



FERTBIO 2012

A responsabilidade socioambiental da pesquisa agrícola
17 a 21 de Setembro - Centro de Convenções - Maceió/Alagoas

Avaliação de Extratores de Teores Disponíveis de Chumbo em Solo Contaminado Tratado com Ácidos Húmicos e Carvão Vegetal ativado

Nielson Machado dos Santos¹; Adriana Maria de Aguiar Accioly²; Clistenes Williams Araújo do Nascimento³; Jorge Antonio Gonzaga Santos⁴

¹Doutorando em Ciência do Solo, Departamento de Agronomia/DEPA da Universidade Federal Rural de Pernambuco/UFRPE, Rua Dom Manuel de Medeiros s/n – Dois Irmãos – CEP 52171-900 – Recife, PE, nielsonmachado@hotmail.com; ²Pesquisadora, Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, Rua Embrapa, s/nº, Cruz das Almas, BA, CEP 44380-000, adriana@cnpmf.embrapa.br; ³Professor, Departamento de Agronomia/DEPA da Universidade Federal Rural de Pernambuco/UFRPE, Rua Dom Manuel de Medeiros s/n – Dois Irmãos – CEP 52171-900 – Recife, PE, clistenes@depa.ufrpe.br; ⁴Professor, Centro de Ciências Agrárias Biológicas e Ambientais da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Campus Cruz das Almas- CEP 44380-000 - Cruz das Almas, BA – Brasil, gonzaga.jorgeas@gmail.com.

RESUMO - A contaminação por chumbo no município de Santo Amaro da Purificação-BA, Brasil, originou-se a partir da instalação de uma metalúrgica na década de 60. O objetivo do presente trabalho foi comparar a eficiência das extrações feitas com solução Mehlich 1, DTPA e CaCl_2 , na avaliação da disponibilidade Pb em solo tratado com diferentes fontes de carbono. O material de solo utilizado no experimento foi coletado próximo à metalúrgica, na camada de 0-20 cm de profundidade. As doses foram estabelecidas com base no teor de carbono (AHv 50 dag kg^{-1} de ácido húmico; AHc 40 dag kg^{-1} de ácido húmico; CV 55 dag kg^{-1} de carvão vegetal), correspondendo a 0; 0,75; 1,5; 3 e 7,5 g C kg^{-1} de solo. O conteúdo de Pb disponível foi extraído por Mehlich 1, DTPA pH 7,3 e CaCl_2 10 mmol L^{-1} . A adição do AHv reduziu o teor de Pb extraído por Mehlich 1 em 60%, Para a extração realizada com o CaCl_2 a redução foi de 89%. No caso do extrator DTPA a redução foi menos pronunciada, ficando em 47%. Os três extratores avaliados foram eficientes na predição dos teores de Pb disponíveis.

Palavras – chaves: poluição do solo; metais pesados; CaCl_2 ; Mehlich 1; DTPA

INTRODUÇÃO - O crescimento populacional desordenado, aliado à crescente industrialização para suprir a demanda mundial por produtos e alimentos, bem como a disposição inadequada dos rejeitos gerados, tem contribuído para a adição de elementos químicos ao ambiente, o que pode representar um risco à saúde humana e à sustentabilidade dos ecossistemas.

A contaminação por chumbo no município de Santo Amaro da Purificação-BA, originou-se a partir da instalação de uma usina metalúrgica, que operou desde 1960 até o seu fechamento em 1993.

Rabelo (2010) avaliou a contaminação remanescente no sítio urbano e no entorno da cidade de Santo Amaro da Purificação-BA, buscando identificar as contribuições

provenientes da deposição de escória e das antigas emissões atmosféricas geradas pela indústria nos valores de concentração de chumbo e cádmio detectados no solo superficial. Observou valores médios de 1011 e 7,28 mg kg^{-1} de Pb e Cd, respectivamente, com valores máximo de 2420 mg kg^{-1} de Pb em solo superficial de quintais de residências no entorno da fábrica.

