir, essas amostras foram submetidas às extrações com água destilada, Mehlich-1, DTPA, ácido cítrico e USEPA 3051A.

## Resultados e Discussão

Os teores médios de Zn extraídos das amostras de solo tratadas com os resíduos CA, LFP e LF são apresentados na tabela 3. Nota-se que apenas os extratores Mehlich-1, DTPA e USEPA 3051A foram

capazes de detectar aumento e diferença significativa para os teores de Zn extraídos nos três resíduos siderúrgicos com o incremento das doses. A LF foi o resíduo que mais disponibilizou Zn para o solo, enquanto a CA foi o que resultou os menores teores.

Observa-se também que os maiores teores de Zn foram obtidos através do método USEPA 3051A seguido do Mehlich-1. Isto corrobora os resultados obtidos por Silva [6] ao estudar os teores disponíveis de elementos-traço em solos cultivados com arroz e soja pelo uso das soluções Mehlich-1, DTPA, HCl diluído e ácidos orgânicos. Conforme esses estudos, os extratores ácidos extraem os elementos pela dissolução seletiva dos minerais de argila, sendo a quantidade dependente da concentração do ácido, do tempo de extração e da relação solo/solução. Esses extratores chegam a extrair quantidades próximas do total devido ao seu poder de dissolver, mesmo que parcialmente, as estruturas minerais que retêm elementos-traço no solo.

De acordo com Kabata-Pendias & Pendias [7], a faixa comum de Zn em solos é de 10-300 mg kg<sup>-1</sup>, sendo o valor médio de 50 mg kg<sup>-1</sup>. No entanto, observa-se (Figura 1) que para a LF, esta média foi ultrapassada a partir da dose de 8 t ha<sup>-1</sup>.

Como houve interação significativa entre efeito de doses e tipo de resíduo aplicado, fez-se a regressão para LFP e LF (Figura 1). Observa-se que à medida que se aumentam as doses aplicadas, aumentam-se os teores extraídos através do método Mehlich-1.

Com o extrator DTPA, os teores de Zn ficaram acima dos valores estabelecidos por Kabata-Pendias & Pendias [7] apenas na dose de 16 t ha<sup>-1</sup> para o resíduo lama de fosfato.

Assim como apresentado em Silva [6], é interessante notar o comportamento diferenciado dos extratores DTPA e Mehlich-1, usados para avaliar a disponibilidade de Zn às plantas. Verifica-se que o Mehlich-1 teve uma maior capacidade de extração em relação ao DTPA (Tabela 3). Este maior poder de extração deve-se à elevada acidez do Mehlich-1 que, provavelmente, solubilizou parte do Zn adsorvido aos óxidos, enquanto o DTPA, por ser um extrator alcalino, não consegue extrair o Zn ligado a óxidos.

Entre os extratores estudados, o método USEPA 3051A é o que apresenta o maior poder de extração. Os teores de Zn extraídos por este método aumentaram à medida que houve um incremento nas doses de LFP e LF aplicadas. Verifica-se que a partir da dose 2 t ha<sup>-1</sup> os valores de Zn extraídos para o resíduo LF se diferiram dos demais e só na dose de 16 t ha<sup>-1</sup>, esta diferença foi significativa para os três resíduos.

Os teores de Zn extraídos ultrapassaram a média de 50 mg kg<sup>-1</sup> [7] na dose de 16 t ha<sup>-1</sup> para a CA e a partir da dose de 2 t ha<sup>-1</sup> para a LF. A figura 1 representa a regressão para os resíduos LFP e LF, tendo-se como base as doses de resíduos aplicadas ao solo e os teores de Zn extraídos através do método USEPA 3051A.

