

MANUEL DANILO CARRILLO ZENTENO

**CONDICIONADORES MINERAIS E ORGÂNICOS NA IMOBILIZAÇÃO DE
CÁDMIO EM SOLOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C317c
2012

Carrillo Zenteno, Manuel Danilo, 1967-

Condicionadores minerais e orgânicos na imobilização de
cádmio em solos / Manuel Danilo Carrillo Zenteno. – Viçosa,
MG, 2012.

xi, 77f. : il. ; 29cm.

Orientador: Raphael Bragança Alves Fernandes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Solo - Adsorção de cádmio. 2. Cádmio. 3. Solos -
Descontaminação. 4. Solos - Poluição. 5. Solos - Lixiviação.
6. Plantas - Efeito do cádmio. 7. Gibbs, Energia livre de.

I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

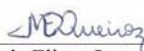
CDD 22. ed. 631.4

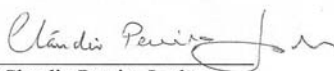
MANUEL DANILO CARRILLO ZENTENO

**CONDICIONADORES MINERAIS E ORGÂNICOS NA IMOBILIZAÇÃO DE
CÁDMIO EM SOLOS**

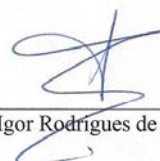
Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Solos e
Nutrição de Plantas, para obtenção do
título de *Doctor Scientiae*.

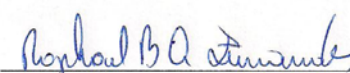
APROVADA: 29 de junho de 2012.


Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz


Claudio Pereira Jordão


Clistenes Williams Araujo do Nascimento


Igor Rodrigues de Assis


Raphael Bragança Alves Fernandes
(Orientador)

A meu amigo invisível e inseparável,
que nunca se equivoca... **DEUS**,
simplesmente por tudo que tem feito na
minha vida.

À memória de:

Minha mãe **Dacia**, que guia meus
passos e me dá forças para seguir
adiante neste caminho.

Há pessoas que passaram por minha
vida e que nestes momentos tenho
certeza que estão no céu
compartilhando deste triunfo... meus
avós **Manuel, Lorenzo, Mariana,**
Lola, tios **Napoleón, Jorge, Lautaro,**
Marcial, Lúcio Aguirre e primos
Rafael, Boris, Patricio, Omar, Pablo
e **Alberto**.

DEDICATÓRIA

A minha esposa **Fátima**, filhos **Manuel**
Antonio, Carlos Alejandro e **Sheila**
Geovana, bicomustível indispensável na
minha luta diária.

A meu pai **Melo**, irmãos **José Antonio** e
Blasco Rafael, pela força, carinho e
compreensão brindada na vida toda.

AGRADECIMENTOS

Ao Brasil, Universidade Federal de Viçosa (UFV) e Departamento de Solos, pela oportunidade outorgada para a realização dos meus estudos de Mestrado e Doutorado.

Ao Governo do Equador que por meio da SENESCYT, me outorgou a bolsa de estudos.

Ao Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuárias (INIAP), por ter me dado a oportunidade de realizar este curso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo auxílio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

Aos engenheiros Ignacio Sotomayor, Ex-Diretor da Estação Experimental Tropical Pichilingue (EETP) e Francisco Mite Vivar, Líder Nacional do Departamento de Manejo de Suelos e Aguas do INIAP, o primeiro pela facilidade, confiança e oportunidade brindadas e o segundo a mais disso, por ser um Maestro na minha carreira profissional.

Ao Professor Raphael Bragança Alves Fernandes, pela amizade, confiança, estímulo e tempo proporcionado no período de estudo e orientação deste trabalho.

Aos Professores Maurício Paulo F. Fontes, Renildes Lucio F. Fontes e Víctor Hugo Alvarez V. pelas oportunas sugestões e conselhos durante o desenvolvimento da pesquisa.

Aos Professores Cláudio Pereira Jordão, Clístenes Williams A. do Nascimento, Maria Eliana. L. Ribeiro de Queiroz, Igor Rodrigues de Assis, Walter A. Pereira Abrahão e Jaime Wilson V. de Melo, pelas críticas e sugestões.

Aos Professores do Departamento de Solos, pelos conhecimentos transmitidos nas suas cátedras e fora delas.

Ao pessoal de laboratório (Jorge, Carlos, Cláudio, Benê, Carlinhos, Chico e Geraldo) e almoxarifado (Pedro e Joãozinho) do Departamento de Solos da UFV, pela assistência oportuna e eficaz no desenvolvimento do trabalho de tese.

À estagiária Amana e às secretárias de Pós-graduação do Departamento de Solos Luciana e Claudinha, pela ajuda e facilidades prestadas.

Aos colegas de estudo Eliana, Marino, Rita, Ingrid, Diogo, Gelton, Fernanda, Bárbara, que com sua amizade, ajudaram a me sentir como se estivesse em casa (meu país).

Aos colegas Equatorianos que estudam em Viçosa, Digner, Ernesto e suas famílias, pela amizade e parceria formada durante o tempo de estudos.

A meu tio Rómulo e tias Liria, Bertha, Noemí, María e Elsa, cunhada Cecibel que estiveram oportunos, em seu momento, quando eu mais precisava.

A Marcín, Hoover, Enmanuel, Celestino e Omar Novillo, pela amizade desinteressada demonstrada ao longo de minha vida.

BIOGRAFIA

MANUEL DANILO CARRILLO ZENTENO, filho de Melo Carrillo Alvarado e Dacia Zenteno Aguirre, nasceu em 20 de fevereiro de 1967, em Santa Isabel - Azuay - Equador.

Os estudos primários foram realizados na Escola Fiscal Fernando de Aragón, os secundários, no Colégio Nacional Santa Isabel no município com este mesmo nome.

No período de 1984 a 1992 formou-se em Engenheiro Agrônomo, pela Universidade Técnica de Manabí.

De 1990 a 1992 realizou treinamento técnico no Departamento de Oleaginosas da Estação Experimental Tropical Pichilingue (INIAP).

Desde 1993 trabalha no Departamento Nacional de Manejo de Solos e Águas na Estação Experimental Tropical Pichilingue (INIAP).

Participou de cursos e seminários realizados em Quito, Guayaquil, Ibarra (Equador), Manizales (Colômbia), Granada e Almuñecar (Espanha), Buenos Aires (Argentina) relacionados com a Agroecologia, Nutrição vegetal, Solos e Recuperação de áreas degradadas.

Tem publicações, relacionadas com uso eficiente dos adubos, nas culturas de dendê, milho e banana e metais pesados na agricultura.

Iniciou os estudos de Mestrado em abril de 2001 e Doutorado em julho de 2009, no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, Brasil.

Trabalha desde abril de 2003 como docente na Universidad Tecnológica Equinoccial, Campus Santo Domingo, Equador.

Foi secretario da Sociedade Equatoriana da Ciência do solo (SECS) no período de 2006 -2008.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS	3
CAPITULO 1 - ADSORÇÃO DE CÁDMIO POR CONDICIONADORES MINERAIS E ORGÂNICOS PARA USO EM SOLOS CONTAMINADOS	5
RESUMO	5
ABSTRACT	6
INTRODUÇÃO	6
MATERIAL E MÉTODOS	8
RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
Adsorção total	11
Adsorção não específica	12
Adsorção específica	14
Termodinâmica da adsorção de Cd nos condicionadores	15
Condições da adsorção	16
CONCLUSÕES	17
REFERÊNCIAS	17
CAPITULO 2 - MOBILIDADE DE CÁDMIO EM LATOSSOLOS EM RESPOSTA AO USO DE CONDICIONADORES DO SOLO	21
RESUMO	21
ABSTRACT	22
INTRODUÇÃO	22
MATERIAL E MÉTODOS	24
RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
Fluxo da solução de percolação	27
Fator de retardamento	28

	Página
CONCLUSÕES	31
REFERÊNCIAS	32
CAPITULO 3 - DISPONIBILIDADE DE CÁDMIO EM PROFUNDIDADE APÓS APLICAÇÃO SUPERFICIAL DE CONDICIONADORES EM SOLOS CONTAMINADOS	35
RESUMO	35
ABSTRACT	36
INTRODUÇÃO	36
MATERIAL E MÉTODOS	38
RESULTADOS E DISCUSÃO	41
Solo textura argilosa (LVA)	41
Solo textura média (LV)	44
CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS	45
CAPITULO 4 - IMOBILIZAÇÃO DE CÁDMIO EM LATOSSOLOS CONTAMINADOS E CULTIVADOS COM ALFACE APÓS APLICAÇÃO DE CONDICIONADORES	48
RESUMO	48
ABSTRACT	49
INTRODUÇÃO	49
MATERIAL E MÉTODOS	50
RESULTADOS E DISCUSÃO	53
Produção de matéria seca	53
Efeito da contaminação e da correção da acidez	53
Efeito dos condicionadores	54
Teor de Cd na alface	55
CONCLUSÕES	58
REFERÊNCIAS	58

CAPITULO 5 - DISPONIBILIDADE E FORMAS DE CÁDMIO EM LATOSSOLOS CONTAMINADOS: EFEITOS DA APLICAÇÃO DE CONDICIONADORES ORGÂNICOS E MINERAIS	62
RESUMO	62
ABSTRACT	63
INTRODUÇÃO	63
MATERIAL E MÉTODOS	65
RESULTADOS E DISCUSÃO	68
Disponibilidade de Cd	68
Solo de textura argilosa (LVA)	69
Solo de textura média (LV)	70
Extração sequencial	71
Relações diversas	73
CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS	74
CONSIDERAÇÕES FINAIS	77

RESUMO

CARRILLO, Manuel Danilo Zenteno, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2012. **Condicionadores minerais e orgânicos na imobilização de cádmio em solos.** Orientador: Raphael Bragança Alves Fernandes. Coorientadores: Maurício Paulo Ferreira Fontes e Renildes Lúcio Ferreira Fontes.

Os metais pesados destacam-se dentre os contaminantes mais estudados pela ciência. Esses são elementos químicos, constituintes naturais dos solos, com densidade maior que 5 kg dm^{-3} e que possuem número atômico maior que 20. Esses elementos podem afetar a saúde humana por meio do consumo de alimentos ou água contaminada, ou pela exposição a ambientes poluídos. Nos solos, o Cd pode estar presente naturalmente ou por ações antrópicas. Uma vez no solo, o Cd pode ser absorvido pelas plantas, passando a formar parte da cadeia alimentar, causando intoxicações nos seres humanos. O uso de condicionadores do solo tem sido considerado uma alternativa economicamente viável de recuperação in situ de áreas contaminadas com Cd. Entretanto, pouco se discute a natureza dos processos e reações de adsorção, fixação, complexação, dessorção, mobilidade e biodisponibilidade do metal no ambiente. As formas mais comuns de imobilização de contaminantes no solo são decorrentes da adsorção por meio de troca iônica, forças de van der Waals ou ligações químicas estáveis, podendo ocorrer também a precipitação de compostos pouco solúveis. Diante do exposto, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar o potencial de uso de condicionadores minerais e orgânicos para a recuperação de áreas agrícolas contaminadas por Cd, com vistas à sua utilização em projetos de recuperação in situ, aplicados às condições de plantios de culturas perenes. Com esta finalidade, foram desenvolvidos seis experimentos, a fim de conhecer os efeitos da aplicação de três condicionadores orgânicos (vermicomposto, torta de cana de açúcar e torta de palmiste) e três minerais (calcário, rocha fosfática e zeólita) na imobilização de Cd em dois Latossolos distróficos de texturas contrastantes. Um Latossolo Vermelho Amarelo (argiloso) e um Latossolo Vermelho (textura média). A partir da equação de Langmuir foi determinada a capacidade máxima de adsorção total, específica e não específica de Cd pelos condicionadores e suas características na termodinâmica de adsorção. Também se avaliaram os efeitos da mistura dos condicionadores com os solos na mobilidade vertical do Cd e da aplicação superficial dos condicionadores em solos contaminados na diminuição da disponibilidade do metal em profundidade. Determinou-se ainda a disponibilidade e dinâmica do Cd ao longo de

um ano de incubação após mistura de solo contaminado com os condicionadores. Ao final do trabalho, concluiu-se que dos condicionadores estudados, o calcário e a zeólita foram as melhores alternativas para serem usadas em técnicas de imobilização in situ de Cd, pela elevada adsorção específica e, ou precipitação que ocorre de forma espontânea. Quanto à mobilidade no perfil do solo, a zeólita demonstrou ser alternativa adequada para reduzir a movimentação de Cd nos dois solos, e o calcário atua melhor em solos de textura argilosa e com valor de pH baixo. A textura dos solos apresentou efeito marcante na diminuição da disponibilidade do Cd ao longo do ano de avaliação, sendo que, na maioria dos casos, menores teores de Cd foram verificados no solo argiloso. Com relação aos efeitos do metal sobre o desenvolvimento vegetal, a maior redução da biodisponibilidade de Cd foi proporcionado pela adição da torta de cana. Efeito semelhante foi verificado com o uso da zeólita, muito embora isto tenha sido associado aos incrementos consideráveis na produção de matéria seca da alface. A partir dos resultados obtidos, indica-se que para trabalhos de recuperação in situ de áreas contaminadas sob condições de plantios de culturas perenes já instalados, os condicionadores recomendados são a torta de cana e o calcário para solos argilosos, e o calcário, para solos de textura média.

ABSTRACT

CARRILLO, Manuel Danilo Zenteno, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2012. **Mineral and organic amendments in soil immobilization of cadmium.** Adviser: Raphael Bragança Alves Fernandes. Co-adviser: Maurício Paulo Ferreira Fontes and Renildes Lúcio Ferreira Fontes.

Heavy metals are the most studied contaminants by Science. They are chemical elements, which are natural soil constituents with a density higher than 5 kg dm^{-3} and atomic number greater than 20. Those elements may affect human health by the intake of contaminated food or water or by the exposure to polluted environments. Cadmium can be naturally present in soil or be incorporated into the soil by man. In soil, cadmium can be absorbed by plants, taking part of the food chain, causing intoxication in human beings. The use of soil amendments has been considered a feasible economic alternative of *in situ* recovery of areas contaminated by Cd. However, there is a lack of discussion on the nature of adsorption processes and reactions, fixation, complexation, desorption, mobility and bioavailability of this metal in the environment. The most common means of contaminant immobilization in soil are adsorption by means of ion exchange, Van der Waals forces or stable chemical bondings but precipitation of partially soluble compounds may also occur. Therefore, the objective of this work was to evaluate the potential application of using mineral and organic amendments for the recovery of farming areas contaminated by Cd, using it in *in situ* recovery projects, applied to conditions of perennial crop farming. Six experiments were carried out with the objective of knowing the effects of applying three organic amendments (vermicompost, sugarcane filter cake and palm kernel cake) and three mineral amendments (lime, phosphate rock and zeolite) for Cd immobilization in two dystrophic Latosols with contrasting textures. Yellow-Red Latosol (clay soil) and Red Latosol (medium texture). The Langmuir equation, allowed the determination on the total, specific and non-specific Cd adsorption capacity by the amendments and their characteristics of adsorption thermodynamic parameters. The effects of mixing amendments with soils in the vertical mobility of Cd and surface application of amendments in contaminated soils on the reduction of metal availability in depth was evaluated. The availability and dynamics of Cd over one year of incubation after mixing contaminated soil with amendments was also evaluated. It was concluded that the amendments lime and zeolite were the best alternatives for using Cd immobilization *in situ* techniques due to the high

specific adsorption and or the precipitation which occurs spontaneously. In relation to the mobility in soil profile, zeolite is a adequate alternative to reduce Cd mobility in both soils, and lime acts better in clay texture soils with low pH values. Soil texture presented a marked effect in the reduction of Cd availability over one year evaluation, moreover, lower contents of Cd were found in clay soil in most causes. Regarding the effects of the metal on plant growth, the greatest reduction of Cd bioavailability was provided by the addition of sugar cane cake. A similar effect was found by using zeolite although this had been associated to the considerable increments in the production of lettuce dry matter. Based on the achieved results, the recommended amendments for *in situ* recovery works of perennial crops areas contaminated are sugar cane cake and lime for clay soils and lime for medium texture soils.

INTRODUÇÃO GERAL

A preocupação com a qualidade de vida dos seres humanos de forma harmônica com a preservação do meio ambiente tem sido uma constante nos últimos anos. Neste cenário, tem crescido o número de estudos acerca de contaminantes que podem vir a afetar a qualidade do meio que nos rodeia, com potencial de alcançar a cadeia alimentar e os seres humanos.

Dentre os contaminantes mais estudados, os metais pesados apresentam grande destaque. Esses são elementos químicos, que podem ser constituintes naturais dos solos, com densidade maior que 5 kg dm^{-3} e que possuem número atômico maior que 20 (Adriano, 1986). Esses elementos químicos podem afetar a saúde humana por meio do consumo de alimentos ou água contaminada, ou pela exposição a ambientes poluídos.

A origem dos metais pesados pode ser natural, proveniente das erupções vulcânicas e do intemperismo de rochas, ou antropogênicas, como a queima de lixo urbano, emprego de lodos urbanos, pesticidas, fertilizantes fosfatados e resíduos industriais na agricultura, queima de combustíveis fósseis e outros.

As plantas cultivadas representam uma importante via para o movimento dos metais pesados, potencialmente tóxicos, desde o solo até os seres humanos, acumulando-os em diferentes quantidades e em seus diferentes órgãos vegetais e reprodutivos, resultando em contribuições danosas nas dietas alimentícias.

No referente às plantas cultivadas, alguns riscos de contaminação podem ser considerados, tendo em vista o avanço mundial da agricultura intensiva comercial, principalmente a baseada na adição e manejo de insumos externos. Alguns desses insumos, e mesmo a utilização de determinados resíduos, pode contribuir para o incremento de metais pesados nos solos e nas plantas.

A contaminação de produtos agrícolas pode constituir uma situação ainda mais crítica, principalmente para países que são economicamente dependentes da agricultura

e da exportação de commodities agrícolas. Além da própria pressão da sociedade interna de cada país por alimentos mais saudáveis, o mercado internacional tem a cada ano incrementado as exigências quanto ao controle de qualidade dos produtos agrícolas. A segurança alimentar, no tocante ao status de contaminantes nos alimentos, tem sido uma preocupação recorrente e atual.

Ainda relacionado com a agricultura e alimentos, especial cuidado deve ser dado às áreas contaminadas, que merecem maior atenção e desenvolvimento de estudos para a recuperação de sua qualidade. As técnicas de recuperação de áreas degradadas têm se desenvolvido a cada ano, e novas tecnologias têm sido propostas para se resolver, ou ao menos mitigar, os impactos verificados no local. Entretanto, o mais comum são estudos com áreas contaminadas por atividades antrópicas, sendo aquelas de contaminação por origem natural, frequentemente carentes de estudos que avancem do passo inicial do diagnóstico.

Outra situação normalmente verificada em estudos de recuperação de áreas degradadas é uma predominância de tecnologias *ex situ* (fora do lugar), o que encarece os custos da recuperação, principalmente, no setor agrícola, normalmente não tão capitalizado como outros setores da economia. No caso da recuperação *in situ* (no lugar), grande parte dos trabalhos científicos tem sido centralizada na recuperação de áreas contaminadas por atividades humanas, e novamente as áreas naturalmente afetadas têm sido relegadas a segundo plano.

Nos poucos estudos de tecnologias *in situ* para a remediação de áreas naturalmente contaminadas, e que considerem uma aplicabilidade mais acessível ao setor agrícola, o que mais se destaca é o uso de vegetais de grande capacidade de extração de contaminantes que posteriormente podem ser removidas da área. Entretanto, para situações que afetam áreas com culturas perenes já instaladas e economicamente já consolidadas, a situação é mais complicada, principalmente quando a possibilidade do isolamento ou abandono é descartada. Nestas condições as alternativas normalmente avaliadas são as que visam melhorar *in situ* as condições dos solos, procurando evitar a absorção de contaminantes pelas plantas.

Uma das possibilidades para este tipo de remediação é a utilização de condicionadores de diferentes naturezas que são adicionados ao solo. Entretanto, nas condições do cultivo perene já instalado, outro entrave é a não possibilidade de incorporação desses produtos, dada a possibilidade de danos às raízes da cultura principal. Além disto, a adição de produtos quelantes tem sido evitada, uma vez que o

incremento na mobilidade dos contaminantes no perfil pode representar um grande risco para os recursos hídricos.