Com isso, se faz necessário medidas que visem atenuar ou corrigir o impacto causado por esses agentes contaminantes, para reduzir os efeitos danosos à saúde, garantindo a funcionalidade dos ecossistemas e evitar a expansão da contaminação. Dentre os processos que podem atenuar os impactos maléficos causados por esses agentes contaminantes, destaca-se a fitoestabilização, que consiste no uso de plantas e amenizantes para imobilizar contaminantes no sistema solo-planta, visando reduzir a biodisponibilidade destes e prevenir a sua entrada nas águas subterrâneas ou na cadeia alimentar (Accioly & Siqueira, 2000; Andrade et al., 2007).

Diferentes métodos de extração são utilizados na determinação dos teores disponíveis de metais pesados no solo, porém, muitas vezes, os valores encontrados variam amplamente entre os extratores. A variação da quantidade extraída deve-se às diferentes maneiras de atuação dos diferentes extratores e às características do solo que afetam a disponibilidade dos metais (Nascimento, et al., 2002).

O objetivo do presente trabalho foi comparar a eficiência das extrações feitas com solução Mehlich 1, DTPA e CaCl_2 , na avaliação da disponibilidade Pb em solo tratado com diferentes fontes de carbono.

MATERIAL E MÉTODOS – O material de solo utilizado no experimento foi coletado próximo à metalúrgica, às margens da via férrea no município de Santo Amaro da Purificação-BA, na camada de 0-20 cm de profundidade, com conteúdo total de chumbo de 11707 mg kg^{-1} (método 3050B, USEPA). O material de solo foi seco ao ar, destorroado e peneirado em malha de 4 mm.

Foram retiradas subamostras que foram peneiradas em malha de 2 mm para caracterização química e física (Tabela 1).

A extração do ácido húmico do vermicomposto, foi realizada utilizando o método de extração alcalina. A metodologia utilizada foi adaptada daquela sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (Swift, 1996).

O ácido húmico comercial utilizado no experimento foi do fabricante Aldrich, apresentando 40,15% de carbono.

Para a produção do carvão vegetal ativado foram utilizados blocos de madeira (5 x 5 x 15 cm) de *Eucalypto sp.* que foram carbonizados em forno num ambiente livre de oxigênio por 8 h com temperatura de 350 °C. Após o processo de carbonização, o carvão foi triturado, macerado em almofariz e depois tamisado em peneira de 100 mesh. Para ativação, o carvão já peneirado foi mantido em refluxo na presença de HNO₃ 4,4 mol L⁻¹, por 4 h contabilizadas após ebulição, permanecendo em repouso por 12 h.

O ensaio foi realizado em casa de vegetação em vasos preenchidos com 1 kg de solo. Os vasos foram cultivados durante 43 dias com milho (*Zea mays*). A parte aérea foi seca e triturada e submetida a digestão nitro-perclórica para determinação de Pb. As doses das três fontes de carbono utilizadas no experimento foram estabelecidas de acordo com experimento preliminar. As doses dos produtos foram estabelecidas com base no teor de carbono (Ácido Húmico do vermicomposto- AHv 50 dag kg⁻¹ de ácido húmico; Ácido Húmico comercial- AHc 40 dag kg⁻¹ de ácido húmico; Carvão Vegetal- CV 55 dag kg⁻¹ de carvão vegetal), correspondendo a 0; 0,75; 1,5; 3 e 7,5 g C kg⁻¹ de solo. O teor de carbono do AHv foi determinado pelo método Walkley-Black modificado (Embrapa, 1999) para o CV o teor de carbono foi mensurado em um analisador elementar (Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Analyzer) e para o AHc considerou-se o teor fornecido pelo fabricante.