Os teores médios de Pb obtidos a partir das extrações realizadas com ácido cítrico, água, DTPA e USEPA 3051A podem ser observados na tabela 3. Analisando-se conjuntamente os quatro extratores, nota-se que as soluções

de ácido cítrico e água não foram eficientes na extração de Pb para a CA, uma vez que as soluções apresentaram teores abaixo do Limite de Detecção Máxima (LDM) do aparelho. Os resultados obtidos para a LFP também se mostraram abaixo do LDM. O DTPA apresentou diferença para a CA, enquanto o USEPA apresentou diferença nos teores médios de Pb para os três resíduos em estudo.

Borges & Coutinho [8], ao realizarem comparação entre os métodos DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3, para avaliarem a disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn para plantas de milho após aplicação de biossólido, verificaram que nenhum dos extratores se destacou para a avaliação conjunta de todos os metais. No entanto, as quantidades de Pb extraídas dos solos aumentaram de acordo com as doses de biossólido para todos os extratores, com exceção ao DTPA e Mehlich-1, o que, segundo eles, pode estar relacionado com o aumento do teor de matéria orgânica do solo causado pela aplicação de biossólidos.

A partir dos dados apresentados na tabela 3, fez-se o estudo com os extratores que apresentaram diferenças significativas para cada resíduo em função das doses aplicadas. Comparando os resultados obtidos com os extratores DTPA e USEPA 3051A, observou-se que este dissolveu maiores quantidades de Pb que o complexante DTPA para todos os resíduos.

Observa-se na tabela 3 que, a partir da dose de 1 t ha<sup>-1</sup>, os teores de Pb contidos na LFP se diferiram dos outros dois, o que está associado ao maior teor de Pb presente neste resíduo (6072 mg kg<sup>-1</sup> de Pb).

Em Borges & Coutinho [8], os autores verificaram que os teores de Pb extraídos por DTPA estiveram associados à fração trocável e aos óxidos de Fe e de Al cristalinos, o que justificou a diminuição nos teores de Pb extraídos por este reagente.

Outra dificuldade do DTPA como extrator para o Pb, deve-se ao elevado raio atômico (175 × 10<sup>-3</sup> nm) do metal. O complexo formado, embora hexacoordenado, resulta num octaedro distorcido, semelhante a uma “concha”, revelando a dificuldade do DTPA, como doador de elétrons, rodear o metal. Outro aspecto ilustrativo do fenômeno é a relação estequiométrica possível na síntese do complexo em condição de laboratório. DTPA e Pb só combinam na relação 1 mol/1 mol [9].

Embora o Pb seja um elemento pouco móvel ficando adsorvido especificamente na superfície do solo, observa-se (Figura 2) que com o aumento das doses de LFP aplicadas, houve maior extração de Pb do solo.

O método USEPA 3051A foi o método com o maior poder extrator tanto para Zn quanto para Pb. Campos et al. [10], ao compararem os métodos USEPA 3051A com o método da água régia para determinar as concentrações limite para Latossolos brasileiros, observaram que os teores de Pb extraídos pelo método da USEPA apresentaram um teor 29% mais elevado que os teores extraídos por água régia. Segundo os autores, as razões que explicam tal comportamento são as maiores temperaturas alcançadas nos tubos e

também as menores perdas devido à volatilização durante o aquecimento. Além disso, os métodos baseados na digestão em microondas, como o USEPA 3051A, são mais seguros e não liberam gases para o ambiente como acontece nos métodos com bloco digestor (água-régia).

Na figura 2, observa-se que a LFP propiciou um aumento nos teores de Pb à medida que houve incremento nas doses aplicadas. A CA diminuiu os teores de Pb até a dose de 8 t ha<sup>-1</sup>, voltando a aumentar com a dose de 16 t ha<sup>-1</sup>. Já a LF apresentou uma queda com o aumento das doses aplicadas. Isto se explica através dos teores de Pb presentes em cada resíduo estudado.

Segundo Borges & Coutinho [11], os extratores ácidos solubilizaram principalmente o Pb na fração orgânica, sendo o HCl o único a solubilizar Pb, também, na fração de óxidos de Fe e Al cristalinos no Latossolo. Esse comportamento explica os maiores teores extraídos através do método USEPA 3051A obtidos neste trabalho.