O metal pesado selecionado para o presente estudo foi o Cd, que se encontra no grupo IIB da tabela periódica de elementos. Sua designação vem do latim do termo *cadmia* (antigo nome dado para o carbonato de zinco), tendo sido descoberto em 1817 pelo químico alemão Friedrich Strohmeyer, em impurezas no carbonato de zinco (WHO, 2000; MSPC, 2010). O Cd não reage com a água e nem com bases, mas em presença de oxigênio se apresenta como CdO, com halogênios pode formar CdF₂, CdBr₂ e CdI₂ e, com ácido o composto CdSO₄ (MSPC, 2010).

O primeiro grande relato mundial de toxicidade em seres humanos por Cd aconteceu no final da década de 1970, em Jadun, Japão. Os efeitos nas pessoas foi causado pela contaminação do arroz, alimento básico daquela população, e que provocou uma síndrome ou doença que foi denominada de itai-itai. O que se verificou naquela oportunidade foi uma intoxicação generalizada, afetando principalmente os rins e ossos (CDC, 2009).

Diante do exposto, o presente projeto apresenta como objetivo geral avaliar o potencial de uso de condicionadores minerais e orgânicos para a recuperação de áreas agrícolas contaminadas por Cd, com vistas à sua utilização em projetos de recuperação *in situ* aplicados às condições de plantios de culturas perenes.

Como objetivos específicos, têm-se:

1. Avaliar a capacidade de adsorção de Cd de alguns condicionadores minerais e orgânicos,
2. Avaliar a mobilidade de Cd em solos contaminados e, posteriormente, tratados com condicionadores minerais e orgânicos,
3. Avaliar o efeito da aplicação superficial de condicionadores minerais e orgânicos na redução da disponibilidade de Cd em profundidade,
4. Avaliar a biodisponibilidade de Cd em solos tratados com condicionadores minerais e orgânicos, e
5. Avaliar a dinâmica do Cd em diferentes frações de solos contaminados.

REFERÊNCIAS

ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment, New York, Spriger-Verlag, 1986, 533p.

CDC (Centers for Disease Control and Prevention). Fourth national report on human exposure to environmental chemicals, Atlanta, 2009, p.199-204.

MSPC. http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_048.asp. Consultado em 18 de março de 2010.

WHO. Chapter 6.3. Cadmium. In. WHO Regional Office for Europe. Air Quality Guidelines, Second edition, Copenhagen, Denmark, 2000, 11p.

CAPITULO 1

ADSORÇÃO DE CÁDMIO POR CONDICIONADORES MINERAIS E ORGÂNICOS PARA USO EM SOLOS CONTAMINADOS

RESUMO

O cádmio é um metal pesado que pode estar naturalmente presente no solo ou ser introduzido a partir do emprego de agrotóxicos, lodos de esgoto e outros resíduos, adubos orgânicos e minerais e cinzas vulcânicas. O uso de condicionadores do solo tem sido considerado uma alternativa economicamente viável de recuperação *in situ* de áreas contaminadas com Cd. Entretanto, pouco se discute a natureza dos processos e reações de adsorção, fixação e complexação que afetam o metal no ambiente. Neste sentido, este trabalho objetivou avaliar as formas de adsorção de Cd (total, específica e não específica) em alguns condicionadores orgânicos (vermicomposto, torta de filtro de cana de açúcar, torta de palmiste) e minerais (calcário, rocha fosfática e zeólita) de solo considerados promissores na recuperação *in situ* de áreas contaminadas. A adsorção total e a não específica foram estimadas por procedimentos tipo batch e a adsorção específica foi obtida por diferença. Visando avaliar melhor as condições da adsorção, o grau de espontaneidade da adsorção (ΔG°), o fator de separação (RL) e o coeficiente de distribuição (K_d) também foram estimados. Os resultados obtidos indicaram que calcário e zeólita foram os condicionadores de maior capacidade de adsorção específica de Cd, apresentando também as melhores características nos parâmetros termodinâmicos da adsorção. Na sequência, destacaram-se a torta de cana de açúcar e a rocha fosfática. A torta de palmiste foi o condicionador com menor afinidade de adsorção de Cd, apresentando as piores características de termodinâmica da adsorção.

Termos de indexação: recuperação de áreas degradadas, metais pesados, termodinâmica, energia livre de Gibbs, fator de separação, coeficiente de distribuição.

ABSTRACT: CADMIUM ADSORPTION BY MINERAL AND ORGANIC AMENDMENTS FOR USE IN CONTAMINATED SOILS

Cadmium is a heavy metal which may naturally occur in the soil or be introduced by the use of chemicals, sewage sludge and other residues, mineral and organic fertilizers and volcanic ash. The use of soil amendments has been considered as a feasible economic alternative for *in situ* recovery of Cd contaminated areas. However, little is discussed on the nature of the processes and reactions of adsorption, fixation and complexation which affect the metal mobility and availability in the environment. The objective of this work was to evaluate Cd adsorption (total, specific and non-specific adsorption) in some organic amendments (vermicompost, sugar cane filter cake, palm kernel cake) and minerals (lime, phosphate rock and zeolite) in soils considered promising in the *in situ* recovery of contaminated areas. Total and non-specific adsorptions were estimated by batch procedures and the specific adsorption was obtained by the difference. Aiming at evaluating the best adsorption conditions, the degree of spontaneity of the adsorption (ΔG°), separation factor (RL) and coefficient of distribution (Kd) were also evaluated. The results achieved in this experiment showed that lime and zeolite were the amendments with the highest Cd specific adsorption capacity, also presenting the best characteristics in the thermodynamic adsorption parameters. Following that, sugar cane cake and phosphate rock stood out. Palm kernel cake was the amendment with the lowest Cd adsorption affinity, presenting the worst characteristics of adsorption thermodynamics.

Index terms: recovery of degraded areas, heavy metals, thermodynamic, Gibbs free energy, separation factor, coefficient of distribution.

INTRODUÇÃO

O recurso natural solo pode ser contaminado com Cd por fontes antropogênicas ou mesmo apresentar naturalmente concentrações elevadas do contaminante. Em solos não contaminados por fontes antropogênicas, a concentração média mundial estimada é de $0,40 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd, e varia conforme a textura do solo: $0,01\text{-}0,30 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd em solos arenosos e $0,20\text{-}0,80 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd em solos argilosos (Kabata-Pendias, 2011).

Na solução do solo, a concentração de Cd é regida por diversas reações, principalmente a adsorção, fixação, precipitação e complexação, cuja ocorrência em

maior ou menor escala depende das condições do meio. Em baixa concentração de Cd prevalece a adsorção ao complexo organomineral, e em concentração mais elevada, a precipitação com carbonatos e fosfatos é mais comum, o que é facilitado por valores de pH mais altos. Em solos ácidos, as reações com matéria orgânica e os óxidos têm sido considerados os principais controladores da mobilidade de metais pesados como Cd, Zn e Cu (Silveira et al., 2008).

A introdução de Cd ao solo se dá, principalmente, via aplicação de adubos fosfatados, fungicidas, calcários, pesticidas, efluentes industriais e domésticos, podendo posteriormente, atingir o lençol freático ou ser absorvido pelas plantas e, conseqüentemente, ser inserido na cadeia alimentar, causando danos potenciais ao meio ambiente e aos seres humanos.

Uma vez contaminado, a área deve passar por um processo de remediação, o que envolve, muitas vezes, custos bastante elevados. Uma alternativa economicamente adequada para a recuperação de áreas agrícolas contaminadas por metais pesados é a remediação *in situ* (no local). Nesse processo, podem ser utilizados microrganismos (biorremediação), plantas com características específicas (fitorremediação) ou compostos químicos (condicionadores de solos). O objetivo desta técnica de remediação é a imobilização, ou seja, não a remoção do contaminante, mas a redução de sua disponibilidade e atividade (Oste et al., 2002). Entretanto, a escolha da técnica de imobilização adequada depende da natureza, concentração e estado físico químico do contaminante, além das características próprias do solo (Singh & Oste, 2001).

O uso de condicionadores do solo tem sido uma alternativa muito considerada para áreas naturalmente contaminadas quando culturas perenes, de importância econômica, estão implantadas. Dentre os condicionadores mais avaliados, destacam-se: calcário, gesso agrícola, hidroxiapatita e outras fontes solúveis de P, materiais ricos em óxidos de Al, Fe e/ou Mn, e argilas, ou até mesmo os biossólidos com concentrações reduzidas de metais (Hamon et al., 2002; Brown et al., 2005; Basta & McGrowen, 2004). Os calcários, fosfatos e compostos orgânicos estabilizam os metais por meio de ligações químicas diversas, resultando na formação de compostos estáveis pouco móveis ou pouco tóxicos (Kabata-Pendias, 2011). Outra ação esperada dos condicionadores é sua alteração no pH do solo, mudando os metais para formas não prontamente disponíveis às plantas e aos microrganismos (Hamon et al., 2002).

Os compostos orgânicos, além de melhorarem as condições físicas e adicionarem nutrientes ao solo (Adriano et al., 2004), interagem com metais via troca de

íons, sorção superficial, quelação, coagulação e peptização (Kabata-Pendias, 2011), mas dependendo do ligante orgânico e do pH do solo, podem favorecer a mobilização do contaminante. Por sua vez, a imobilização de íons metálicos por óxidos e argilas minerais silicatadas dependem da troca catiônica, superfície específica, interação hidrofóbica e interação eletrostática (Wahba & Zaghoul, 2007).

Diante do exposto, o presente estudo visa avaliar as formas de adsorção de Cd dos condicionadores orgânicos e minerais de solo considerados promissores na recuperação de áreas contaminadas, pela técnica de imobilização *in situ*.

MATERIAL E MÉTODOS

Seis condicionadores foram utilizados no presente estudo, sendo três orgânicos (vermicomposto, torta de cana de açúcar e torta de palmiste) e três minerais (calcário, rocha fosfática e zeólita). O vermicomposto foi adquirido no comércio local, a torta de cana de açúcar foi recolhida no pátio de uma usina de açúcar de Minas Gerais, e a torta de palmiste foi obtida junto a uma usina de óleo de dendê do Estado da Bahia. Todos os condicionadores minerais foram adquiridos no comércio local, sendo a rocha fosfática o fosfato de Araxá.

Os condicionadores foram previamente moídos, sendo os orgânicos em moinho tipo Willey e os minerais com uso de um rolo de madeira. Na sequência, os condicionadores foram passados por peneiras com malha 16 mesh (1 mm). Subamostras dos materiais orgânicos foram analisadas para fins de caracterização físico-química (Quadro 1). Os condicionadores minerais também foram analisados, com o calcário apresentando poder de neutralização (PN) de 97,3 dag kg⁻¹; reatividade (RE) de 68,5 dag kg⁻¹; poder relativo de neutralização total (PRNT) de 66,6 dag kg⁻¹, e conteúdos de CaO e MgO de 36,0 e 14,4 dag kg⁻¹, respectivamente, sendo considerado, portanto, como um calcário dolomítico. A rocha fosfática apresentou 24 dag kg⁻¹ de P₂O₅ total e 3 dag kg⁻¹ em forma solúvel em extração com ácido cítrico. A zeólita foi considerada como pertencente ao grupo da heulandita, após análise de difração de raios X.

O estudo da adsorção foi conduzido a temperatura ambiente, em triplicata, a partir de 0,25 g de amostra de cada condicionador que foram adicionadas em tubos de centrífuga de 50 mL, no qual se adicionaram em seguida 25 mL de solução de Cd(NO₃)₂ nas concentrações iniciais (Ci): 0,0; 1,12; 5,62; 11,24; 16,86; 33,72; 84,30 mg L⁻¹ de Cd, conforme sugerido por Pierangeli et al. (2007).

Quadro 1. Características físico-químicas dos condicionadores orgânicos avaliados

Id.(*)	Da	pH	Ca	Mg	K	P	N	Ácidos		Humina	C total	Relação C/N
								húmicos	fúlvicos			
	kg dm ⁻³							dag kg ⁻¹				
VC	1,0	5,28	0,85	0,15	0,06	0,35	1,13	0,76	0,51	6,14	5,11	4,52
TC	0,4	6,51	1,40	0,12	0,15	0,71	1,38	0,59	0,77	22,42	19,35	14,02
TP	0,7	5,47	0,20	0,20	0,28	0,39	2,26	1,11	1,31	25,60	38,24	16,92

*Id: identificação do condicionador orgânico; VC: vermicomposto; TC: torta de cana de açúcar; TP: torta de palmiste; Da: Densidade aparente (MAPA, 2008). Valores de pH determinados em água 1:2,5. Nutrientes, ácidos húmicos, fúlvicos, humina e carbono total determinados segundo Mendonça & Matos (2005).

As suspensões foram agitadas com movimentos horizontais tipo vaivém por 16 h e, após esse período, centrifugadas a 1861 vezes a aceleração da gravidade por 5 min para o recolhimento do sobrenadante, no qual foram determinadas as concentrações de Cd remanescente na solução de equilíbrio (C_{eq} , mg L⁻¹). A quantidade total de Cd adsorvida (g kg⁻¹) foi calculada pela diferença entre a C_i e C_{eq} .

Os estudos de adsorção executados neste trabalho procuraram diferenciar a adsorção total, a adsorção específica e a adsorção não específica de Cd. A adsorção total foi considerada aquela executada via procedimentos comumente empregados do tipo bancada. A adsorção não específica foi estimada a partir dos teores de Cd dessorvidos dos resíduos com 10 mmol L⁻¹ de NaNO₃ e, a adsorção específica foi calculada pela diferença entre a adsorção total e a adsorção não específica. Em todas as estimativas, considerou-se como adsorção aquele valor correspondente ao máximo de adsorção, ou seja, equivalente à constante b de Langmuir.

Na sequência, para a determinação da adsorção não específica, os resíduos remanescentes de Cd que poderiam estar na solução foram previamente eliminados. Para este fim, os materiais sedimentados na centrifugação foram inicialmente submetidos a duas lavagens com 25 mL de água ultrapura e, na continuação, o material foi agitado por três horas (seis horas total), sendo posteriormente centrifugado a 1861 vezes a aceleração da gravidade por 5 minutos, descartando-se o sobrenadante. Depois desta lavagem, foram adicionados aos tubos 25 mL de solução 10 mmol L⁻¹ de NaNO₃, com pH ajustado a 5,5, conforme indicado por Harter & Naidu (2001). Seguiram-se os mesmos procedimentos e condições referentes à agitação, centrifugação e determinação realizados na adsorção total. No sobrenadante resultante foi determinada a concentração do metal.

Todos os sobrenadantes obtidos foram filtrados previamente em papel de filtro lento e as determinações das concentrações de equilíbrio foram efetuadas em

espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN SPECTRA 220 FS), com chama ar-acetileno, no comprimento de onda de 228,8 nm.

Os tipos de adsorção de Cd nos condicionadores foram avaliados via ajuste dos dados experimentais à isoterma de Langmuir, em sua forma original não linear: $y = (a \cdot b \cdot C_{eq}) / (1 + (a \cdot C_{eq}))$, onde: y = quantidade de Cd adsorvido (g kg^{-1}); C_{eq} = concentração de Cd na solução equilíbrio (mg L^{-1}); b = capacidade máxima de adsorção (g kg^{-1}); a = constante associada à energia de ligação (L mg^{-1}). O programa estatístico utilizado nos cálculos da isoterma foi o STATISTICA 8.0 (Statsoft INC, 2008).

A termodinâmica do fenômeno da adsorção de Cd nos diferentes condicionadores foi avaliada pela energia livre de Gibbs (ΔG°). Esta é uma das estimativas termodinâmicas mais avaliadas em estudos de adsorção e indica o grau de espontaneidade da adsorção, sendo que valores mais negativos de ΔG° indicam energias mais favoráveis para o processo espontâneo de adsorção.

Neste sentido, o valor de ΔG° para os condicionadores avaliados, nas condições experimentais indicadas anteriormente, foram calculados, considerando-se a seguinte equação: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, onde: R = constante ideal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), e K = constante de equilíbrio à temperatura (T , em K) em que foi determinada a isoterma de Langmuir. A constante de equilíbrio K , que define a afinidade do adsorvato para com a superfície dos adsorventes, é obtida com a equação $K = C_s / C_{eq}$, onde: C_s = concentração de Cd estimada por Langmuir no adsorvente para se atingir o equilíbrio (mg L^{-1}) e C_{eq} = concentração de Cd na solução de equilíbrio (mg L^{-1}) (Ran et al., 2010; Al-Omari, 2007).

Visando comparar os condicionadores avaliados a constante $\ln K$ foi considerada como o valor médio entre o $\ln K$ máximo e o mínimo de cada isoterma.

Com os dados da isoterma de Langmuir também foram calculados o fator de separação R_L e o coeficiente de distribuição ou partição (K_d), para estimar as condições de adsorção.

O fator de separação (R_L) prediz se a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente é não favorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$), sendo calculada pela equação: $R_L = 1 / (1 + aC_0)$, em que: a = constante de Langmuir (L mg^{-1}), e C_0 = concentração inicial mais alta do adsorvato (mg L^{-1}) (Rao et al., 2010; Rouibah et al., 2009).

O coeficiente de distribuição ou partição (K_d) indica a afinidade de alguns elementos como os metais pesados, pelos constituintes da fase sólida do solo; partindo

dos pressupostos que a reação é independente da concentração de outras espécies químicas na fase aquosa e que o sistema é reversível, ou seja, que a taxa de dessorção é igual à taxa de adsorção (EPA, 1999). Elevados valores de K_d caracterizam bons adsorventes (Alleoni et al., 2009). O valor de K_d foi calculado pela expressão:

$$K_d \text{ (L g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{quantidade de metal adsorvido (mg g}^{-1}\text{)}}{\text{concentração do metal na solução de equilíbrio (mg L}^{-1}\text{)}}.$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Adsorção total

As isotermas da zeólita e calcário foram do tipo “H₂”, com declividade muito acentuada nas baixas concentrações da solução de equilíbrio, indicando alta afinidade entre adsorvente e adsorvato (Figura 1). O vermicomposto, torta de cana e rocha fosfática apresentaram isoterma do tipo “L₂”, que apresenta progressiva saturação dos sítios de adsorção, ou seja, em baixas concentrações, a superfície do adsorvente tem alta afinidade pelo adsorvato, que vai sendo reduzida em altas concentrações (Giles, et al., 1960; Alleoni et al., 2009; Dias et al., 2001). A torta de palmiste, apresentando este mesmo tipo de isoterma, apresenta muito pouca adsorção de Cd, nas diferentes concentrações avaliadas.

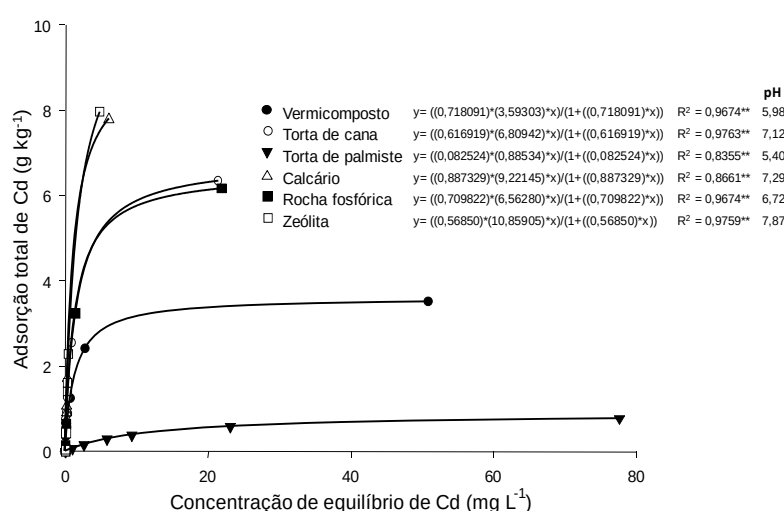


Figura 1. Isotermas de adsorção total de Langmuir para Cd obtidas com os condicionadores orgânicos e minerais avaliados e seus respectivos valores de pH final.

A adsorção máxima dos condicionadores, conforme indicado pelo valor da constante “b” de Langmuir foi maior nos materiais minerais em comparação aos orgânicos avaliados. O condicionador orgânico de maior capacidade máxima de adsorção de Cd foi a torta de cana (6,81 g kg⁻¹), seguido do vermicomposto (3,59 g kg⁻¹) e da torta de palmiste (0,89 g kg⁻¹). Dentre os condicionadores minerais, a zeólita apresentou a maior adsorção máxima de Cd (10,86 g kg⁻¹), seguida do calcário (9,22 g kg⁻¹) e da rocha fosfática (6,56 g kg⁻¹) (Figura 1).