O teor de Pb disponível foram extraídos por solução de Mehlich 1 (0,05 mol L⁻¹ de HCl + 0,025 mol L⁻¹ de H₂SO₄), conforme Embrapa (1999); por DTPA pH 7,3 (0,005 mol L⁻¹ de DTPA + 0,1 mol L⁻¹ de trietanolamina + 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂), conforme Raij et al. (2001) e por CaCl₂ 10 mmol L⁻¹. Para a extração com CaCl₂ 10 mmol L⁻¹, utilizou-se relação solo:solução de 1:10, agitada por 2 horas, em um tubo de centrífuga com capacidade para 50 mL. Em seguida, amostra foi centrifugada por 10 minutos a 1600 rpm e o sobrenadante filtrado em papel de filtragem rápida, conforme Novozamsky et al. (1993)

O experimento constou de fatorial 3x5, composto por três fontes de carbono (Ácido Húmico do vermicomposto, Ácido Húmico comercial e Carvão Vegetal ativado) e cinco doses de carbono (0; 0,75; 1,5; 3,0 e 7,5 g C kg⁻¹ de solo), com três repetições, e foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância, Teste de Tukey a 5 % de significância para comparação das médias dos tratamentos e análise de regressão para as doses. Para a regressão também foram realizadas análises de variância

para os componentes da equação. As análises foram realizadas no software Sisvar (Ferreira, 2008). A correlação linear de Pearson foi realizada com o auxílio do software SAS (Sas Institute, 2003).

RESULTADOS E DISCUSSÃO - A determinação dos teores disponíveis de metais pesados no solo é uma ferramenta importante para monitorar os riscos de contaminação desses metais no ambiente, pois uma vez absorvido pelas plantas os metais podem ser translocados para a parte aérea e serem bioacumulados na cadeia trófica.

Os teores disponíveis de Pb apresentaram interação significativa para as doses dentro de cada fonte de carbono (Figura 1). Na extração realizada com Mehlich 1 e CaCl₂, só foi observada significância estatística no desdobramento das doses para o ácido húmico extraído do vermicomposto (AHv) e o carvão vegetal ativado (CV). Para o extrator DTPA foi observada significância para o desdobramento das doses em todas as fontes de carbono em estudo (Figura 1).

A adição do AHv reduziu o teor de Pb extraído com Mehlich 1 em 60%, passando de 181,9 mg kg⁻¹ (controle) para 72,9 mg kg⁻¹ (7,5 g C kg solo⁻¹). Para a extração realizada com o CaCl₂ a redução foi de 89%, diminuindo de 15 mg kg⁻¹ (controle) para 1,7 mg kg⁻¹ (7,5 g C kg solo⁻¹). No caso do extrator DTPA a redução foi menos pronunciada passando de 1581,7 para 839,9 mg kg⁻¹ quando aplicado 0 e 7,5 g C kg solo⁻¹, respectivamente, o que equivale a uma redução de 47% (Figura 1).

Os diferentes teores de Pb determinados por cada extrator são decorrentes dos distintos princípios de extração. As soluções diluídas de ácidos fortes, como por exemplo, o Mehlich 1, removem os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos. O CaCl₂ extrai preferencialmente os metais dos pontos de troca iônica do solo (Abreu et al., 2002). O extrator DTPA extrai por reação de complexação os metais ligados a fração matéria orgânica (Gaivizzo, 2001).

O DTPA apresentou uma maior capacidade de extração de Pb que o CaCl₂ e Mehlich 1. Segundo Kabata- Pendias & Pendias (2001), o Pb é o metal que apresenta, no solo, a maior afinidade por compostos orgânicos. O DTPA, por atuar como agente complexante, pode competir pelo Pb com os compostos orgânicos do solo, extraíndo, em razão desse comportamento, maiores teores desse elemento do solo, em relação à solução ácida de Mehlich 1 (Silva, et al., 2006).

O teor de Pb na parte aérea do milho, apresentou significância para a interação das doses com as fontes de carbono (Figura 2). Em decorrência da aplicação das doses de carbono, verificou-se redução do teor de Pb na parte aérea do milho. A adição de 7,5 g C kg solo⁻¹ oriundo do AHv proporcionou redução de 84,8% no teor de Pb na parte aérea do milho, quando comparado com o controle. O solo tratado com CV apresentou uma atenuação de 75% no teor de Pb na parte aérea, quando comparado a sua maior dose com o controle. O AHc diminuiu o teor de Pb na parte aérea em 58%. Estes dados corroboram com Singha et al. (2010), que observaram

uma redução de 9% no teor de Pb em beterraba, após aplicarem fertilizante orgânico (a base de esterco) ao solo.