## Conclusões

O método USEPA 3051A foi o mais eficiente na extração de Zn e Pb do solo. Os extratores ácido cítrico e água extraíram quantidades semelhantes de Zn em função dos resíduos, enquanto Mehlich-1, DTPA e USEPA detectaram diferenças entre as doses de resíduos aplicadas, sendo que a LF foi o resíduo que proporcionou maiores concentrações de Zn. Para o Pb, os extratores DTPA e USEPA 3051A apresentaram diferenças entre os teores extraídos em função dos resíduos aplicados. A LFP foi o resíduo que apresentou as maiores concentrações de Pb.

## Agradecimentos

A FAPEMIG pelo financiamento do projeto e ao CNPq pela concessão de bolsa de doutorado à primeira autora.

## Referências

- [1] MEURER, E. J. 2006. *Fundamentos de Química do Solo*. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, 285 p.
- [2] HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFELLA, P. J. 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19: 125-140.
- [3] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. 1997. *Manual de métodos de análises de solo*. Brasília: Embrapa Solos, 212 p.
- [4] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1998. Method 3051 A: Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils and oils. In: *SW-846: Test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods*. Office of Solid Waste, US. Washington, DC: Environmental Protection Agency, p. 1-20.
- [5] MALAVOLTA, E. 1980. Elementos de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Ceres, 251 p.
- [6] SILVA, M. L. S. 2006. *Avaliação do comportamento de elementos traço essenciais e não essenciais em solo contaminado sob o cultivo de plantas*. Tese de Doutorado em Agronomia, ESALQ, Piracicaba. 112 p.
- [7] KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. 2001. *Trace elements in soils and plants*. 3. ed. Boca Raton, CRC Press, 413 p.
- [8] BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. 2004. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II- Disponibilidade. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28: 557-568.
- [9] LIANE SILVA, V.; CARVALHO, R.; FREITAS, M. P.; TORMENA, C. F.; MELO, W. C. 2007. Structural determination of Zn and Cd – DTPA complexes: MS, infrared, <sup>13</sup>CNMR and theoretical investigation. *Spectrochimica Acta*.
- [10] CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; CURI, N. 2003. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34: 547-557.
- [11] BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. 2004. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I- Fracionamento. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28: 543-555.

**Tabela 1.** Propriedades químicas e físicas do solo em estudo.

Atributos	Valores	Atributos	Valores	Atributos	Valores - mg dm <sup>-3</sup> -
pH H <sub>2</sub> O (1:2,5)	6,4	CTC a pH 7 (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	4,8	Cu <sup>(1)</sup>	4
P (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(1)</sup>	1,7	V (%)	65	Cu <sup>(6)</sup>	13
K (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(1)</sup>	55	m (%)	0	Fe <sup>(1)</sup>	678
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	2,6	M.O. (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(4)</sup>	21	Mn <sup>(1)</sup>	52
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	0,4	Areia (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(5)</sup>	530	Mn <sup>(6)</sup>	79
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	0	Silte (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(5)</sup>	110	Zn <sup>(1)</sup>	7
H + Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(3)</sup>	1,7	Argila (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(5)</sup>	360	Zn <sup>(6)</sup>	8
CTC efetiva (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	3,1			Ni <sup>(6)</sup>	14
				Pb <sup>(6)</sup>	17
				Cd <sup>(6)</sup>	0,21
				Cr <sup>(6)</sup>	53

<sup>(1)</sup>Mehlich-1. <sup>(2)</sup>KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. <sup>(3)</sup>CaOAC 0,5 mol L<sup>-1</sup>. <sup>(4)</sup>Walkley-Black (De Filippo & Ribeiro, 1997). <sup>(5)</sup>Embrapa (1997). <sup>(6)</sup>USEPA 3051 (USEPA, 1998).