Os valores da constante associada à energia de ligação (*a* de Langmuir) foram semelhantes entre os condicionadores avaliados, com o calcário e vermicomposto apresentando as maiores estimativas de afinidade (0,89 e 0,71 L mg⁻¹, respectivamente). O menor valor da referida constante foi obtido com a torta de palmiste (0,08 L mg⁻¹), coincidentemente o material de menor capacidade de adsorção máxima. Esta constante tem grande importância como indicativo, nos estudos de imobilização de metais pesados em solos, sendo relacionada à redução da movimentação e redistribuição ao ambiente desses elementos químicos (Linhares et al., 2009).

O condicionador zeólita, mesmo apresentando a maior capacidade de adsorção máxima não apresentou o maior valor de energia de ligação, o que sugere a possibilidade de vir a redistribuir parte do Cd após sua imobilização. A aplicação do calcário, por sua vez, proporcionou alta capacidade de adsorção com alta energia de ligação, qualidades ideais para a recomendação do uso de um condicionador para a recuperação *in situ* de áreas contaminadas. O efeito do calcário pode ser associado, em grande parte, à precipitação do Cd na forma de hidróxidos e carbonatos, mesmo que a solução de equilíbrio atingiu pH de 7,29 (Costa et al., 2009).

Adsorção não específica

O estudo da adsorção não específica, aquela decorrente da interação via ligações eletrostáticas entre os condicionadores e o Cd indicou que a zeólita, com adsorção não específica máxima de 2,56 g kg⁻¹, diferenciou-se muito dos demais condicionadores avaliados (Figura 2).

A elevada adsorção não específica do Cd pela zeólita indica que parte dos sítios de adsorção do mineral apresenta baixa afinidade pelo metal, favorecendo posterior redistribuição potencial do metal, situação sugerida previamente pelo alto valor da constante *b* e baixo valor da constante *a* de Langmuir. Singh & Oste (2001) sugerem que, neste caso, o mecanismo de ação do adsorvente pode ser considerado como

puramente eletrostático, que pode ser relacionado com a elevada capacidade de troca catiônica da zeólita, decorrente, dentre outras características, de sua estrutura microporosa (Aguilar et al., 2002).

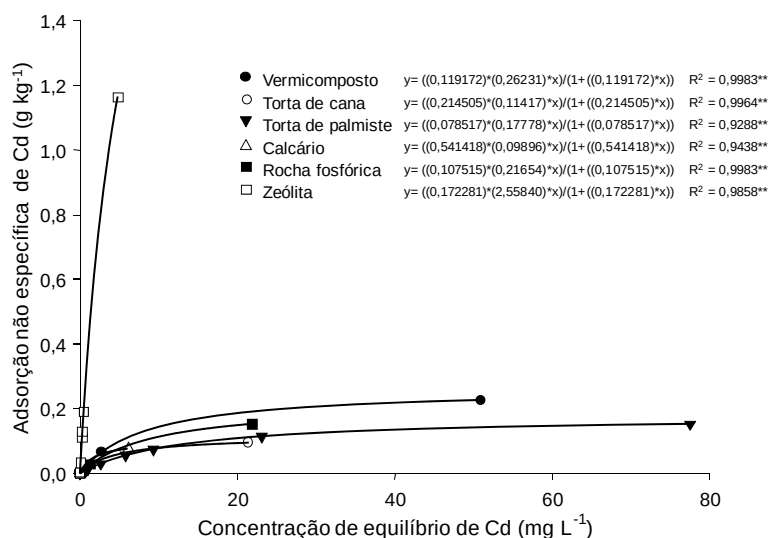


Figura 2. Isotermas de adsorção não específica (eletrostática) de Langmuir para Cd obtidas com os condicionadores orgânicos e minerais avaliados.

Considerando os valores da constante b de Langmuir (Figuras 1 e 2), proporcionalmente, a zeólita apresentou 24 % de contribuição da adsorção não específica no total adsorvido. A torta de palmiste foi outro condicionador de elevada participação da adsorção eletrostática no total da adsorção, com cerca de 20 % de contribuição. Os demais condicionadores apresentaram clara predominância da adsorção específica, com baixos percentuais de contribuição da adsorção não específica no total adsorvido: vermicomposto (7 %), rocha fosfática (3 %), torta de cana (2 %) e calcário (1 %).

Todos os condicionadores, à exceção da zeólita “H1”, apresentaram curva do tipo “ L_1 ” para a adsorção não específica. Para estes condicionadores, a maior capacidade máxima de adsorção não específica foi obtida com o vermicomposto (0,26 g kg⁻¹) e, a menor, com o calcário (0,10 g kg⁻¹).

Os valores da constante associada à energia de ligação, como esperado para este tipo de adsorção, foram menores do que os obtidos para a adsorção total. Calcário e torta de palmiste foram os condicionadores que apresentaram o maior e menor valor da referida constante, coincidindo com o verificado na adsorção total. Entretanto, com os

demais condicionadores não se verificou uma clara correlação de afinidade nos dois tipos de adsorção avaliados.

Muitos estudos desconsideram a existência da adsorção não específica na avaliação do potencial de materiais a serem utilizados na imobilização de contaminantes. A avaliação desta forma mais trocável de adsorção não pode ser menosprezada, pois indica a potencialidade de ocorrência do fenômeno da dessorção, com todas as implicações ambientais decorrentes do aumento da dinâmica do contaminante no solo. Neste sentido, a adsorção específica é que deve ser a considerada como parâmetro mais seguro para estimar a imobilização de contaminantes, devendo ser essa a característica usada para definir a potencialidade ou não do uso de materiais na recuperação de áreas degradadas por técnicas de remediação *in situ*.

Adsorção específica

De forma semelhante ao verificado na adsorção total, calcário (9,13 g kg⁻¹) e zeólita (8,98 g kg⁻¹) foram os condicionadores de maiores valores de adsorção máxima específica (Figura 3). Dentre os condicionadores orgânicos, a torta de cana de açúcar foi o mais efetivo na imobilização do metal (6,71 g kg⁻¹), com valor apenas um pouco superior ao verificado para a rocha fosfática (6,38 g kg⁻¹), que foi o condicionador mineral de menor capacidade de adsorção de Cd.

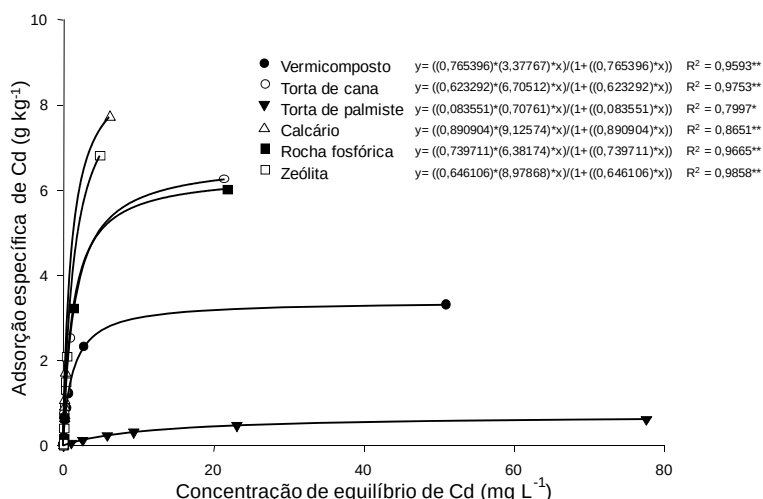


Figura 3. Isotermas de adsorção específica de Langmuir para Cd obtidas com os condicionadores orgânicos e minerais avaliados.

A sequência de afinidade por Cd, e portanto, de maior potencial de eficiência na remoção do contaminante do meio via imobilização *in situ*, como indicada pelos maiores valores de adsorção específica máxima, foi: calcário $\geq$ zeólita > torta de cana de açúcar $\geq$ rocha fosfática >> vermicomposto >> torta de palmiste.

Os valores da constante associada à energia de ligação na adsorção específica também foram semelhantes entre os diversos condicionadores avaliados, muito embora o calcário tenha apresentado o maior valor ($0,89 \text{ L mg}^{-1}$) e a torta de palmiste, o menor ($0,08 \text{ L mg}^{-1}$). Considerando que a energia de ligação específica pode ser importante na avaliação da resistência do condicionador em disponibilizar o metal, os dados obtidos sugerem a seguinte ordem de afinidade entre o adsorvente e o Cd: calcário > vermicomposto > rocha fosfática > zeólita $\geq$ torta de cana de açúcar >> torta de palmiste.

Termodinâmica da adsorção de Cd nos condicionadores

A espontaneidade da adsorção entre os condicionadores e o Cd, como estimada pela energia livre de Gibbs (ΔG°), indicou valores de -2,87, -2,81, -0,33 e -0,13 kJ mol^{-1} , para a zeólita, calcário, rocha fosfática e torta de filtro de cana de açúcar, respectivamente (Quadro 2). Como todos os valores são negativos, a reação espontânea é totalmente favorável entre adsorvente e adsorvato; sendo indicativo de que o Cd em equilíbrio na solução do solo foi sempre menor que o valor adicionado (Dias et al., 2003; Chaves et al., 2010), ou seja, que a reação favorece a formação de produtos (Soares et al., 2005). Entretanto, os valores obtidos no presente estudo são maiores do que -10,0 e -20,0 kJ mol^{-1} , que segundo Ran et al. (2010) e Kahn & Singh. (1987), respectivamente, indicariam o ideal para uma energia de ligação eletrostática. Os mesmos autores consideram que para uma ligação química, a energia requerida deve ser superior a -40 kJ mol^{-1} . Em pesquisa da adsorção de Cd em caroços moídos de azeitonas realizada por Rouibah et al. (2009) foram encontrados valores de ΔG° de -0,388 kJ mol^{-1} .

Quando comparados os condicionadores avaliados, observa-se que zeólita e calcário foram os de ΔG° mais negativos, portanto, como de maior espontaneidade no fenômeno da adsorção com o Cd, ou seja, menor probabilidade do Cd voltar para a solução do solo.

Quadro 2. Energia livre de Gibbs (ΔG°) associada à adsorção de Cd, estimada com valores médios de $\ln K$ e constante de equilíbrio (R_L) do fenômeno em condicionadores orgânicos e minerais

Condicionadores	$\ln K$ média $\pm$ desvio	ΔG° kJ mol ⁻¹	R_L
Vermicomposto	-0,91 $\pm$ 1,76	2,27	0,016
Torta de cana de açúcar	0,05 $\pm$ 1,27	-0,13	0,019
Torta de palmiste	-3,66 $\pm$ 0,96	9,06	0,126
Calcário	1,14 $\pm$ 0,89	-2,81	0,013
Rocha fosfática	0,13 $\pm$ 1,40	-0,33	0,016
Zeólita	1,16 $\pm$ 0,66	-2,87	0,020

Valores positivos de ΔG° podem ser obtidos e dependem da natureza do elemento e da superfície do adsorvente (Soares et al., 2005). Para vermicomposto e torta de filtro de palmiste, foram obtidos valores positivos de ΔG° , indicando haver entre esses condicionadores e o Cd, ligações não espontâneas e fracas, com potencial de dessorção do metal à solução do solo. Quanto à torta de palmiste, algo neste sentido foi indicado previamente, quando se relatou ser este condicionador o que obteve a segunda maior contribuição da adsorção não específica na adsorção total. Quanto ao vermicomposto, os dados de adsorção prévios indicavam comportamento oposto, uma vez que grande parte da adsorção de Cd foi considerada como específica.

Condições da adsorção

Os procedimentos experimentais indicaram haver para todos os condicionadores estudados condições favoráveis de adsorção ($0 < R_L < 1$) para as faixas de concentração avaliadas, com valores mínimos de R_L verificados no calcário (0,013) e máximos na torta de palmiste (0,12) (Quadro 2). Em outras pesquisas foram encontrados valores de R_L entre 0,039 e 0,843 e de 0,060 e 0,519 para adsorção de Al (III) e Fe (II) em vermicomposto, respectivamente, em altas e baixas concentrações (Jordão et al., 2010); e também valores entre 0 e 1, como reportados para a adsorção de Cd em caroços moídos de azeitonas (Rouibah et al., 2009).

Os coeficientes de distribuição decrescem com o aumento na concentração do eletrólito e incrementam com valores de pH maiores (Shah et al., 2011) e no presente estudo, estes valores mostraram-se coerentes com os dados de adsorção específica, sendo verificados maiores K_d para os condicionadores calcário e zeólita, indicando serem estes os de maior afinidade pelo Cd (Quadro 3). Por outro lado, o menor K_d foi

obtido para a torta de palmiste; dados que concordam com Hooda (2010) que indica que os materiais inorgânicos apresentam o mesmo coeficiente de difusão, no entanto, os complexos húmicos e fúlvicos apresentam geralmente valores de três a cinco vezes menores.

Quadro 3. Coeficientes de distribuição (K_d) para a adsorção de Cd em condicionadores orgânicos e minerais

-----VC-----		-----TC-----		-----TP-----		-----CC-----		-----RF-----		-----ZE-----	
Ceq	K_d	Ceq	K_d	Ceq	K_d	Ceq	K_d	Ceq	K_d	Ceq	K_d
mg L ⁻¹	L g ⁻¹	mg L ⁻¹	L g ⁻¹	mg L ⁻¹	L g ⁻¹	mg L ⁻¹	L g ⁻¹	mg L ⁻¹	L g ⁻¹	mg L ⁻¹	L g ⁻¹
0,145	2337	0,195	3750	0,993	68	0,111	7236	0,007	4634	0,006	6154
0,262	2171	0,169	3805	2,578	60	0,364	7548	0,013	4615	0,073	5926
0,452	1948	0,250	3640	5,783	49	0,905	7615	0,033	4553	0,263	5371
0,728	1694	0,363	3432	9,280	41	1,105	6665	0,152	4206	0,306	5259
2,806	856	0,959	2639	23,067	25	3,104	7379	1,375	2358	0,468	4877
50,950	69	21,460	295	77,567	10	7,805	1274	21,867	282	4,834	1647

VC, vermicomposto; TC, torta de cana de açúcar; TP, torta de palmiste; CC, calcário; RF, rocha fosfática; ZE, zeólita.

CONCLUSÕES

1. Os condicionadores calcário e zeólita, pela maior adsorção específica, são considerados as melhores alternativas para utilização em técnicas de imobilização de Cd, aplicadas a práticas de recuperação de áreas contaminadas.
2. A sorção de Cd pelos condicionadores do solo calcário e a zeólita é termodinamicamente favorável, ocorrendo de forma espontânea e com grande afinidade.
3. A torta de cana de açúcar e a rocha fosfática são alternativas potenciais para uso em recuperação de áreas contaminadas com Cd.
4. A torta de palmiste, pela menor afinidade de adsorção, não é recomendada como condicionador destinado ao uso em recuperação de áreas contaminadas com Cd.

REFERÊNCIAS

- ADRIANO, D.C.; WENZEL, W.W.; VANGRONSVELD, J.; BOLAN, N.S. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*. 122:121-142, 2004.
- AGUIAR, P.M.M.R.; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quim. Nova*. 25(6):1145-1154, 2002.

- AL-OMARI, H. Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of cadmium ion from aqueous solutions. *Acta Chim. Slov.* 54:611-616, 2007.
- ALLEONI, F. L. R.; VARGAS, M. J. W.; DUARTE, R. W. S. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, F. V.; ALLEONI, F. L. R. Química e mineralogia do solo. Parte II - Aplicações. Viçosa, Minas Gerais, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.69-130.
- BASTA, N.T.; MCGROWEN, S.L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Envir. Poll.*, 127:73-82, 2004.
- BROWN, S.; CHRISTENSEN, B.; LOMBI, E.; MCLAUGHLIN, M.; MCGRATH, S.; COLPAERT, J.; VANGRONVELD, J. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn *in situ*. *Envir. Poll.*, 138:34-45, 2005.
- COSTA, S.E.T.; GUILLERME, G.L.R.; CURI, N.; LOPES, G.; VISIOLI, L.E.; OLIVEIRA, A.L.C. Caracterização de subproduto da indústria do alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. *Quim. Nova.* 32(4):868-874, 2009.
- CHAVES, G.L.H.; SOUZA, D.R.S.; CHAVE, I.D.B.; TITO, A.G. Energia livre de adsorção do cádmio em Luvissolos e Cambissolos. *Revista Caatinga.* 23(1):84-89, 2010.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. *R. Bras. Eng. Agric. Ambiental.* 5(2):229-234, 2001.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Energia livre da reação de adsorção de cádmio em Latossolos ácidos. *Ci. Rural.* 33(5):829-834, 2003.
- EPA. Understanding variation in partition coefficient, K_d , values. Volume I: The K_d model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes. Washington DC. United States. 1999. 212p. Disponível em <http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol1/402-r-99-004a.pdf>. Consultado em 10/05/2011.
- GILES, C.H.; MacEWANS, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. A System of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Department of

- Chemical Technology. The Royal College of Science of Technology, Glasgow, C.I. 3973-3993, 1960.
- HAMON, R.E.; McLAUGHLIN, M.J.; COZENS, G. Mechanisms of attenuation of metal availability *in situ* remediation treatments. Environ. Sci. Technol., 36:3991-3996, 2002.
- HARTER, R.D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 65:597-612, 2001.
- HOODA, P.S. Basic principles, processes, sampling and analytical aspects. In: HOODA, P.S. (Ed.). Trace elements in soil. 1^{era}. ed. London. Willey. 2010. p.3-110.
- KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. 4^{ta}. ed.: Florida: CRC Press, 2011. 505p.
- KHAN, A.A.; SINGH, R.P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn(IV) 656 arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms, Collids Surf., 24:33-42, 1987.
- LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; OLIVEIRA, C.V.; BELLIS, V.M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. Pesq. Agropec. Bras., Brasília. 44(3):291-299, 2009.
- MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Instrução Normativa SDA Nº 31. Altera os subitens 3.1.2, 4.1 e 4.1.2, do Anexo à Instrução Normativa SDA nº 17. Brasília, 2008. Disponível em <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?jsessionid=c0a802ca30d60d9c484275fd4ba9ad15bd6b6a32f869.e3uQb3aPbNeQe34NaNeRaNaSa3v0?operacao=visualizar&id=17762>. Consultado em 10/05/2011.
- MENDONÇA, E.S.; MATOS, E.S. Matéria orgânica do solo: Métodos de análises. Viçosa-MG. 2005. 77p.
- OSTE, L.; LEXMOND, T.M.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. J. Environ. Qual., 31: 813-821, 2002.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILLERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MELO MARQUES, J.J.G.; FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. R. Bras. Ci. Solo. 31:819-826, 2007.
- RAN, Q.; SOMASUNDARAN, P.; MIAO, C.; LIU, J.; WU, S.; SHEN, J. Adsorption mechanism of com polymer dispersants at the cement/water interface. J. Disper. Sci. Technol., 31:790-798, 2010.

- RAO, S.K.; ANAND, S.; VENKATESWARLU, P. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by *Tectona grandis* L.F. (Teak leaves powder). *BioResources*, 5(1):438-454, 2010.
- ROUIBAH, K.; MENIAI, A.H.; ROUIBAH, M.T.; DEFFOUS, L. Elimination of chromium (VI) and cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption olive stones. *The Open Chemical Engineering Journal*, 3:41-48, 2009.
- SHAH, B.A.; SHAH, A.V.; TAILOR, R.V. Characterization of hidroxybenzoic acid chelating resins: equilibrium, kinetics, and isotherm profiles for Cd (II) and Pb (II) uptake. *J. Serb. Chem. Soc.*, 76(6):903-922, 2011.
- SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, F.L.R.; CHANG, A. Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em Latossolos tratados com bio sólido. *R. Bras. Ci. Solo.*, 32:1087-1098, 2008.
- SINGH, B.A.; OSTE, L. *In situ* immobilization of metals in contaminated or naturally metal-rich soils. *Environ. Rev.*, 9:81-97, 2001.
- SOARES, M.R.; ALLEONI, F.L.R. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. *Quim. Nova*, 28(6):1014-1022, 2005.
- WAHBA, M.M.; ZAGHLOUL, A.M. Adsorption characteristics of some heavy metals by some soil minerals. *J. Appl. Sci. Res.*, 3(6):421-426, 2007.