As correlações entre o teor de Pb nas plantas e os teores no solo obtido pelos diferentes extratores foram positivas e altamente significativas ($p < 0,01$) (Tabela 2), indicando semelhança na eficácia dos métodos químicos em avaliar a redução da disponibilidade do Pb. Apesar do DTPA ter apresentado uma ligeira superioridade entre os métodos de extração avaliados, vários autores (Ribeiro-Filho et al., 2001; Santos et al., 2002; Andrade et al. 2009) não encontraram correlação significativa entre os teores de chumbo na planta e os teores no solo extraído com DTPA.

CONCLUSÕES – Os três extratores avaliados foram eficientes na predição dos teores de Pb disponíveis. O DTPA foi mais eficiente na previsão da disponibilidade de Pb para o milho

REFERÊNCIAS

ABREU, C. A. de; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In : Tópicos em Ciência do Solo, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.2 pp. 645-692, 2002.

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa, v. 1, p. 299-351, 2000.

ANDRADE, J.C.M.; TAVARES, S.R.L.; MAHLER, C.F. Fitorremediação: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental. São Paulo: Oficina de Textos, 2007. 176 p.

ANDRADE, M. G.; MELO, V. F.; SOUZA, L. C. P.; GABARDO, J.; REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. II - Formas e disponibilidade para plantas. R. Bras. Ci. Solo, v. 33 p.1889-1897, 2009.

CARVALHO, A.M.M.L. Efeito da impregnação da madeira de *Eucalyptus grandis* com sais ignífugos na produção e na qualidade do carvão. Tese (Doutorado). Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de análises química de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: EMBRAPA, 1999. 370p.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. Revista Symposium Lavras, v. 6, p. 36-41, 2008.

GAIVIZZO, L. H. B. Fracionamento e mobilidade de metais pesados em solo com descarte de lodo industrial. Tese (Doutorado). Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F.; NEVES, J.C.L. Dessorção, extração e fracionamento de manganês em Latossolos. R. Bras. Ci. Solo, v. 26, p. 589-597, 2002.

NOVOZAMSKY, I.; LEXMOND, T.M.; HOUBA, V.J.G. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. Int. J. Environ. Anal. Chem., v.51, p.47-58. 1993.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. Soil Science, v. 166, n° 11, p. 810-832, 2001.

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. R. Bras. Ci. Solo, v. 25 p. 495-507, 2001.

SANTOS, G. C. G.; ABREU, C. A.; CAMARGO, O. A.; ABREU, M. F. Pós-de-aciaria como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. Bragantia, Campinas, v. 61, n. 3, p. 257-266, 2002.

SAS INSTITUTE. The SAS system for Windows: release 9.1 (software). Cary, 2003.

SILVA, C. A.; RANGEL, O. J. P.; DYNIA, J. F.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C. V. Disponibilidade de metais pesados para milho cultivado em latossolo sucessivamente tratado com lodos de esgoto. R. Bras. Ci. Solo, v. 30 p.353-364, 2006.

SINGHA, A.; AGRAWALA, M.; MARSHALLB, F. M. The role of organic vs. inorganic fertilizers in reducing phytoavailability of heavy metals in a wastewater-irrigated area. Ecological Engineering v. 36 p.1733-1740, 2010.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization (chap 35). pp. 1018-1020. In D.L. Sparks et al. (eds) Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, 1996.

USEPA. Method 3050B. Revision 2 December 1996. Disponível em <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>. Acessado em nov. 2011.