**Tabela 2.** Caracterização química dos resíduos pelo método USEPA 3051A

Resíduos	pH	mg kg <sup>-1</sup>												
		P	K	S	Ca	Mg	Ni	Cr	Pb	Cd	Mn	Fe	Cu	Zn
CA	7,1	75	11	390	2,5	2,4	307	566	10	0,9	3104	477028	677	31
LFP	7,4	2104	735	2,4	249	38	151	57	6072	4,3	1594	296056	459	10725
LF	2,4	18649	25	270	21	1,2	214	8	19	0,2	330	12865	10	52498

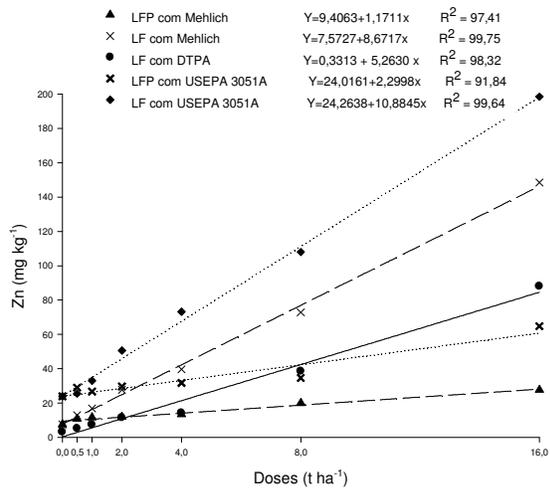
**Tabela 3.** Teores médios de Zn e Pb no solo em função dos resíduos estudados, para cada um dos extratores testados.

Resíduos	<sup>2</sup> Médias para Zn				
	Ácido Cítrico	Água	Mehlich-1	DTPA	USEPA 3051A
CA	1,69 a	0,10 a	8,7 c	3,66 b	24,03 c
LFP	1,33 a	0,14 a	14,7 b	5,43 b	34,36 b
LF	1,30 a	0,15 a	46,6 a	24,0 a	73,24 a
<sup>1</sup> DMS	0,79	0,08	1,51	0,27	6,76

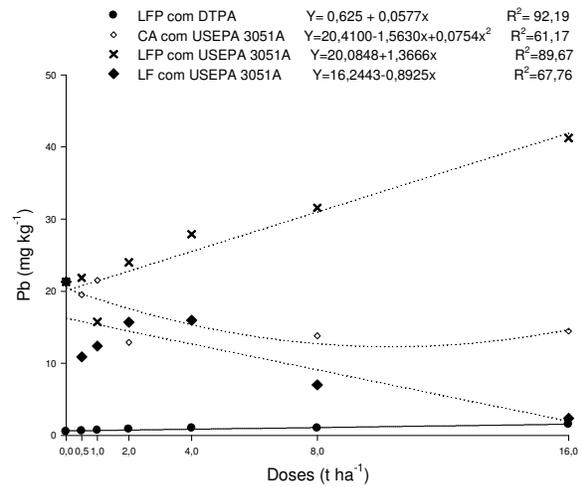
  

Resíduos	<sup>2</sup> Médias para Pb			
	Ácido Cítrico	Água	ln P- DTPA	USEPA 3051A
CA	nd	nd	0,52 b	17,05 b
LFP	0,33 a	nd	0,88 a	26,23 a
LF	0,33 a	0,06	0,53 a	12,23 c
<sup>1</sup> DMS	0,23	0,22	0,06	2,36

<sup>1</sup>Diferença mínima significativa para o teste de Tukey; <sup>2</sup>médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey com um nível de significância de 5%. nd = não determinado, teores abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.



**Figura 1.** Teores médios de Zn no solo, em função das doses dos resíduos para os extratores Mehlich-1, DTPA e USEPA 3051A.



**Figura 2.** Teores médios de Pb no solo, em função das doses dos resíduos para o extrator USEPA 3051A e para teores médios de Pb, transformados por  $\log(x)$ , em função das doses do resíduo LFP, para o extrator DTPA.