CAPITULO 2

MOBILIDADE DE CÁDMIO EM LATOSSOLOS EM RESPOSTA AO USO DE CONDICIONADORES DO SOLO

RESUMO

A presença de metais pesados como o Cd nos solos causa a contaminação de plantas, alimentos e das águas subterrâneas, que coloca em risco a saúde humana. Neste contexto e, com vistas à remediação de áreas contaminadas, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a movimentação do Cd no solo após aplicação de três condicionadores orgânicos (vermicomposto, torta de filtro de cana de açúcar e torta de palmiste) e três minerais (calcário, rocha fosfática e zeólita) em dois Latossolos de textura contrastante, textura argilosa e textura média. O método das colunas de lixiviação foi utilizado para analisar o efeito da mistura dos condicionadores nos solos sobre a mobilidade do Cd. O fator de retardamento do Cd foi calculado a partir da coleta de sete volumes de efluentes, cada um correspondente a um volume de poros de cada mistura (solo-condicionador). Nos percolados foram quantificados os teores de Cd. Os resultados obtidos indicaram que os melhores tratamentos, ou seja, os que mais retardaram a mobilidade do Cd em profundidade na coluna, foram associados ao uso de condicionadores inorgânicos, em especial, a zeólita e rocha fosfática, independente da textura dos solos. A maior mobilidade de Cd foi verificada com a aplicação da torta de filtro de cana de açúcar no solo de textura média (LV), como efeito da redução da densidade do solo na coluna e com aumento da porosidade. Os resultados indicaram a necessidade de se considerar os efeitos físicos da aplicação de condicionadores, além dos efeitos químicos, quando da avaliação da movimentação de contaminantes no perfil do solo.

Termos de indexação: lixiviação, metais pesados, experimento em colunas, fator de retardamento, palmiste, vermicomposto, calcário, rocha fosfática, zeólita.

ABSTRACT: CADMIUM MOBILITY IN LATOSOLS AS A RESPONSE TO THE USE OF SOIL AMENDMENTS

The presence of heavy metals such as Cd in soils may contaminate plants, food and underground water leading to human health in risk. Therefore, aiming at recovering contaminated areas, the objective of this work was to evaluate Cd mobility in soil after application of three organic amendments (vermicompost, sugar cane filter cake and palm kernel cake) and three minerals (lime, phosphate rock and zeolite) in two Latosols of contrasting textures, clay texture and medium texture. The leaching column method was used to evaluate the effect of mixing soil *in situ* with amendments with on Cd mobility. Cadmium retarding factor was calculated from the collection of seven volumes of effluents, each one corresponding to a volume of pores of each mixture (soil-amendment). The contents of Cd were quantified in the percolates. The results achieved in this work showed that the best treatments, that is, the ones which delayed mobility of Cd in column deepness were associated to the use of inorganic amendments, especially zeolite and phosphate rock, regardless to soil texture. The greatest mobility of Cd was found by applying sugar cane filter cake in the soil with medium texture, due to effect of reduction soil density in the column and with the increase of porosity. The results showed the need of considering physical effects of applying amendments in addition to the chemical effects when mobility of contaminants in soil is assessed.

Index terms: leaching, heavy metals, experiment in columns, retarding factor, lime, palm kernel, vermicompost, phosphate rock, zeolite.

INTRODUÇÃO

Metais pesados como o Cd nos solos podem ocorrer naturalmente ou por efeito da contaminação por fontes antropogênicas. O Cd comparado com outros metais pesados apresenta alta mobilidade e solubilidade, mas, como a maioria dos metais pesados, não sofre degradação química nem microbiana, persistindo por muito tempo após sua introdução (Liu et al., 2009).

Uma vez no solo, o Cd pode ser absorvido pelas plantas, passando a formar parte da cadeia alimentar, e podendo provocar intoxicações nos seres humanos (Silva et al.,

2005). O risco ambiental associado a este metal pesado não se resume ao solo, uma vez que pode atingir as águas subterrâneas, dependendo principalmente da capacidade do solo de permitir ou não seu movimento no perfil (Juliatty et al., 2002).

As formas mais comuns de imobilização de contaminantes no solo são decorrentes da adsorção por meio de troca iônica ou interações eletrostáticas, forças de van der Waals ou ligações químicas estáveis, podendo ocorrer também a precipitação de compostos pouco solúveis. Quando não ocorre uma ligação estável do contaminante com o solo, pode haver sua migração no perfil, com potencial de contaminação da água em subsuperfície (Linhares et al., 2009).

Com o objetivo de se avaliar o movimento de metais pesados no solo, experimentos com colunas têm sido utilizados como método alternativo aos experimentos tipo bancada, apresentando vantagem de possibilitar a avaliação combinada dos efeitos químicos da adsorção com os efeitos hidrológicos do fluxo da solução através dos poros, permitindo ainda a estimativa do fator de retardamento (FR) do contaminante. Na interpretação dos resultados de FR, maiores valores e formato da curva resultante deslocada para a direita expressam maior interação entre adsorvato e os sólidos do solo (Moreira et al., 2009). Por sua vez, valores de $FR = 1,0$ sugerem que os adsorvatos não são reativos sendo transportados no perfil do solo com a mesma velocidade de avanço do solvente, e valores de $FR > 1,0$ indicam que os adsorvatos são reativos, mas transportados à velocidade menor do que a do solvente (Melo et al., 2006).

A avaliação do FR tem sido muito utilizada como indicador da interação entre a solução e a fase sólida, indicando a mobilidade dos cátions através do perfil do solo, ou a defasagem entre o avanço do soluto e a pluma da solução de percolação (Matos et al., 2001; Casagrande & Soares, 2009; Alcântara & Camargo, 2001). Esta técnica resulta ser mais realista em simular as condições de campo, por considerar além dos efeitos químicos, os efeitos físicos na retenção do soluto de interesse como, por exemplo, a difusão do soluto para o interior dos microagregados ou para a matéria orgânica do solo (Casagrande & Soares, 2009).

Os valores de FR podem ser diminuídos drasticamente com uso da calagem, indicando haver decréscimo na mobilidade dos metais pesados com o incremento do pH. Isto foi observado por Matos et al. (2001), que indicaram ser este efeito associado ao aumento da adsorção específica e não específica, bem como às reações de precipitação. Efeitos da aplicação de materiais orgânicos sobre o FR também são

possíveis, mas dependentes da fonte e do tempo após sua aplicação, e do metal pesado envolvido, sendo encontrados efeitos mais evidentes no primeiro ano da adição, que são reduzidos nos anos seguintes devido à mineralização da matéria orgânica (Singh & Oste, 2001).

O uso de silicatos também pode afetar os valores de FR. Minerais como as zeólitas apresentam mecanismo de adsorção puramente eletrostático, mas de grande capacidade de remoção de metais pesados da solução (Singh & Oste, 2001). Além destes, compostos de fosfatos também têm sido estudados para a remoção de metais pesados no solo, em especial se a adsorção específica é verificada.

Diante do exposto, o presente estudo visa avaliar os efeitos de condicionadores orgânicos e minerais na mobilidade do Cd em Latossolos de Minas Gerais de textura contrastante, com vistas à recomendação do seu uso para a imobilização do metal pesado em técnicas de recuperação de áreas contaminadas.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido com amostras de solos provenientes do horizonte B de dois Latossolos do Estado de Minas Gerais, um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) distrófico, de textura argilosa e outro Latossolo Vermelho distrófico (LV), de textura média. As amostras de solos foram previamente secas, moídas e passadas em peneira de 2 mm (TFSA), sendo determinadas suas características físico-químicas (Quadro 1).

Os condicionadores utilizados foram três de origem orgânica (VC = vermicomposto, TC = torta de filtro de cana de açúcar e TP = torta de palmiste) e três de origem mineral (CC = calcário, RF = rocha fosfática e ZE = zeólita). O vermicomposto foi adquirido no comércio local; a torta de cana de açúcar foi recolhida no pátio de uma usina de açúcar de Minas Gerais; e a torta de palmiste foi conseguida junto a uma usina de óleo de dendê do Estado da Bahia. Os materiais minerais avaliados foram obtidos em casas agrícolas, sendo a rocha fosfática classificada como fosfato de Araxá.

Todos os condicionadores foram previamente secos ao ar, moídos com rolo de madeira (minerais) e em moinho tipo Willey (orgânicos), passados por peneira de 16 mesh (1 mm), e submetidos à caracterização físico-química (Quadro 2). Dos condicionadores minerais, o calcário apresentou poder de neutralização (PN) de 97,3 %; reatividade (RE) 68,5 %; poder relativo de neutralização total (PRNT) de 66,6 %, com conteúdos de 36,0 e 14,4 dag kg⁻¹ de CaO e MgO, respectivamente, sendo classificado como calcário dolomítico. A rocha fosfática apresentou 24 % de P₂O₅, com 3 % solúvel

em ácido cítrico. A zeólita foi considerada como pertencente ao grupo da Heulandita, após difração de raios X.

O experimento foi composto por 14 tratamentos, resultado do fatorial [2 x 6 + 2], correspondente aos dois solos, seis condicionadores e duas testemunhas (um por solo sem a adição de condicionador), com três repetições. As médias foram submetidas ao teste de Duncan ($\alpha = 0,05$). O programa estatístico utilizado nos cálculos foi STATISTICA 8.0 (Statsoft INC, 2008).

As misturas solo:condicionador foram preparadas considerando relação 10:1 (m/m), que proporcionou ampla variação de densidade do solo (Ds), densidade de partículas (Dp) e porosidade (Quadro 3). As misturas obtidas foram introduzidas em colunas de vidro com diâmetro de 2,8 cm e comprimento de 30 cm, que foram preenchidas até 10 cm de altura.

Quadro 1. Características físicas e químicas dos solos avaliados

Solo*	pH H ₂ O	P	K	S	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	t	T
		----- mg dm ⁻³ -----			----- cmol _c dm ⁻³ -----						
LVA	4,92	0,6	7	60,2	0,00	0,02	1,1	9,2	0,04	1,14	9,24
LV	5,73	1,0	29	21,5	0,00	0,03	0,0	3,6	0,10	0,2	3,7

Solo*	MO	Areia		Silte	Argila	Ds	Dp
		Grossa	Fina				
		----- dag kg ⁻¹ -----			----- kg dm ⁻³ -----		
LVA	2,97	9	9	3	79	1,07	2,15
LV	1,03	17	65	4	14	1,36	2,48

*LVA: Latossolo Vermelho Amarelo; LV: Latossolo Vermelho; SB: soma de bases; t: capacidade de troca catiônica efetiva; T: capacidade de troca catiônica pH 7,0; MO: matéria orgânica (método Walkley-Black); Ds e Dp: densidade do solo (método da proveta) e de partículas (método do picnômetro) (EMBRAPA, 1997).

Quadro 2. Características físicas e químicas dos condicionadores orgânicos avaliados

Quadro 2: Características físicas e químicas dos condicionadores orgânicos avançados												
Id.(*)	Da	pH	Ca	Mg	K	P	N	-----Ácidos-----		Humina	C total	Relação C/N
								húmicos	fúlvicos			
	kg dm ⁻³	-----dag kg ⁻¹ -----										
VC	1,0	5,28	0,85	0,15	0,06	0,35	1,13	0,76	0,51	6,14	5,11	4,52
TC	0,4	6,51	1,40	0,12	0,15	0,71	1,38	0,59	0,77	22,42	19,35	14,02
TP	0,7	5,47	0,20	0,20	0,28	0,39	2,26	1,11	1,31	25,60	38,24	16,92

*Id: identificação do condicionador orgânico; VC: vermicomposto; TC: torta de cana de açúcar; TP: torta de palmiste; Da: Densidade aparente (MAPA, 2008). Valores de pH determinados em água 1:2,5. Nutrientes, ácidos húmicos, fúlvicos, humina e carbono total determinados segundo Mendonça & Matos (2005).

Quadro 3. Características físicas dos tratamentos resultantes da combinação dos solos e condicionadores com as respectivas testemunhas nas colunas avaliadas

Tratamentos		Solo	Ds	Dp	Po	Vo
Solos	Condicionador*	coluna				
Solo Argiloso (LVA)		10 ⁻³ kg	----t m ⁻³ ----		cm ³ cm ⁻³	cm ³
	T	71,14	1,07	2,15	50,16	35,7
	VC	73,61	1,09	2,18	49,78	33,3
	TC	61,68	0,97	2,03	52,20	29,3
	TP	64,12	1,05	2,06	49,15	28,7
	CC	77,24	1,17	2,22	47,23	33,2
	RF	76,67	1,19	2,18	45,34	31,6
Solo textura média (LV)	ZE	74,60	1,16	2,18	46,62	31,6
	T	92,60	1,36	2,48	45,06	41,7
	VC	94,56	1,33	2,50	46,88	40,3
	TC	78,34	1,16	2,38	51,35	36,6
	TP	92,85	1,33	2,36	43,70	36,9
	CC	99,35	1,44	2,51	42,38	38,3
	RF	98,48	1,46	2,50	41,69	37,3
	ZE	94,13	1,42	2,50	43,39	37,1

*VC: vermicomposto; T: testemunha; TC: torta de cana de açúcar; TP: torta de palmiste; CC: calcário; RF: rocha fosfática; ZE: zeólita; DS e DP: densidade do solo (método da proveta) e de partículas, EMBRAPA, 1999; Po: porosidade; Vo: volume de poros.

Para evitar a segregação dos agregados e permitir uma distribuição mais homogênea do solo durante o preenchimento das colunas, uma escova de limpeza de buretas foi constantemente girada em torno de seu eixo. Na metade e ao final do preenchimento, as colunas sofreram três golpes, sendo deixadas cair sobre um pedaço de borracha, para se atingir a densidade aproximada dos solos originais.

Para facilitar a drenagem e evitar perda de solo na extremidade inferior das colunas e, para atenuar o impacto da solução e evitar o selamento na superfície do solo, uma fina lâmina de lã de vidro foi disposta nas extremidades da coluna.

A partir dos valores de Ds, Dp e das porosidades, estimaram-se os volumes de poros (Vo) pela equação $Vo = V_t f = \pi r^2 h [1 - (D_s/D_p)]$ (Oliveira et al., 2004), sendo: V_t = volume total de solo na coluna (dm³); f = porosidade (dm³ dm⁻³); r = raio interno da coluna (dm); h = altura da coluna (dm); D_s = densidade do solo (kg dm⁻³); D_p = densidade de partículas (kg dm⁻³).

Para remover o ar mantido nos microporos da mistura e obter melhor homogeneização da umidade, as colunas foram saturadas por capilaridade com uma solução de 10 mmol L⁻¹ de NaNO₃. Na sequência, a solução gravitacional foi drenada,

promovendo-se em seguida a percolação de uma solução contendo 744 mg L^{-1} de Cd (valor referente a 1,5 vezes a capacidade máxima de adsorção de Cd das misturas, segundo ensaio prévio), em volume equivalente a sete vezes o volume de poros da coluna, mantendo-se durante toda a aplicação uma lâmina de 2 cm sobre a superfície do solo, com uso de um equipo de soro com gotejador.

Após a coleta, os percolados foram acondicionados em frascos plásticos previamente limpos e mantidos em geladeira até posterior quantificação do Cd em espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN SPECTRA 220 FS), com chama ar-acetileno, no comprimento de onda de 228,8 nm.

Os efluentes foram coletados em etapas equivalentes a um volume de poros de cada mistura. O fluxo, também denominado de fluxo de Darcy, foi calculado segundo Alcântara & Camargo (2001) e Santos et al. (2010) com a equação: $q = V/At$, onde: q = fluxo da solução (cm h^{-1}), V = volume do líquido aplicado (cm^3), A = área da seção transversal da coluna (cm^2) e, t = tempo (h).

Os valores de FR foram estimados considerando o volume de efluente necessário para que a concentração de Cd no efluente atingisse 50 % da concentração relativa ($1 - C/C_0$) da solução de percolação, onde C = concentração no efluente e, C_0 = concentração inicial (Casagrande & Soares, 2009; Adhikari & Singh, 2008).

Todas as soluções usadas foram preparadas usando reagentes p.a. da marca Merck e água ultra pura. A vidraria usada foi lavada previamente com solução 20 % da mistura HNO_3 e HCl na proporção 1:1, seguido de enxágue com água destilada e finalmente água ultra pura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fluxo da solução de percolação

O uso de condicionadores minerais provocou redução do fluxo da solução contaminada nas colunas de solo (Figura 1). O maior efeito foi observado com a utilização da zeólita, sendo verificados fluxos de 8,5 e 8,3 cm h^{-1} nos solos argiloso (LVA) e de textura média (LV), respectivamente, o que representou redução de 8,3 e 21,1 cm h^{-1} com relação à testemunha, efeitos estatisticamente diferentes. Merece destaque a expressiva redução do fluxo no solo de textura média pela adição da zeólita, reflexo de sua característica hidrofílica e boa capacidade de retenção de água (Toro et al., 2006). Os condicionadores minerais rocha fosfática e calcário também reduziram o fluxo da solução nos dois solos e o vermicomposto, principalmente no de textura média.

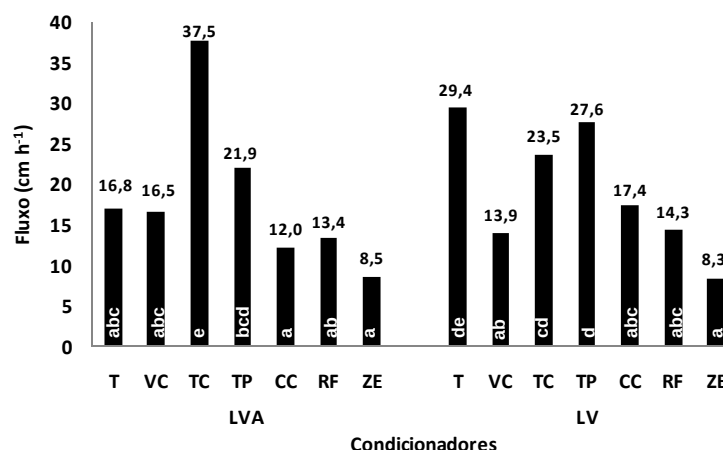


Figura 1. Fluxo da solução de percolação no solo argiloso (LVA) e de textura média (LV), antes (T) e após mistura com condicionadores orgânicos e minerais (VC = vermicomposto, TC = torta de cana de açúcar, TP = torta de palmiste, CC = calcário, RF = rocha fosfática e, ZE = zeólita).

Os condicionadores orgânicos torta de cana e de palmiste incrementaram o fluxo da solução contaminada no solo argiloso, contrastando com o resultado verificado no solo mais grosseiro. O fluxo na coluna que recebeu adição da torta de cana foi mais do que o dobro do tratamento testemunha, possivelmente favorecido pela elevação da porosidade após a mistura com o solo (Quadro 3). Por outro lado, o mesmo incremento em porosidade foi verificado no solo mais grosseiro (LV), e isto não se refletiu no incremento no fluxo neste solo.

A avaliação do fluxo da solução contaminada do solo é considerada importante nos estudos de mobilidade de contaminantes no perfil do solo, uma vez que se espera que maior fluxo proporcione menor tempo de contato entre soluto e solo, o que afeta diretamente o valor FR (Martinez et al., 2001; Oliveira et al., 2010).

Fator de retardamento

No solo argiloso (LVA) estudado obtiveram-se ajustes adequados para as curvas de eluição, com coeficientes R^2 superiores a 0,95 para todos os condicionadores avaliados, à exceção do calcário (Figura 2). O tratamento testemunha foi o de menor interação com o contaminante, como indicado por sua curva mais à esquerda. A aplicação dos condicionadores proporcionou a movimentação das curvas para a direita em relação à testemunha, claro indício de retardamento na velocidade de avanço do Cd em relação à velocidade média de avanço da solução deslocadora. Ou seja, os condicionadores retardaram a movimentação do Cd, possivelmente por fenômenos de

sorção. Isto é mais evidente na análise dos valores do FR, pois estes nos tratamentos com condicionadores foram, no mínimo, o dobro do verificado para a testemunha, que revelou FR de 2,96 volumes de poros.