Tabela 1. Propriedades químicas e físicas do material de solo utilizado no experimento

| Solo | pH | P | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | Al ³⁺ | H+Al | S | CTC | V | CO | Areia | Silte | Argila |
|------------------|-----|--------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------------|------|------|------|-----|------|--------------------|-------|--------|
| | | mgdm ⁻³ | | | | | cmolc dm ⁻³ | | | % | | | g kg ⁻¹ | | |
| Material de solo | 7,6 | 40 | 0,26 | 9,6 | 1,7 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 11,8 | 11,8 | 100 | 15,7 | 743 | 154 | 103 |

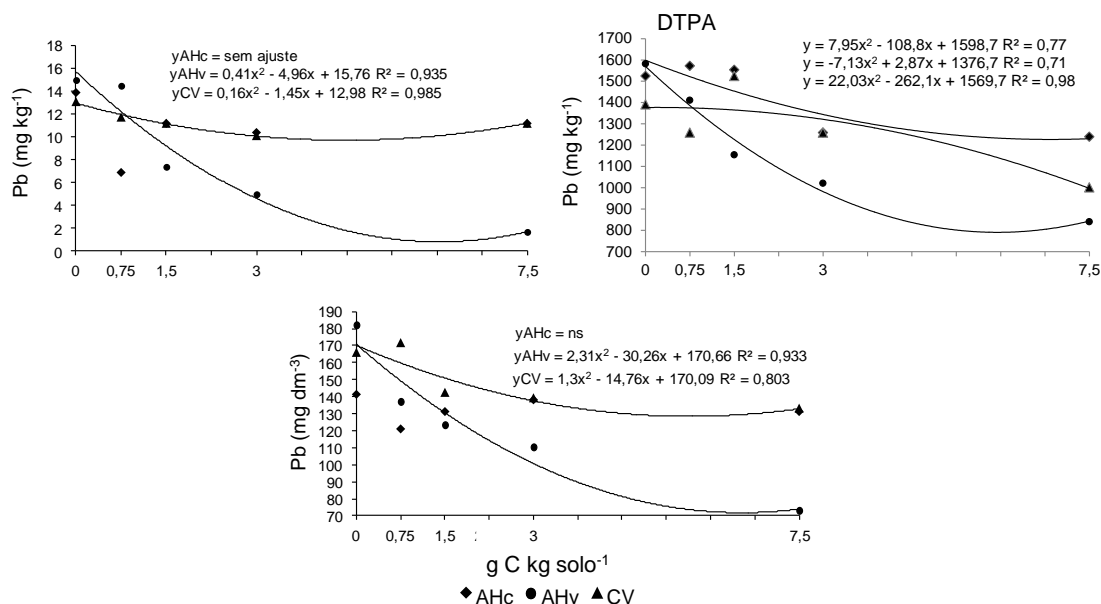


Figura 1. Teores de chumbo no solo extraídos por CaCl₂, DTPA e Mehlich 1 em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV). (ns) não significativo.

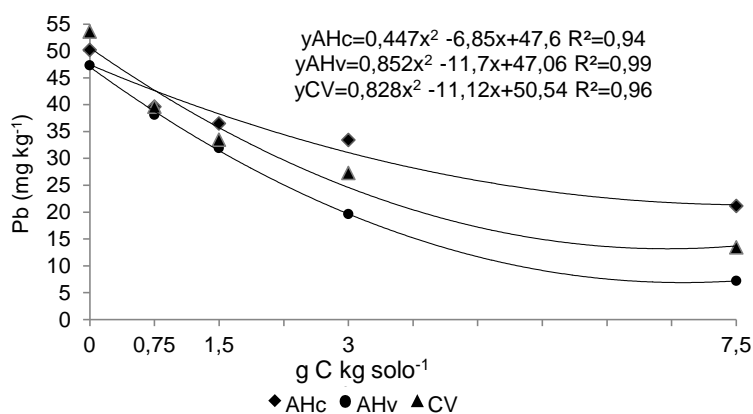


Figura 2. Teor de chumbo na parte aérea de milho em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV).

Tabela 2. Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de Pb disponíveis no solo extraídos por Mehlich 1, DTPA e CaCl₂ com o teor do respectivo elemento determinado na parte aérea do milho.

| Teor de Pb na Planta | Teor de Pb no Solo | | |
|----------------------|--------------------|---------|-------------------|
| | Mehlich 1 | DTPA | CaCl ₂ |
| | 0,69*** | 0,78*** | 0,65*** |

*, **, *** : Significativos a 5, 1 e 0,1 %, respectivamente