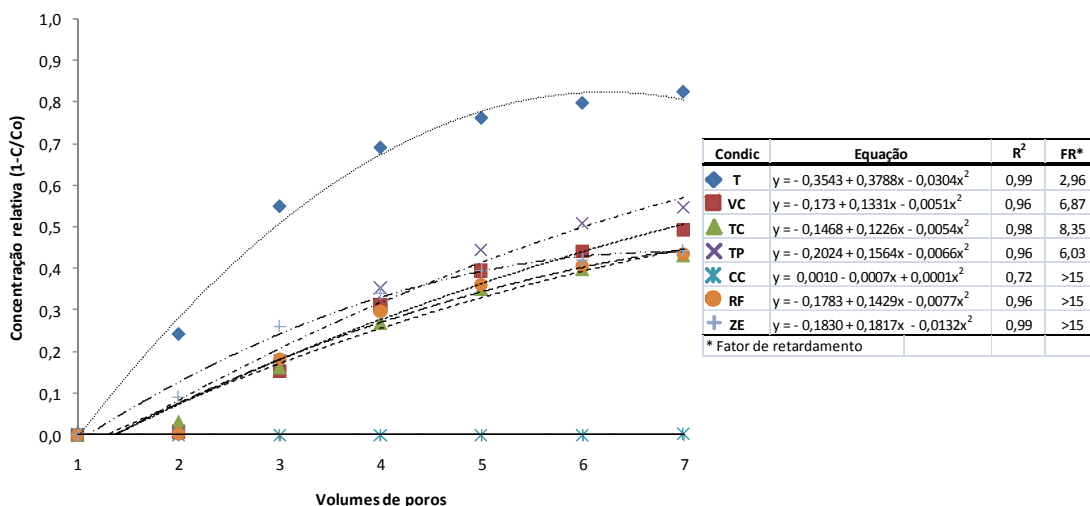


Figura 2. Curva de eluição de Cd em solo argiloso (LVA) nos tratamentos testemunha (T) e em misturas com diferentes condicionadores orgânicos e minerais vermicomposto (VC), torta de cana de açúcar (TC), torta de palmiste (TP), calcário (CC), rocha fosfática (RF) e zeólita (ZE).

Embora as curvas de eluição tenham se apresentado semelhantes graficamente, a forma das curvas e os valores de FR indicaram maior capacidade de imobilização do Cd associada aos condicionadores inorgânicos, uma vez que sua aplicação sequer permitiu que se atingissem os 50 % de concentração de Cd aplicada na solução de percolação, e todos esses materiais tiveram FR estimada como superior a 15 volumes de poros.

Neste solo, o calcário continuou atuando até a sétima coleta de percolado, mantendo a concentração de Cd abaixo do limite de detecção da técnica empregada, provavelmente pela elevação do pH, provocando liberação de sítios de adsorção nos sólidos do solo ou por precipitação do metal.

Para os condicionadores orgânicos foram obtidos semelhantes FR, com a torta de cana apresentando capacidade de imobilização de Cd um pouco superior aos outros dois tratamentos.

O uso de corretivos e materiais fosfáticos na imobilização de metais tem sido estudado. Os dados obtidos corroboram os relatados por Basta e McGowen (2004), que verificaram redução de 53 % na lixiviação de Cd com a adição de 180 g kg⁻¹ de rocha fosfática ao solo, e por Matos et al. (2001), que obtiveram maior FR de Cd em solos por

efeito da calagem, atribuindo tal efeito ao incremento do pH, que indiretamente favorece a adsorção específica e não específica, além de potencializar a ocorrência da precipitação do metal.

No solo argiloso avaliado, a sequência de redução da mobilidade de Cd por efeito da adição dos condicionadores seguiu a seguinte ordem decrescente: CC = RF = ZE >> TC > VC ≥ TP.

No solo de textura média (LV), os ajustes nas curvas de eluição também foram considerados adequados (valores de R^2 superiores a 0,92), para todos os condicionadores avaliados (Figura 3).

Para este solo, a curva do tratamento testemunha apresentou-se semelhante à do tratamento com adição de torta de cana. Os demais condicionadores aplicados proporcionaram o deslocamento da curva para a direita, indicando seu potencial de imobilização do Cd no solo.

Os dois outros condicionadores orgânicos (VC e TP) apresentaram valores de FR semelhante aos obtidos para o solo argiloso. Dentre os inorgânicos, o calcário foi o de menor poder de retardamento do Cd na coluna de solo, com FR semelhante aos orgânicos comentados previamente. Por sua vez, a adição de rocha fosfática e zeólita foram os condicionadores que proporcionaram a maior retenção de Cd, sendo que com sua adição neste solo também não foi possível alcançar os 50 % da concentração inicial de Cd da solução de percolação.

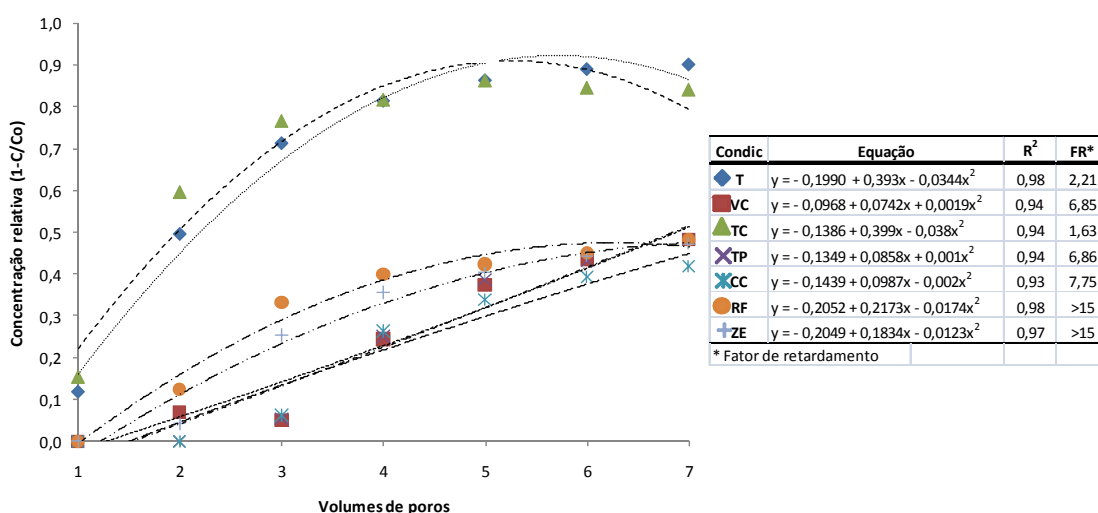


Figura 3. Curva de eluição de Cd em solo de textura média (LV) nos tratamentos testemunha (T) e em misturas com diferentes condicionadores orgânicos e minerais vermicomposto (VC), torta de cana de açúcar (TC), torta de palmiste (TP), calcário (CC), rocha fosfática (RF) e zeólita (ZE).

A ausência de efeito da aplicação da torta de cana neste solo, como expressa por um menor FR do que o da própria testemunha pode ter sido resultado do aumento da porosidade do solo causada pela adição deste condicionador (Tabela 3). A redução do fluxo da solução (Figura 1) não foi suficiente para incrementar o FR deste condicionador orgânico.

Os dados obtidos indicaram a seguinte sequência decrescente de retardamento na mobilidade do Cd por efeito dos condicionadores no solo de textura média (LV): RF = ZE > CC > TP = VC >> TC.

Considerando os resultados obtidos para os dois solos avaliados, os condicionadores de maior retardamento de Cd foram zeólita, rocha fosfática e calcário, todos eles do grupo dos inorgânicos. Os dados indicam que este efeito de imobilização do metal foi independente da textura do solo, sendo diretamente relacionada à natureza dos condicionadores e, ou, aos efeitos que a adição destes materiais causou nas características do solo. Este último efeito também deve ser considerado, pois algumas características físicas do solo condicionam à menor ou maior movimentação de soluções no perfil.

Neste sentido, verificaram-se correlações do FR com os valores de densidade do solo obtidos com a adição dos condicionadores no solo argiloso ($r = 0,733$, $p = 0,061$) e de textura média ($r = 0,735$, $p = 0,060$), e também com os valores de porosidade para os mesmos solos, com os seguintes coeficientes $r = -0,781$ ($p = 0,038$); e $r = -0,702$ ($p = 0,079$), respectivamente. Quando se avaliou o fluxo da solução percolada, diferentes situações foram verificadas para os dois solos. Enquanto no solo argiloso não se obteve correlação significativa entre FR e o fluxo, no solo de textura média a correlação indicou coeficiente $r = -0,789$ ($p = 0,035$). Portanto, o efeito físico de condicionadores no solo não pode ser desprezado, pois algumas situações podem levar a resultados não previstos. Este foi o caso da aplicação de torta de cana no solo de textura média, cujo FR obtido foi diretamente afetado pela densidade do solo e porosidade alcançada com a adição do condicionador, que mesmo diminuindo levemente o movimento da solução de percolação não reduziu o FR como aconteceu no solo LVA.

CONCLUSÕES

1. Zeólita e rocha fosfática são condicionadores efetivos na redução do fluxo vertical do Cd em Latossolos de textura contrastante.

2. Alternativamente, o calcário pode ser usado para reduzir a movimentação do Cd, especialmente em solos com alto teor de argila e pH baixo.
3. Além dos efeitos químicos, devem ser considerados os efeitos físicos da aplicação dos condicionadores no solo sobre o movimento de Cd.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, T.; SINGH, M.V. Remediation of cadmium pollution in soils by different amendments: A column study. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 39:386-396, 2008.
- ALCÂNTARA, M.A.K.; CAMARGO, O.A. Fator de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão para o cromo (III) em solos muito intemperizados, influenciados pelo pH, textura e matéria orgânica. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:209-216, 2001.
- BASTA, N.T.; MCGOWEN, S.L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Envir. Poll.*, 127:73-82, 2004.
- CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R. Modelos químicos de adsorção. In: MELO, F.V.; ALLEONI, F.L.R. Química e mineralogia do solo. Parte II - Aplicações. Sociedade Brasileira da Ciência do Solo. Viçosa, Minas Gerais, Brasil. 2009. p.131-160.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília. EMBRAPA, 1997. 370p.
- JULIATY, M.A.; PRADO, R.M.; BARRIQUELO, M.F.; LENZI, E. Cádmio em Latossolo Vermelho cultivado com milho em colunas: Mobilidade e biodisponibilidade. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:1075-1081, 2002.
- LINHARES, L.A.; EGREJA, F.F.B.; OLIVEIRA, C.V.; BELLIS, V.M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesq. Agropec. Bras.*, 44(3):291-299, 2009.
- LIU, L.; CHEN, H.; CAI, P.; LIANG, W.; HUANG, Q. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. *J. Hazard. Mat.*, 163:563-567, 2009.
- MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Instrução Normativa SDA Nº 31. Altera os subitens 3.1.2, 4.1 e 4.1.2, do Anexo à Instrução Normativa SDA nº 17. Brasília, 2008. Disponível em <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do;jsessionid=>

[c0a802ca30d60d9c484275fd4ba9ad15bd6b6a32f869.e3uQb3aPbNeQe34NaNeRaNaSa3v0?operacao=visualizar&id=17762](https://doi.org/10.1590/S1519-56622011000500011). Consultada em 10/05/2011.

- MARTINEZ, A.M.; RAMOS, B.N.V.; MATOS, D.T.A.; OLIVEIRA, D.A.R.; COSTA, D.N.S. Influência da competição catiônica nos valores de fator de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão de zinco e cobre no solo. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, 5(2):211-215, 2001.
- MATOS, A.T. de.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. da.; MARTINEZ, M.A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environ. Poll.*, 111:429-435, 2001.
- MELO, D.F.R.; FERREIRA, A.P.; MATOS, D.T.A.; RUIZ, H.A.; OLIVEIRA, D.B.L. deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, 10(2):456-465, 2006.
- MENDONÇA, E.S.; MATOS, E.S. Matéria orgânica do solo: Métodos de análises. Viçosa-MG. 2005. 77p.
- MOREIRA, D.A.; MARTINEZ, M.A.; SOUZA, D.R.J.A.; MATOS, D.A.T.; BATISTA, O.R. Parâmetros de transporte de metais pesados em resíduos sólidos urbanos. *Engenharia na Agricultura*, 17(4):317-322, 2009.
- OLIVEIRA, C.F.L.; CASTRO, D.L.L.M.; RODRIGUES, C.; BORGES, D.J. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, 14(8):848-855, 2010.
- OLIVEIRA, M.M.E.; RUIZ, H.A.H.; FERREIRA, P.A.; ALVAREZ, V.V.H.; BORGES JUNIOR, J.C.F. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de fosfato, potássio e amônio em solos de Minas Gerais. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, 8(2/3):196-203, 2004.
- SANTOS, D.J.S.; LIMA, D.V.L.A.; BORGES JUNIOR, J.C.F.; SILVA, D.L.V.B.; AZEVEDO, D.C.A.V. Mobilidade de solutos em colunas de solo com água residuária doméstica e de suinocultura. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, 14(11):1226-1233, 2010.
- SILVA, O. A. L.; BARROCAS, P. R. G.; JACOB, C. S.; MOREIRA, C. J. Dietary intake and health effects of selected toxic elements. *Braz. J. Plant Physiol.*, 17(1):79-93, 2005.
- SING, B.R.; OSTE, L. *In situ* immobilization of metals in contaminated or naturally metal-rich soils. *Environ. Rev.*, 9:81-97, 2001.

TORO, C.F.D.J.; BENITEZ, L.L.M.; HERRERA, A.M.I. La zeolita en la mitigación ambiental. Revista Lasallista de Investigación. 2006. 3(1):30-34.

CAPITULO 3

DISPONIBILIDADE DE CÁDMIO EM PROFUNDIDADE APÓS APLICAÇÃO SUPERFICIAL DE CONDICIONADORES EM SOLOS CONTAMINADOS

RESUMO

O Cd é um elemento químico considerado não essencial, que está nos solos de forma natural ou pode ser introduzido por contaminação antrópica. Por ser um dos metais pesados mais tóxicos, sua presença afeta a qualidade de produtos agropecuários. Uma possibilidade de recuperação de áreas *in situ* é a fixação dos contaminantes pela aplicação de condicionadores. Entretanto, em condições de cultivos perenes já instalados, essa prática apresenta limitações pela impossibilidade de incorporação desses produtos sem danos às raízes, além do que o uso de produtos quelantes seria evitado, uma vez que pode representar risco aos recursos hídricos. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição superficial de condicionadores minerais e orgânicos sobre a disponibilidade de Cd em profundidade, em solos previamente contaminados. Colunas de PVC foram preenchidas com dois Latossolos de textura contrastante e contaminados com 3 mg kg^{-1} de Cd, que receberam na superfície, sem qualquer movimentação do solo, os condicionadores vermicomposto, torta de filtro de cana de açúcar, torta de palmiste, calcário, rocha fosfática e zeólita. O experimento foi conduzido por quatro meses, período no qual foram aplicadas lâminas de água equivalentes à precipitação anual verificada no município de Viçosa, MG. Uma vez desmontadas as colunas, amostras de solo foram coletadas em seis profundidades e submetidas à análise dos teores de Cd disponível pelo DTPA. Os resultados obtidos indicaram que a torta de filtro de cana de açúcar foi o condicionador mais eficiente na redução da disponibilidade de Cd em profundidade no solo de textura média; enquanto no solo argiloso. Os condicionadores minerais foram mais eficientes que os orgânicos, com destaque especial para o calcário. Portanto, a aplicação superficial de condicionadores pode apresentar efeitos positivos na redução da disponibilidade de contaminantes no solo em profundidade.

Palavras chave: recuperação de áreas contaminadas, técnicas *in situ*, imobilização, metais pesados.

ABSTRACT: DEEPNESS AVAILABILITY OF CADMIUM AFTER SURFACE APPLICATION OF AMENDMENTS IN CONTAMINATED SOILS

Cadmium is a non-essential chemical element, that are naturally found in soils or can be introduced by anthropic contamination. Because it is one of the most toxic heavy metals, its presence affects the quality of agriculture products. The possibility of *in situ* recovery of areas is the fixation of contaminants by application of soil amendments. However, in perennial crops already set, this practice presents limitations by the impossibility of incorporating such products without damaging the roots. Moreover, the use of chelates would be avoided as it may represent a risk to water resources. Therefore, the objective of this work was to evaluate the effect of surface addition of mineral and organic amendments on the availability of Cd at deepness, in previously contaminated soils. Columns of PVC were filled with two Latosols of contrasting textures and contaminated with 3 mg kg⁻¹ of Cd, which received vermicompost, sugar cane filter cake, palm kernel pie, lime, phosphate rock and zeolite on the surface with no soil tillage. The experiment lasted four months, a period when it was applied water blades at amounts equivalent to the annual rainfall observed in Viçosa, MG. Once the columns were set apart, soil samples were collected in six depths and submitted to analyses of contents of Cd available by DTPA. The results achieved in this work showed that sugar cane filter cake was the most efficient amendment for reducing Cd availability in depth of medium texture soil. Mineral amendments were more efficient than organic amendments, especially lime, in the clayish soil. Therefore, surface applications of amendments may present positive effects of reducing Cd availability according to the deepness.

Index terms: recovery of contaminated areas, immobilization, *in situ* techniques, heavy metals.

INTRODUÇÃO

A qualidade de vida dos seres humanos em harmonia com a preservação ambiental é tema recorrente na atualidade. Neste cenário, são comuns estudos sobre contaminantes que podem vir a afetar a qualidade do ambiente, com potencial adicional de alcançar a cadeia alimentar e os seres humanos, entre eles os elementos conhecidos como metais pesados.

O Cd é um elemento químico considerado não essencial, podendo ser encontrado nos solos a partir de fontes naturais ou pela contaminação antrópica. Este metal pesado tem merecido crescente interesse em estudos com solos, por ser um dos mais ecotóxicos e apresentar efeitos adversos preocupantes sobre a atividade biológica do solo, o metabolismo da planta e a saúde dos seres humanos e o reino animal (Kabata-Pendias & Pendias, 2001),

Os impactos da presença de metais pesados nos solos sobre a agricultura e a produção de alimentos são facilmente perceptíveis, em especial em áreas contaminadas. Técnicas de recuperação dessas áreas degradadas têm sido desenvolvidas nas últimas décadas, e novas tecnologias têm sido propostas para se resolver, ou ao menos, mitigar os impactos verificados. Entretanto, grande parte das iniciativas tem sido centradas em áreas contaminadas por atividades antrópicas, sendo aquelas de contaminação proveniente de origem natural frequentemente carentes de estudos e recomendações que avancem além do passo inicial do diagnóstico.

Outra constatação em estudos de recuperação de áreas degradadas é a predominância de tecnologias *ex situ* (fora do local), que encarecem os custos da recuperação, principalmente para o setor agrícola, normalmente não tão capitalizado como outros setores da economia. No caso de propostas de recuperação *in situ* (no local), novamente a maior parte dos trabalhos científicos têm sido centralizada na recuperação de áreas contaminada por atividades humanas, sendo as áreas naturalmente afetadas relegadas a um segundo plano.

Dentre os poucos estudos de tecnologias *in situ* para a remediação de áreas agrícolas naturalmente contaminadas, destacam-se os que propõem o uso de vegetais de grande capacidade de extração de contaminantes que, posteriormente são removidas da área. Entretanto, para situações de culturas perenes já instaladas, economicamente consolidadas e importantes para uma região ou país, esta prática é dificultada, principalmente pelas restrições quanto ao isolamento ou abandono da área. Nestas condições, as alternativas normalmente avaliadas são as que visam melhorar *in situ* as condições dos solos, procurando evitar a absorção de contaminantes pelas plantas. Neste sentido, uma possibilidade de recuperação de áreas *in situ* é a fixação de contaminantes pelo uso de agentes imobilizadores, que favorecem o crescimento da vegetação (Accioly et al., 2004; Boisson et al., 1999) e incrementam a retenção do contaminante na fase sólida, via precipitação ou sorção, reduzindo, desta forma, sua solubilidade (Oste et al., 2002; Basta & McGowen, 2004). Na imobilização, o objetivo não é a remoção do

contaminante, mais sim a redução de sua disponibilidade e atividade, podendo apresentar vantagens relativas às demais técnicas, por ser permanente, de fácil adoção e mais econômico (Accioly & Siqueira, 2000). A adição de produtos quelantes tem sido evitada, uma vez que o incremento na mobilidade de contaminantes no perfil pode representar um grande risco para os recursos hídricos.

Em condições do cultivo perene já instalado, a imobilização encontra a dificuldade da não possibilidade de incorporação desses produtos ao solo, pelos potenciais danos às raízes da cultura. Para tais áreas, idealmente os agentes imobilizadores devem ter ação em profundidade, sem a necessidade do revolvimento do solo.

Os produtos utilizados na imobilização podem ser condicionadores do solo tanto de natureza orgânica como inorgânica. Em programas de recuperação de áreas degradadas, os condicionadores orgânicos mais comumente utilizados são esterco animal, palhas, compostos de lixo, torta de mamona, húmus de minhoca e lodo de esgoto. Estes produtos apresentam características distintas entre si, mas desvantagens semelhantes como, por exemplo, baixos teores de nutrientes, pequena disponibilidade no mercado, custo elevado, e possibilidade da presença de constituintes patogênicos e de metais tóxicos (no caso do lodo de esgoto). Dentre os condicionadores inorgânicos, destacam-se os minerais aluminossilicatos da fração argila e as zeólitas (Moirou et al., 2001; Shi et al., 2009) e outros materiais de alto poder de adsorção.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição superficial de condicionadores orgânicos e inorgânicos na disponibilidade de Cd em profundidade, com vistas à sua utilização em projetos de recuperação *in situ* de áreas contaminadas, aplicados às condições de plantios de culturas perenes já instalados.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido com amostras provenientes do horizonte B de dois solos distróficos do Estado de Minas Gerais, um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) de textura argilosa e outro Latossolo Vermelho (LV) de textura média, que foram previamente secos, moídos, passados em peneira de 2 mm (TFSA) e caracterizados (Quadro 1) física (Embrapa, 1997) e quimicamente (Defelipo & Ribeiro, 1997).

Seis condicionadores foram utilizados neste estudo, sendo três orgânicos (VC = vermicomposto, TC = torta de filtro de cana de açúcar e TP = torta de palmiste) e três inorgânicos (CC = calcário, RF = rocha fosfática e ZE = zeólita). O vermicomposto foi

adquirido em uma floricultura no comércio local e as tortas de cana de açúcar e de palmiste foram obtidas junto a uma usina de açúcar e álcool de Minas Gerais e a uma usina de óleo de dendê da Bahia, respectivamente. Os materiais minerais avaliados foram todos obtidos em casas comerciais de produtos agrícolas, sendo a rocha fosfática classificada como fosfato de Araxá, o calcário sendo dolomítico e a zeólita destinada à formulação de rações alimentícias de aves. Todos os condicionadores foram previamente secos ao ar, moídos com rolo de madeira (minerais) e em moinho tipo Willey (orgânicos), passados por peneira de 16 mesh (1 mm) e submetidos à caracterização físico-química (Quadro 2).

O calcário apresentou poder de neutralização (PN) de 97,3 %, reatividade (RE) 68,5 %, poder relativo de neutralização total (PRNT) de 66,6 %, com conteúdos de 36,0 e 14,4 dag kg⁻¹ de CaO e MgO, respectivamente. A rocha fosfática apresentou 24 % de P₂O₅ solúvel em ácido cítrico (3%). A zeólita foi considerada como pertencente ao grupo da Heulandita, após difração de raios X.

Quadro 1. Características físicas e químicas dos solos avaliados

Solo*	pH H ₂ O	P	K	S	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	t	T
		----- mg dm ⁻³ -----			----- cmol _c dm ⁻³ -----						
LVA	4,92	0,6	7	60,2	0,00	0,02	1,1	9,2	0,04	1,14	9,24
LV	5,73	1,0	29	21,5	0,00	0,03	0,1	3,6	0,10	0,2	3,7

Solo*	MO	Areia		Silte	Argila	Ds	Dp
		Grossa	Fina				
		----- dag kg ⁻¹ -----			----- kg dm ⁻³ -----		
LVA	2,97	9	9	3	79	1,07	2,15
LV	1,03	17	65	4	14	1,36	2,48

*LVA: Latossolo Vermelho Amarelo; LV: Latossolo Vermelho; SB: soma de bases; t: capacidade de troca catiônica efetiva; T: capacidade de troca catiônica pH 7,0; MO: matéria orgânica (método Walkley-Black); Ds (método da proveta) e Dp (método do picnômetro): densidade do solo e de partículas (EMBRAPA, 1997).

Os solos foram previamente contaminados com 3 mg kg⁻¹ de Cd, aplicados em solução na forma de Cd(NO₃)₂, de forma a se obter a concentração, equivalente ao valor orientador de investigação para áreas agrícolas, segundo a Resolução CONAMA 420/2009 (CONAMA, 2009), que se refere à “concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana (...)”. Após a contaminação, os solos foram incubados por um

mês em condição de umidade próxima a 80 % da capacidade de campo, com as amostras sendo submetidas a movimentos diários para sua homogeneização. Depois da incubação, as amostras de solo contaminadas foram secas ao ar e, posteriormente, dispostas em colunas de PVC de 0,40 m de altura e 0,10 m de diâmetro, sendo preenchidos os 0,30 m a partir do fundo, alcançando-se valores de densidade de 1,07 e 1,36 kg dm⁻³ no LVA e LV, respectivamente. Na parte inferior da coluna um tampão de PVC perfurado foi colado, e sobre este acondicionado uma tela plástica e papel filtro rápido, para evitar a saída de partículas de solo e o entupimento dos furos.

Quadro 2. Características físicas e químicas dos condicionadores orgânicos avaliados

Id.(*)	Da	pH	Ca	Mg	K	P	N	-----Ácidos-----		Humina	C total	Relação C/N
								húmicos	fúlvicos			
	kg dm ⁻³							-----dag kg ⁻¹ -----				
VC	1,0	5,28	0,85	0,15	0,06	0,35	1,13	0,76	0,51	6,14	5,11	4,52
TC	0,4	6,51	1,40	0,12	0,15	0,71	1,38	0,59	0,77	22,42	19,35	14,02
TP	0,7	5,47	0,20	0,20	0,28	0,39	2,26	1,11	1,31	25,60	38,24	16,92

*Id: identificação do condicionador orgânico; VC: vermicomposto; TC: torta de cana de açúcar; TP: torta de palmiste; Da: Densidade aparente (MAPA, 2008). Valores de pH determinados em água 1:2,5. Nutrientes, ácidos húmicos, fúlvicos, humina e carbono total determinados segundo Mendonça & Matos (2005).

O preenchimento das colunas foi efetuado com o auxílio de um funil plástico acoplado ao final de um tubo de PVC de 0,02 m de diâmetro e de 0,30 m de comprimento. Desta forma, as colunas foram preenchidas lentamente, de forma homogênea e evitando a segregação de agregados no seu interior e não levantando poeira.

Simulando a aplicação a lanço, na superfície do solo da coluna foram adicionados os condicionadores, em quantidades razoáveis de uso na prática, nas doses de 10 t ha⁻¹ para os condicionadores orgânicos e o calcário, e de 5 e 2 t ha⁻¹, respectivamente, para o fosfato e a zeólita.

Para remover o ar retido entre os microporos no interior da coluna e obter melhor homogeneização da umidade, as colunas foram saturadas por capilaridade com água ultrapura e na sequência, o excesso de umidade foi drenado. Posteriormente, por um período de quatro meses, foram aplicadas por gotejamento 16 lâminas de 10,766 mL coluna⁻¹ semana⁻¹, totalizando a precipitação histórica anual verificada no município de Viçosa, MG (1.360 mm).

Ao final do período de aplicação da chuva simulada, a coluna foi deixada drenar por uma semana e, na sequência amostras de solos foram coletadas de 0-0,05, 0,05-0,10,

0,10-0,15, 0,15-0,20, 0,20-0,25 e 0,25-0,30 m a partir da superfície, para se avaliar o efeito dos condicionadores na disponibilidade do Cd em profundidade. As amostras, após secagem ao ar, destorroamento e passagem em peneira de 2 mm, foram avaliadas quanto aos teores de Cd disponível pelo ácido dietileno triamino pentacético (DTPA), segundo Caridad-Cancela et al. (2002), sendo a dosagem efetuada em espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN SPECTRA 220 FS).

Os teores de Cd obtidos nas diferentes camadas do solo foram comparados considerando cada condicionador e entre os condicionadores avaliados, em cada um dos solos estudados. Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas segundo o teste Duncan ($p < 0,05$), com o programa estatístico STATISTICA 8.0 (Statsoft INC, 2008).

Todas as soluções utilizadas foram preparadas usando reagentes p.a. da marca Merck e água ultra pura. A vidraria usada foi previamente lavada com solução 20 % da mistura HNO_3 e HCl na proporção 1:1, seguido de enxágue com água destilada e finalmente água ultra pura.

RESULTADOS E DISCUSÃO

Os resultados obtidos indicam diferenças expressivas entre os dois solos avaliados, em resposta atribuída principalmente à textura (Figura 1). Enquanto no LVA, de textura mais argilosa, teores inferiores a 1 mg kg^{-1} de Cd foram extraídos com o DTPA, e no LV, de textura média, os teores em sua maioria superaram os 2 mg kg^{-1} de Cd.

Solo textura argilosa (LVA)

Os resultados obtidos não revelam prevalência de efeito quando a natureza orgânica ou mineral do condicionador é considerada (Figura 1a). Diferenças entre os condicionadores adicionados quanto aos teores de Cd extraídos pelo DTPA foram observadas nas profundidades 0 a 5, 15 a 20 e 20 a 25 cm. Nas demais três camadas em estudo, os teores foram semelhantes.

Na camada mais superficial, a maior imobilização foi obtida com o uso do vermicomposto e zeólita. Na camada de 15 a 20 cm, os condicionadores de maior capacidade de imobilização foram a torta de cana e o calcário e, na de 20 a 25 cm, todos condicionadores, à exceção do vermicomposto, apresentaram semelhança quanto à retenção do Cd.

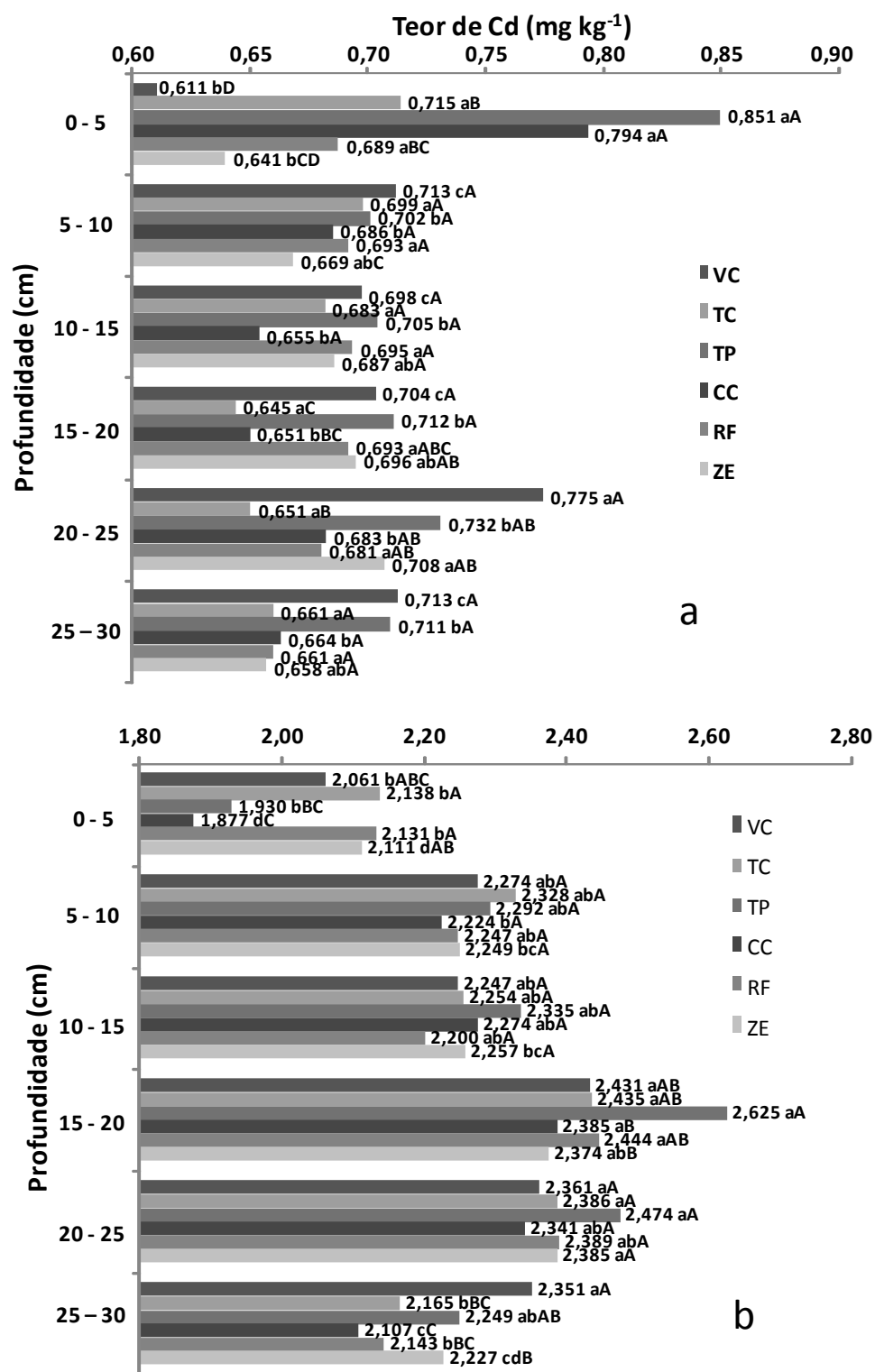


Figura 1. Teores de Cd em profundidade nos solos LVA (a) e LV (b) contaminados e submetidos à aplicação superficial de condicionadores orgânicos (VC: vermicomposto, TC: torta de cana, TP: torta de palmiste) e minerais (CC: calcário, RF: rocha fosfática, ZE: zeólita). Médias seguidas das mesmas letras minúsculas e maiúsculas, não diferem estatisticamente pelo teste de Duncan $\alpha=0,05$. As letras minúsculas comparam os diferentes condicionadores dentro de uma mesma profundidade, e as letras maiúsculas comparam as diferentes profundidades para um mesmo condicionador.

A maior ação de imobilização do vermicomposto na superfície pode ser atribuída à troca iônica e complexação com grupos funcionais (Kumpiene, 2010). Entretanto, tal efeito não atingiu as camadas mais profundas da coluna de PVC, o que pode ser atribuído possivelmente a pouca movimentação vertical deste condicionador no solo. O efeito imobilizador da zeólita pode ser associado à troca iônica (Shinzato, 2007). Também para este condicionador não se verificou efeito em profundidade.

A imobilização proporcionada pela torta de cana e calcário de 20 a 25 cm é intrigante, uma vez que não é acompanhada de uma tendência de retenção do Cd nas camadas anteriores e, no caso específico do corretivo, não combina com a baixa movimentação deste material no perfil do solo (Franchini et al., 2001). Entretanto, tendo em vista o efeito de correção verificado em áreas de plantio direto com a aplicação superficial de calcário, Caires (2010) e Amaral et al. (2004) sugerem a possível movimentação deste material no perfil do solo pelo deslocamento descendente de partículas finas por espaços porosos juntamente com a movimentação da água. Amaral et al. (2004) ainda indicam a ação de microrganismos na superfície associados à elevada pressão parcial de CO_2 (pCO_2) que estimulariam a dissolução do calcário, movimentando seus produtos resultantes, que ao encontrarem em profundidade ambiente com menor pCO_2 , precipitam com Ca na forma de CaCO_3 .

A movimentação da torta de cana no perfil do solo é sugerida pelos dados de Ramalho & Amaral Sobrinho (2001), que verificaram após 20 anos consecutivos de aplicação deste condicionador no sulco de plantio, em um Cambissolo, incrementos nos teores totais de Cd até a profundidade de 30 cm. Como a torta utilizada apresentava contaminação por Cd, a presença do metal em subsuperfície foi atribuída à movimentação do condicionador. Entretanto, mesmo incrementando os teores totais de Cd, grande parte do metal presente em profundidade não estava disponível, concentrando-se (> 65 %) na fração residual, o que os autores associaram à formação de complexos de esfera interna com grupos funcionais orgânicos presentes neste resíduo agroindustrial.

Considerando um mesmo condicionador, diferenças entre as profundidades quanto aos teores de Cd disponível pelo DPTA somente não foram verificadas para torta de cana e rocha fosfática. Nestes casos, assume-se que o condicionador não apresenta a capacidade de imobilização do Cd ou ele se movimenta e se distribui muito bem no perfil do solo. A movimentação no perfil já foi levantada previamente para o caso da torta de cana, mas tal argumento para a rocha fosfórica não seria adequado.

O vermicomposto é o condicionador que apresenta a maior diferença entre profundidades, embora seu poder de imobilização, como já comentado, restrinja-se à camada superficial. O efeito da torta de palmiste e calcário na redução da disponibilidade foram verificados em profundidade, uma vez que na superfície foram os condicionadores que proporcionaram os maiores teores de Cd disponíveis. Por sua vez, a ação da zeólita, ainda que com teores semelhantes a outros condicionadores em profundidade, foi o condicionador mais efetivo na redução dos teores de Cd.

Solo textura média (LV)

Assim como para o LVA, diferenças entre condicionadores orgânicos e minerais quanto à imobilização de Cd também não foram evidentes no LV (Figura 1b). De uma forma geral, a aplicação superficial de todos os condicionadores reduziu a disponibilidade de Cd nas três primeiras camadas avaliadas, com maior efeito na camada superficial, local de aplicação dos tratamentos.

Comparando-se os condicionadores, diferenças de Cd disponível somente foram verificadas nas profundidades de 0 a 5, 15 a 20 e 25 a 30 cm. Nessas três camadas destaca-se o calcário, em especial na camada superficial. O efeito deste corretivo sobre a disponibilidade do Cd é atribuído às interações do metal com o CaCO_3 , formando precipitados pouco solúveis, ou ainda, de forma indireta, pela mudança no pH do solo, liberando sítios de troca dos sólidos do solo (Maftoun et al., 2004; Ge et al., 2000). Novamente verifica-se efeito do calcário em profundidade sobre a disponibilidade do Cd, alcançando até a última camada avaliada. Como previamente discutido para o LVA, tal movimentação não é esperada, muito embora a textura mais grosseira do LV possa ter contribuído com o deslocamento do corretivo.

Além da camada superficial, nota-se redução da disponibilidade do Cd na profundidade de 25 a 30 cm, diferentemente do verificado para as camadas intermediárias da coluna. Este efeito pode ser atribuído à textura média do LV, o que facilita a mobilidade dos componentes dos condicionadores e também do próprio metal. Como esta é a última camada da coluna, que é limitada na sua base, o metal estará mais tempo disponível para ser adsorvido. Nesta última camada, os melhores desempenhos quanto à imobilização do Cd são verificados para calcário, rocha fosfática e torta de cana.

Os resultados obtidos indicam ser a textura o fator mais importante na determinação da dinâmica do Cd relacionada à sua disponibilidade. A textura mais

argilosa reduziu sobremaneira os teores de Cd extraídos pelo DTPA. Quanto aos condicionadores, seu uso em solo argiloso pode ampliar esta capacidade de imobilização. Considerando os dados do presente estudo, o uso da torta de cana foi o mais eficiente na redução da disponibilidade subsuperficial do Cd nestes solos de textura mais fina, embora superficialmente a ação do vermicomposto foi a mais efetiva. O uso combinado da torta de cana com o calcário também pode ser uma alternativa para ampliar este efeito de imobilização desses condicionadores em subsuperfície. Em solos de textura mais grosseira, todos os condicionadores foram eficientes na redução da disponibilidade do Cd na camada de aplicação. Em subsuperfície, o calcário demonstrou ser o mais efetivo.

CONCLUSÕES

1. A textura do solo influi na eficiência de imobilização de Cd pelos condicionadores orgânicos e minerais.
2. A aplicação superficial de condicionadores do solo em doses possíveis de ser usadas no campo, apresentam efeitos em subsuperfície, e a combinação do uso de materiais orgânicos e minerais pode incrementar a eficiência de imobilização do Cd em profundidade.
3. Como recomendação para uso em projetos de recuperação *in situ* de áreas contaminadas quando se tem condições de plantios de culturas perenes já instalados, os condicionadores recomendados são a torta de cana e o calcário para solos argilosos, e o calcário, para solos de textura média.

REFERÊNCIAS

- 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. (Eds.). Tópicos em Ciência do Solo. Volume I. SBCS: Viçosa, MG, 2000, p.299-351.
- ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N.; MOREIRA, F.M.S. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. R. Bras. Ci. Solo, 28:775-783, 2004.
- AMARAL, S.A.; ANGHINONI, I.; HINRICHS, R.; BERTOL, I. Movimentação de partículas de calcário no perfil dum Cambissolo em plantio direto. R. Bras. Ci. Solo, 28:359-367, 2004.

- BASTA, N.T.; MCGOWEN, S.L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environ. Poll.*, 127:73-82, 2004.
- BOISSON, J.; RUTTENS, A.; MENCH, M.; VANGRONSVELD, J. Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: evaluations by means of chemical extractions. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 30:365-387, 1999.
- CAIRES, F.E. Manejo da acidez do solo. In. PROCHNOW, L.I.; CASARIN, V.; STIPP, S.R. (Eds.). Boas práticas para o uso eficiente de fertilizantes. Piracicaba, SP: IPNI. 2010, p.281-338.
- CARIDAD-CANCELA, R.C.; ABREU, C.A.; PAZ-GONZÁLEZ, A. DTPA and Mehlich-3 micronutrient extractability in natural soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 33:2879-2893, 2002.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 420/2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Consultada em 10/05/2011.
- DEFELIPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. Análise química do solo (Metodologia). 2 ed. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1997, 26p.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. EMBRAPA, Brasília, 1999, 370p.
- FRANCHINI, J.C.; MEDA, A.R.; CASSIOLATO, M.E.; MIYASAWA, M.; PAVAN, M.A. Potencial de extratos de resíduos vegetais na mobilização do calcário no solo por método biológico. *Sci. Agric.*, 58:357-360, 2001.
- GE, Y.; MURRAY, P.; HENDERSHOT, W.H. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environ. Poll.*, 107:137-144, 2000.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. VII. Elements of group II. Third edition. Boca Raton: CRC Press, 2001, p.138-183.
- KUMPIENE, J. Trace element immobilization in soil using amendments. In. HOODA, P.S. (Ed.). Trace elements in soil. Kingston, London, 2010, p.353-380.
- MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Instrução Normativa SDA Nº 31. Altera os subitens 3.1.2, 4.1 e 4.1.2, do

- Anexo à Instrução Normativa SDA nº 17. Brasília, 2008. Disponível em <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?sessionId=c0a802ca30d60d9c484275fd4ba9ad15bd6b6a32f869.e3uQb3aPbNeQe34NaNeRaNaSa3v0?operacao=visualizar&id=17762>. Consultada em 10/05/2011.
- MENDONÇA, E.S.; MATOS, E.S. Matéria orgânica do solo: Métodos de análises. Viçosa-MG. 2005, 77p.
- MAFTOUN, M.; RASSOOLI, F.; NEJAD, A.; KARIMIAN, N. Cadmium sorption behavior in some highly calcareous soils of Iran. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 35:1271-1282, 2004.
- MOIROU, A.; XENIDIS, A.; PASPALIARIS, L. Stabilization Pb, Zn, and Cd-contaminated soil by means of natural zeolite. *Soil and Sediment Contamination*, 10:251-267, 2001.
- OSTE, L.; LEXMOND, T.M.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. *J. Environ. Qual.*, 31:813-821, 2002.
- RAMALHO, P.G.J.F.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos industriais. *Floresta e Ambiente*, 8:120-129, 2001.
- SHI, W.; SHAO, H.; LI, H.; SHAO, M.; DU, S. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *J. Hazard. Mater.*, 170:1-6, 2009.
- SHINZATO, M.C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. *Revista do Instituto Geológico*, 27-28(1/2):65-78, 2007.

CAPITULO 4

IMOBILIZAÇÃO DE CÁDMIO EM LATOSSOLOS CONTAMINADOS E CULTIVADOS COM ALFACE APÓS APLICAÇÃO DE CONDICIONADORES

RESUMO

O cádmio é considerado um dos elementos mais ecotóxicos, sendo encontrado naturalmente ou por ações antrópicas em muitos solos agrícolas, podendo ser absorvido pelas plantas, ingressar na cadeia alimentar e provocar desordens na saúde aos humanos. Visando reduzir a disponibilidade de Cd nos solos, algumas técnicas de recuperação *in situ* das áreas contaminadas têm sido usadas, destacando-se o uso de condicionadores minerais e orgânicos. Neste caso, a finalidade não é eliminar o contaminante, mas sim reduzir sua biodisponibilidade por efeitos de precipitação ou adsorção. O objetivo avaliar a biodisponibilidade de Cd em dois Latossolos contaminados de textura e pH contrastantes e cultivados com alface, após aplicação e mistura de condicionadores em doses crescentes. O trabalho foi conduzido em casa de vegetação usando adaptação do método Neubauer, sendo avaliado 32 tratamentos, resultados da combinação de dois solos, com dois valores de pH (natural e corrigido para 7,0), misturados com dois condicionadores (torta de filtro de cana de açúcar e zeólita) em três doses (2,5; 5,0 e 10,0 t ha⁻¹), com oito tratamentos testemunha. Assim foram avaliados usando um fatorial 2x2[1+((2x3)+1)], com três repetições. Os resultados obtidos indicaram que o Cd no solo provocou efeitos tóxicos, diminuindo a produção de matéria seca da alface. Esses efeitos foram eliminados pela correção do pH do solo e a ação dos condicionadores, especialmente no solo de textura média. A maior redução da biodisponibilidade de Cd foi proporcionado pela adição da torta de cana. Efeito semelhante foi verificado com o uso da zeólita, muito embora isto tenha sido associado aos incrementos consideráveis na produção de matéria seca da alface.

Termos de indexação: biodisponibilidade, metais pesados, zeólita, torta de cana de açúcar, método Neubauer.

**ABSTRACT: IMOBILIZATION OF CADMIUM IN CONTAMINATED LATOSOLS
CULTIVATED WITH LETTUCE AFTER APPLICATION OF
AMENDMENTS**

Cadmium is one of the most ecotoxic elements, being naturally found or incorporated into the soils by anthropic actions. It may be absorbed by the plants, entering in the food chain and causing health disorder in humans. To reduce Cd availability in soils, some *in situ* recovery techniques of contaminated areas have been used, by using mineral and organic amendments. In this case, the objective is not to eliminate the contaminant but to reduce its bioavailability by effects of precipitation or adsorption. The objective of this work was to evaluate Cd bioavailability in two contaminated Latosols, of contrasting pH and texture, cultivated with lettuce, after application and mixing of increasing doses of the amendments. This work was carried out in a greenhouse using an adaptation of the Neubauer method, taking into account 32 treatments, which were the result of the combination of two soils, with two pH values (natural value and the value corrected for 7.0), mixed with two amendments (sugar cane filter cake and zeolite) at three doses (2.5; 5.0 and 10.0 t ha⁻¹), with eight control treatments. A 2x2[1+((2x3)+1)] factorial with three replicates, was used. The results achieved in this work showed that Cd caused toxic effects, reducing production of lettuce dry matter. Those effects were eliminated by correcting soil pH and by the action of amendments, especially in the medium texture soil. The greatest reduction of Cd bioavailability was achieved by adding sugar cane cake. A similar effect was found by using zeolite although this had been associated to considerable increments in the production of lettuce dry matter.

Index terms: bioavailability, heavy metals, zeólita, sugar cane cake, Neubauer method.

INTRODUÇÃO

A contaminação de solos agrícolas por metais pesados é uma grande preocupação atual. Esta contaminação pode ser advinda de atividades antrópicas, em sua maioria associada ao uso de insumos agrícolas e resíduos diversos, bem como ser natural, como ocorre quando se verifica a deposição de cinzas vulcânicas ou pelo intemperismo de rochas.

As plantas cultivadas representam uma importante via para a movimentação de metais pesados potencialmente tóxicos desde o solo até os seres humanos, acumulando-os em diferentes quantidades nos diferentes órgãos vegetais e reprodutivos, resultando em importantes e perigosas contribuições nas dietas alimentícias (WHO, 2010). O metal pesado Cd não é biodegradável, sendo considerado um dos mais ecotóxicos e apresenta efeitos adversos sobre a atividade biológica do solo, o metabolismo das plantas e a saúde dos seres vivos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001b). É considerado tóxico para a saúde humana, podendo provocar debilidades e deformações dos ossos, além de osteoporose (Acosta et al., 2009), sendo classificado como cancerígeno humano do Grupo 1 pela IARC (2009).

Em solos não contaminados, o Cd pode ser encontrado em concentração de até 0,35 mg kg⁻¹ (Bradl et al., 2005), sendo muito móvel no solo e facilmente bioacumulado nas plantas (Kabata-Pendias, 2011). Nas plantas é considerado, juntamente com o Hg, como os metais de maior fitotoxicidade potencial (Malavolta & Moraes, 2006), e sua concentração depende da espécie vegetal e do grau de contaminação do solo. Em estudos com Cd, a alface (*Lactuca sativa* L.) é frequentemente utilizada, por apresentar grande absorção de metais e porque sua parte comestível representa boa parte da planta (Fontes et al., 2009; Pereira et al., 2011; Costa et al., 2001). Uma alternativa para reduzir a biodisponibilidade de Cd nos solos agrícolas é a adição de condicionadores que, adicionalmente, podem ainda melhorar as condições químicas, biológicas e físicas dos solos. Nesta técnica, a adição do condicionador visa aumentar a proporção do contaminante retido na fase sólida, via incremento da precipitação ou adsorção, buscando assim reduzir sua disponibilidade (Oste et al., 2002; Basta & McGowen, 2004) e não sua remoção do meio.

Diante do exposto, o presente estudo objetivou avaliar o efeito da aplicação de doses crescentes de torta de filtro de cana de açúcar e zeólita sobre a disponibilidade de Cd para plantas de alface cultivadas em dois Latossolos contaminados de textura e pH contrastantes.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido com amostras provenientes do horizonte B de dois Latossolos do Estado de Minas Gerais, um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) distrófico, de textura argilosa, e outro Latossolo Vermelho (LV) distrófico, de textura média. As amostras dos solos foram previamente secas, moídas, passadas em peneira de

2 mm (TFSA) e caracterizadas física (Embrapa, 1997) e quimicamente (Defelipo & Ribeiro, 1997) (Quadro 1).

Quadro 1. Características físicas e químicas dos solos avaliados

Solo*	pH H ₂ O	P	K	S	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	t	T
		----- mg dm ⁻³ -----			----- cmol _c dm ⁻³ -----						
LVA	4,92	0,6	7	60,2	0,00	0,02	1,1	9,2	0,04	1,14	9,24
LV	5,73	1,0	29	21,5	0,00	0,03	0,0	3,6	0,10	0,2	3,7

Solo*	MO	Areia		Silte	Argila	Ds	Dp
		Grossa	Fina				
		----- dag kg ⁻¹ -----			----- kg dm ⁻³ -----		
LVA	2,97	9	9	3	79	1,07	2,15
LV	1,03	17	65	4	14	1,36	2,48

*LVA: Latossolo Vermelho Amarelo; LV: Latossolo Vermelho; SB: soma de bases; t: capacidade de troca catiônica efetiva; T: capacidade de troca catiônica pH 7,0; MO: matéria orgânica (método Walkley-Black); Ds e Dp: densidade do solo (método da proveta) e de partículas (método do picnômetro) (EMBRAPA, 1997).

Plantas de alface cultivar “Vitória de Verão” foram semeadas em vasos contendo mistura de solo com um dos dois condicionadores avaliados, um orgânico, a torta de filtro de cana de açúcar, e outro mineral, a zeólita. A torta de filtro apresentava as seguintes características: densidade de 0,64 kg dm⁻³, pH 6,51, C total de 278,2 g kg⁻¹ e relação C/N de 14,02. A zeólita foi considerada como pertencente ao grupo da Heulandita, após difração de raios X.

Os solos foram previamente contaminados com Cd(NO₃)₂, buscando-se atingir a concentração de 3 mg kg⁻¹ de Cd, dose equivalente ao valor orientador de investigação para áreas agrícolas, segundo Resolução 420/2009 do CONAMA (CONAMA, 2009), que se refere à “concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana”.

O experimento foi montado em delineamento em blocos ao acaso, em esquema fatorial 2x2x[1+((2x3)+1)], com 3 repetições, correspondendo a dois solos (LVA e LV), dois valores de pH (natural e corrigido para 7,0), dois condicionadores (torta de cana e zeólita), três doses dos condicionadores (2,5; 5,0 e 10,0 t ha⁻¹), e uma testemunha com solo não contaminado e sem aplicação de condicionador, e uma testemunha com solo contaminado e sem aplicação de condicionador, totalizando 96 unidades experimentais.

A correção do pH para 7,0 foi efetuada com doses de CaCO_3 antecipadamente calculadas a partir de prévia curva de neutralização da acidez. Todas as amostras de solos (com e sem corretivo) foram incubadas por um mês, sendo submetidas a movimentos diários para sua homogeneização e com umidade mantida próximo a 80 % da capacidade de campo.

O estudo foi desenvolvido a partir de adaptações do método Neubauer (Catani & Paiva Neto, 1950), no qual um grande número de plantas é cultivado em pequeno volume de solo, buscando extrair todo o elemento disponível no solo, em pequeno intervalo de tempo. No método original é utilizada areia como substrato, e no presente estudo foram utilizados os solos já indicados. As unidades experimentais foram vasos plásticos com capacidade de 130 cm^3 , nos quais foram adicionados 80 g de TFSA já com os respectivos tratamentos. Antes da semeadura, os solos nos vasos foram mantidos por 15 dias em umidade próxima a 80 % da capacidade de campo.

As sementes de alface foram pré-germinadas em câmara de germinação sob temperatura de 18 a 20 °C durante um dia, tempo suficiente para a emissão da radícula. Cada vaso recebeu 20 sementes pré-germinadas, que na sequência foram levadas à câmara de crescimento, onde foram mantidas por 25 dias a temperatura de 20 °C, umidade de 55 %, com 12 horas de luz e 12 horas de escuridão.

Seis dias depois da semeadura (DDS), os vasos foram adubados com 50 e 300 mg kg^{-1} de N e P_2O_5 , respectivamente, usando NH_4NO_3 e KH_2PO_4 . Aos 8 DDS foram aplicados 100 mg kg^{-1} de Ca, usando $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e, aos 16 DDS, 25,0 e 28,6 mg kg^{-1} de N e S, na forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A irrigação foi diária buscando manter a umidade do solo próxima a 80 % da capacidade de campo.

Após o cultivo (27 DDS, quando o Al do solo começou afetar o crescimento da alface), as plantas foram colhidas integralmente, sendo as partículas de solo aderidas às raízes removidas com jatos fortes de água de torneira sobre uma peneira, destinada a recolher pedaços pequenos de raízes que se desprendessem. Seguidamente, todo o material vegetal foi submerso rapidamente na sequência das seguintes soluções 0,1 mmol L^{-1} de CaSO_4 , água ultrapura, 0,2 mol L^{-1} de HCl e água ultrapura. O peso seco da biomassa de cada vaso foi registrado após o material vegetal ter permanecido em estufa com circulação forçada de ar a temperatura de 65 °C, por 72 horas.

Para a determinação dos teores de Cd, 0,20 g de material vegetal moído foram submetidos à digestão nitro-perclórica (relação 4:1) (Miyazawa et al., 2009). Todas as leituras de Cd foram obtidas em espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN

SPECTRA 220 FS), operado com chama ar-acetileno, no comprimento de onda de 228,8 nm.

Os dados de matéria seca e teores de Cd foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas, segundo o teste Duncan a 5 %. Regressões entre os teores de Cd nos tecidos da alface e as doses de condicionador aplicadas ao solo também foram efetuadas. O programa estatístico utilizado foi o STATISTICA 8.0 (Statsoft INC, 2008).

Todas as soluções usadas foram preparadas usando reagentes p.a. da marca Merck e água ultra pura. Toda a vidraria foi lavada previamente com solução 20 % da mistura HNO_3 e HCl na proporção 1:1, seguido de enxágue com água destilada e finalmente com água ultra pura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Produção de matéria seca

Efeito da contaminação e da correção da acidez

A presença de Cd, a correção do pH, o uso de condicionadores e o tipo de solo influenciaram a produção de biomassa da alface (Figura 1).

Considerando apenas os tratamentos testemunha que comparam os dois solos utilizados, sem a adição de condicionador e sem contaminação, nota-se maior produção de matéria seca no LV ($0,49 \text{ g vaso}^{-1}$), por sua maior fertilidade natural. No caso do LVA, a produção de matéria seca ($0,07 \text{ g vaso}^{-1}$) foi prejudicada pelo baixo valor de pH e alto teor de Al disponível (Quadro 1), que inibiram o desenvolvimento radicular, a ponto de serem observadas raízes pequenas, grossas, de consistência vidrosa (quebradiça), sintomas provocados pela toxidez de Al, como indicado por Marschner (1997).

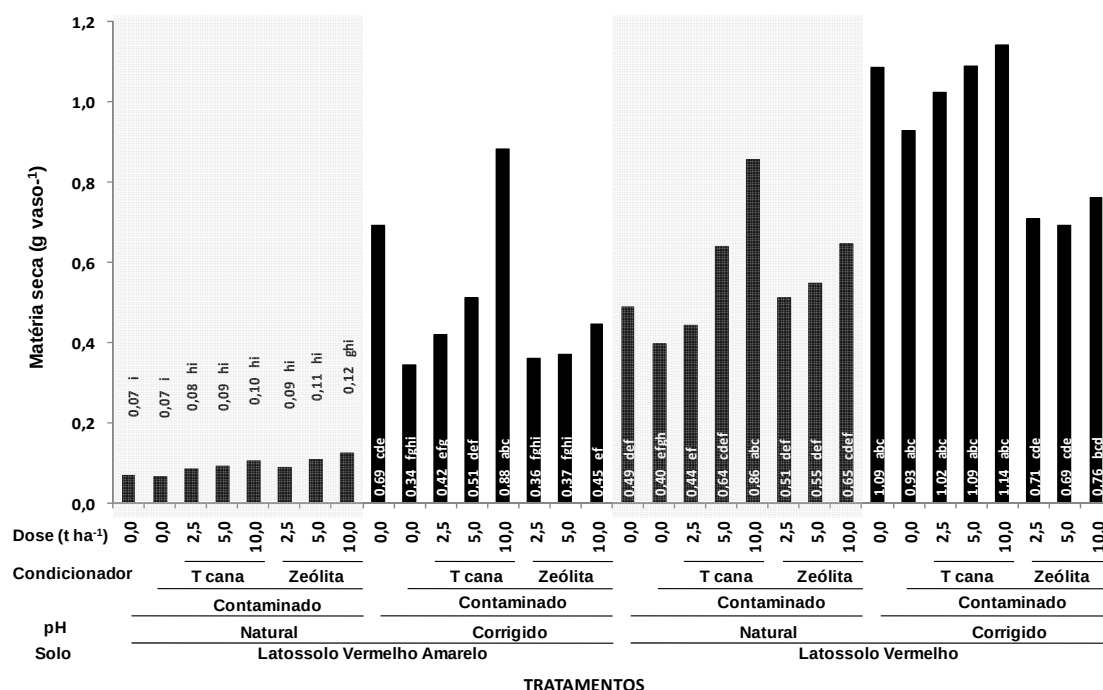


Figura 1. Matéria seca da alface, obtida em dois Latossolos de textura contrastante, contaminados com Cd e misturados com diferentes doses de condicionadores do solo.

A correção da acidez do solo LVA resultou em expressivo incremento da produção de biomassa, que aumentou quase 10 vezes ($0,69 \text{ g vaso}^{-1}$), enquanto no LV tal incremento pouco mais do que dobrou, alcançando $1,09 \text{ g vaso}^{-1}$. Os incrementos foram proporcionais à melhoria alcançada com a correção da acidez. A simples contaminação com Cd nos dois solos não prejudicou mais o desenvolvimento vegetal do que as características químicas já presentes nos solos originalmente. Comparando-se a produção de matéria seca nos tratamentos sem contaminação, sem correção do pH e sem adição de condicionadores com os que foram contaminados, não corrigidos e que não receberam os condicionadores, verifica-se ausência de diferenças estatísticas. Quando a correção da acidez para pH 7,0 foi promovida nos tratamentos contaminados, ainda na ausência de condicionadores, no LVA verificou-se redução de produção de biomassa, no LV este efeito não foi verificado estatisticamente. No solo argiloso não deve ter sobrado carbonato suficiente para imobilizar o Cd, e os efeitos do metal foram mais pronunciados, situação que não deve ter ocorrido no LV.

Efeito dos condicionadores

No solo LVA é nítida a diferença de produção de biomassa com o uso de condicionadores entre os tratamentos contaminados com pH natural e corrigido.

Enquanto nos tratamentos com pH natural não se verificou qualquer efeito da adição dos condicionadores, naqueles em que o pH foi elevado a 7,0, a dose de 10 t ha⁻¹ de torta de cana foi suficiente para a obtenção de maior produtividade (0,88 g vaso⁻¹), com produção comparável ao tratamento testemunha não contaminado e de pH corrigido (0,69 g vaso⁻¹).

No solo LV, as maiores produtividades também foram verificadas nos solos contaminados e de pH corrigidos quando os condicionadores foram utilizados. Entretanto, produções equivalentes foram também alcançadas nos tratamentos não corrigidos nas maiores doses dos dois condicionadores avaliados. Tomando como referência o tratamento testemunha não contaminado e de pH corrigido (1,09 g vaso⁻¹), a aplicação das doses de 5,0 e 10,0 t ha⁻¹ de torta de cana conseguiu manter a produção. Nos tratamentos contaminados e que a correção da acidez foi promovida não se verificaram diferenças estatísticas, independente da dose ou tipo de condicionador.

Os dados obtidos indicam capacidade da torta de cana de reduzir, ou mesmo eliminar o efeito tóxico do Cd, permitindo maior desenvolvimento vegetal. Por outro lado, tal efeito para a zeólita somente foi verificado no solo de textura média, não apresentando a mesma eficiência que o condicionador orgânico em condições de maior poder tampão.

Embora diferenças não significativas tenham sido observadas nos tratamentos com pH corrigido no LV, a tendência de redução da produção de biomassa com o uso da zeólita em comparação com a torta de cana chama a atenção. Este efeito pode ser associado ao poder de adsorção do mineral que em altos teores retém os nutrientes e diminui a disponibilidade para as plantas, correspondendo aos resultados obtidos em aveia por Bernardi et al. (2008).

Teor de Cd na alface

Os teores de Cd verificados nos tecidos das plantas de alface dos tratamentos sem correção da acidez e cultivados em solos contaminados com 3 mg kg⁻¹ Cd foram de 103,5 e 53,6 mg kg⁻¹ de Cd no LV e no LVA, respectivamente (Figura 2). Estes teores são muito acima dos teores entre 5 e 10 e entre 5 e 50 mg kg⁻¹, que são associados à toxicidade para, respectivamente, plantas susceptíveis e normais (Kabata-Pendias & Pendias, 2001a). Entretanto, como neste estudo toda a planta foi avaliada e não somente a parte comestível, esta comparação tem que ser tomada com reserva.

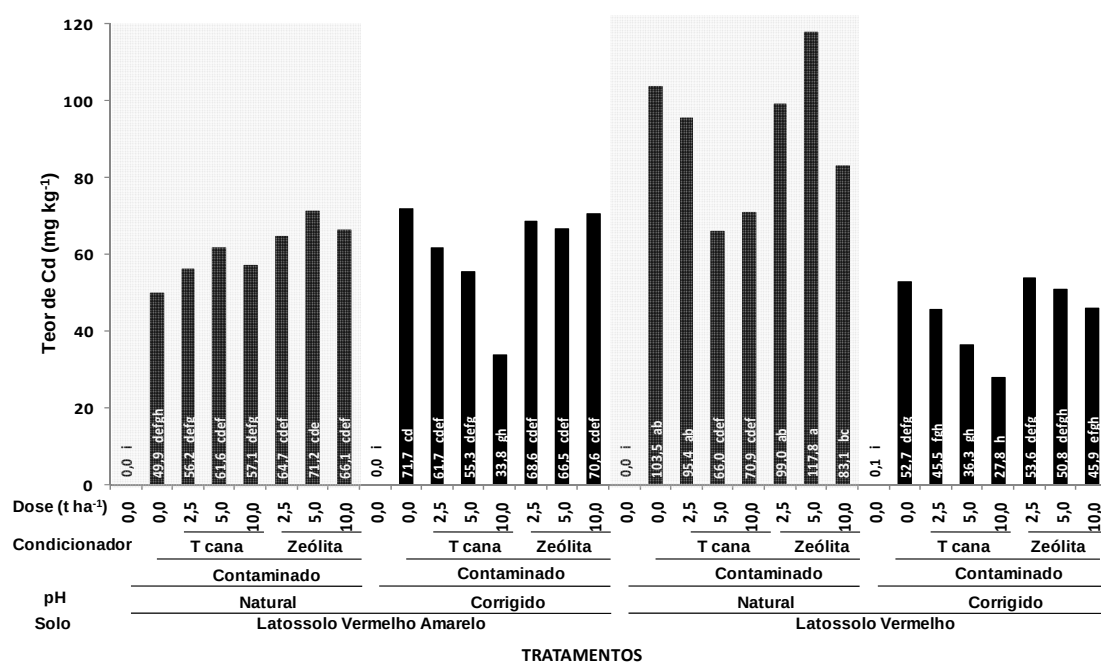


Figura 2. Teor de Cd absorvido pela alface, semeada em dois Latossolos de textura contrastante, contaminados com Cd e misturados com diferentes doses de condicionadores do solo.

Embora a acumulação do Cd na parte comestível possa ser elevada (Goncharova, 2006; Malavolta et al., 2006), não foram observados sinais de toxidez por Cd nas folhas das alfaces. A estratégia deste vegetal para diminuir os efeitos da toxidez pode ser a compartimentalização do metal pesado no vacúolo, impedindo sua livre circulação no citosol (Garmash et al., 2001). O fato de as plantas não apresentarem sintomas de toxidez pode colocar em risco a saúde das pessoas que consomem estes alimentos aparentemente saudáveis, mas que contêm elevados teores de contaminantes.

Com o menor valor de pH, seria esperado menor adsorção às partículas sólidas do LVA e maior teor de Cd disponível na solução do solo e, por conseguinte, maior teor acumulado nos tecidos da alface. Entretanto, os altos teores de argila (79 dag kg^{-1}), e maiores teores em relação ao LV de matéria orgânica ($2,97 \text{ dag kg}^{-1}$) e CTC efetiva ($1,14 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), podem ser as justificativas para o menor acúmulo de Cd nos vegetais do LVA, considerando serem essas características que provocam forte tamponamento para metais pesados no solo, incrementando sua adsorção e diminuindo o teor de Cd disponível na solução do solo (Pierangelli et al., 2005).

O efeito da correção da acidez, sem a aplicação dos condicionadores novamente diferenciou os dois solos avaliados após sua contaminação. Enquanto no LVA não se verificou diferença estatística, no LV o teor acumulado de Cd foi menor no tratamento

corrigido, muito provavelmente pela precipitação do Cd com a elevação do pH e formação de compostos menos solúveis com o carbonato, ou mesmo pelo incremento da adsorção do Cd por efeito da desprotonação das superfícies de carga das partículas sólidas do solo, com consequente aumento de cargas negativas (Pierangelli et al., 2005; Guo et al., 2006).

A aplicação de condicionadores no LVA não proporcionou diferenças de acúmulo de Cd nas plantas cultivadas em solo contaminado quando o pH foi mantido sem correção. Quando o pH foi elevado a 7,0, somente quando 10 t ha⁻¹ de torta de cana foram aplicadas o teor de Cd na alface foi reduzido, coincidindo com a maior produção de biomassa verificada neste tratamento. No LV foram observados efeitos no pH natural e no corrigido, mas somente com a aplicação da torta de cana. A aplicação de zeólita não conseguiu reduzir os teores acumulados de Cd nas plantas. Enquanto que na ausência da correção da acidez, o teor de Cd nos tecidos vegetais foi reduzido nas aplicações de 5 e 10 t ha⁻¹ do condicionador orgânico, na presença da correção o mesmo efeito somente foi verificado na maior dose. A redução da disponibilidade de metais pesados em presença de condicionadores orgânicos pode ser atribuída à presença de ácidos fúlvicos e húmicos (Bolan et al., 2003), cujos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos podem dissociar íons H⁺ e provocar incrementos na CTC, formando complexos, melhorando a adsorção ou promovendo a quelação dos metais, sendo seu maior ou menor efeito dependente do grau de humificação e da relação dos ácidos orgânicos de baixo e alto peso molecular (Kumpiene, 2010).

A aplicação de doses crescentes dos dois condicionadores influenciou diretamente o acúmulo de Cd nos tecidos vegetais, sendo o modelo quadrático o que melhor explicitou tal situação (Figura 3). A adição da torta de cana foi mais eficiente na redução destes teores nas plantas nos dois solos e nas duas condições de pH avaliadas.

Os efeitos de redução de Cd na planta com o aumento da dose de condicionador foram mais explícitos no pH corrigido para 7,0, uma vez que no pH natural a redução dos teores somente foi conseguida na maior dose aplicada de condicionador e, somente no LV conseguindo-se menor teor do que na dose 0 t ha⁻¹. Quando o pH foi corrigido nos dois solos, a adição dos condicionadores foi mais eficiente, principalmente e como já destacado com o condicionador orgânico. A adição de zeólita não foi eficiente nos solos quando a correção da acidez foi promovida e, no caso do LVA, pouco alterou os teores acumulados de Cd no tecido vegetal.

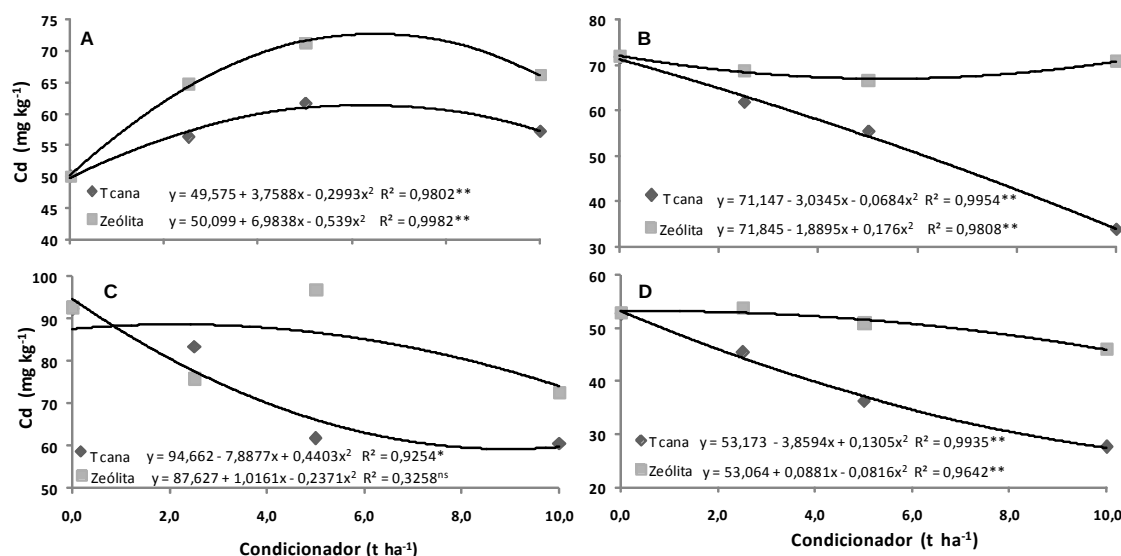


Figura 3. Relação entre o teor de Cd acumulado em plantas de alface cultivadas em solos contaminados com Cd em função de doses crescentes dos condicionadores torta de cana (T cana) e zeólita: Latossolo Vermelho Amarelo com pH natural (A) e corrigido (B) e Latossolo Vermelho com pH natural (C) e corrigido (D).

CONCLUSÕES

1. O uso de condicionadores apresenta potencial de redução dos efeitos tóxicos do Cd sobre o desenvolvimento vegetal, permitindo alcançar produções semelhantes à de situações sem contaminação.
2. Doses acima de 5 t ha^{-1} de torta de filtro de cana de açúcar são capazes de reduzir os efeitos tóxicos do Cd sobre o desenvolvimento de plantas de alface, permitindo maior produção de biomassa e menor teor do contaminante nos tecidos vegetais, principalmente em condições de pH do solo corrigido.
3. A textura determina a eficiência dos condicionadores na imobilização do Cd, sendo tal eficiência reduzida no solo argiloso.
4. A torta de filtro de cana de açúcar apresenta potencial como alternativa de uso em técnicas de recuperação *in situ* de áreas agrícolas contaminadas por Cd.

REFERÊNCIAS

ACOSTA, M.E.; FIGUEIRA, L.; GONZÁLEZ, J. Cádmio. Efectos en la salud y el ambiente. Informe Médico, 11(11):597:605, 2009.

- BASTA, N.T.; MCGOWEN, S.L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environ. Poll.*, 127:73-82, 2004.
- BERNARDI, A.A.C.; MONTE, M.B.M.; PAIVA, P.R.P. Produção de matéria seca, extração e utilização de nitrogênio em aveia adubada com uréia em mistura com zeólita. FERTBIO. Londrina (PR), 4p.
- BOLAN, N.S.; ADRIANO, D.C.; DURAISAMY, P.; MANI, A. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. III. Effect of biosolid compost addition. *Plant and Soil*, 256:231-241, 2003.
- BRADL, H.B., KIM, C.; KRAMAR, U.; STÜBEN, D. Interactions of heavy metals. In. BRADL, H.B. Heavy metals in the environment. Elsevier, London. 2005, p.41-177.
- CATANI, R.A.; PAIVA NETO, J.E. O método “Neubauer” aplicado ao estudo do potássio nos solos do estado de São Paulo. *Bragantia*, 10(1):27-32, 1950.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 420/2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Consultado em 10/12/2011.
- COSTA, C.A.; CASSALI, V.W.D.; RUIZ, H.A.; JORDÃO, C.P.; CECON, P.R. Teor de metais pesados e produção de alface adubada com compostos de lixo urbano. *Horticultura Brasileira*, 19(1):10-16, 2001.
- DEFELIPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. Análise química do solo (Metodologia). 2 ed. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 1997, 26p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA — EMBRAPA. Manual de métodos de análises de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.
- FONTES, R.L.F.; PEREIRA, J.M.N.; NEVES, J.C.L. Cadmium in fresh matter of shoots in lettuce cultivars grown in Cd enriched soil. UC Davis: The Proceedings of the International Plant Nutrition Colloquium XVI, 2009, p.4. Disponível em <http://escholarship.org/uc/item/5rn1240p>. Consultado em 20/02/2012.
- GARMASH, E.; SKUGOREVA, S.; GOLOVKO, T. Plant responses to cadmium and mercury stress. In. PESSARAKLI, M. Handbook of plant and crop stress. CRC Press. Boca Raton, London New York, 2011, p.713-132.

- GONCHAROVA, N. Plant uptake of radiocaesium – potential for remediate radiopolluted soils *In*. MOREL, J.L.; ECHEVARRIA, G.; GONCHAROVA, N. Phytoremediation of metal-contaminated soils. Springer. Netherlands, 2006, p.299-306.
- GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X.; LUO, L.; PEI, Z.; ZHU, Y.; LIU, T.; XIE, Y.; GAULT, A. Characterization of Pb, Cu, and Cd adsorption on particulate organic matter in soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, 25(9):2366-2373, 2006.
- IARC (International Agency for Research on Cancer). A review of human carcinogens- part C: metals, arsenics, duts, and fibres. *The Lance Oncology*, 10(5):453-454, 2009.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Trace elements in plants. Three edition. CRC Press. Boca Raton, FL., 2001a, p.88-113.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Elements of group II. VII. Cadmium. Third edition. Boca Raton. CRC Press., 2001b, p.138-182.
- KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants: Trace elements of group 12 (previously f group IIb). Fourth edition. CRC Press. Boca Raton, FL., 2011, p.275-314.
- KUMPIENE, J. Trace element immobilization in soil using amendments. *In*. HOODA, P.S. (Ed.). Trace elements in soil. Willey. Podicherry, Índia, 2010, p.352-379.
- MALAVOLTA, E.; MORAES, M.F. Metais pesados. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/04/2005 da secretaria de defesa agropecuária do ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. *Informações agronômicas*, 114:10-14, 2006.
- MALAVOLTA, E.; MORAES, F.M.; JUNIOR, J.L.; MALAVOLTA, M. Micronutrientes e metais pesados – essencialidade e toxidez. *In*. PATERNIANI, E. Ciência, agricultura e sociedade. EMBRAPA, Brasília, 2006, p.117-154.
- MARCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants. 2da Ed. Stuttgart – Hohenheim. Germany, 1997, 889p.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; MUAOKA,T.; SANTANA DO CARMO, C.A.F.; MELO, W.J. Análise química de tecido vegetal. *In*. SILVA da, F.C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2^{da} Ed. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Brasília DF., 2009, p.191-233.
- OSTE, L.; LEXMOND, T.M.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. *J. Environ. Qual.*, 31:813-821, 2002.

- PEREIRA, B.F.F.; ROZANE, D.E.; ARAÚJO, S.R.; BARTH, G.; QUEIROZ, R.J.B.; NOGUEIRA, T.A.R.; MORAES, M.F.; CABRAL, C.P.; BOARETTO, A.E.; MALAVOLTA, E. Cadmium availability and accumulation by lettuce and rice. R. Bras. Ci. Solo, 35:645-654, 2011.
- PIERANGELLI, P.M.A; GUILLERME, G.L.R.; CURI, N.; SILVA, N.M.L.; LIMA, J.M.; COSTA, S.E.T. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. R.Bras. Ci. Solo, 29:523-532, 2005.
- WHO (World Health Organization). Exposure to Cadmium: a major public health concern. Geneva, Switzerland. World Health Organization. 2010, 4p. Disponível em <http://www.who.int/ipcs/features/cadmium.pdf>. Consultado em 20/02/2012.

CAPITULO 5

DISPONIBILIDADE E FORMAS DE CÁDMIO EM LATOSSOLOS CONTAMINADOS: EFEITOS DA APLICAÇÃO DE CONDICIONADORES ORGÂNICOS E MINERAIS

RESUMO

Para diminuir a disponibilidade de Cd nos solos, tratamentos *in situ* com uso de condicionadores do solo têm sido avaliados. Além da avaliação dos teores disponíveis do metal para as plantas com extratores como DTPA e Mehlich-3, o uso de técnicas como a extração sequencial pode permitir aportar informações sobre a forma como o metal encontra-se ligado às partículas do solo, sua mobilidade e possíveis transformações por ação de tratamentos químicos, físicos ou orgânicos. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a dinâmica de disponibilidade de Cd e suas formas de adsorção em dois Latossolos distróficos contaminados e misturados com condicionadores orgânicos e minerais do solo. Adicionalmente avaliou-se a eficiência dos extratores DTPA e Mehlich-3 na extração do Cd disponível, cujos teores foram contrastados com as diferentes formas de Cd nos solos. Para isso, dois Latossolos de textura contrastante foram contaminados com $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd e misturados com condicionadores orgânicos (vermicomposto, torta de filtro de cana de açúcar e torta de palmiste) e minerais (calcário, rocha fosfática e zeólita). Os substratos foram mantidos úmidos e incubados por um ano, período durante o qual se coletaram regularmente amostras nas quais foram determinadas a disponibilidade de Cd com DTPA e Mehlich-3, visando avaliar a dinâmica de Cd em função do tempo. No final da incubação, amostras foram submetidas à extração sequencial de Cd. Os resultados obtidos indicaram que a imobilização do Cd pelo calcário foi efetiva em todas as avaliações realizadas durante um ano, sendo ao final do período, transferido para frações menos disponíveis, como as ligadas aos carbonatos e óxidos de Fe e Mn. O Mehlich-3 foi o extrator que apresentou melhor correlação com as frações consideradas mais prontamente disponíveis da extração sequencial.

Termos de indexação: DTPA, Mehlich-3, formas de adsorção, metal pesado.

ABSTRACT: AVAILABILITY AND FORMS OF CADMIUM IN CONTAMINATED LATOSOLS: EFFECTS OF THE APPLICATION OF MINERAL AND ORGANIC AMENDMENTS

In situ treatments using soil amendments have been used to reduce Cd availability in soils. In addition to the evaluation of available contents of this metal for plants with the use of DTPA and Mehlich-3 extractants, the application of techniques such as sequential extraction may allow finding information on how the metal is found linked to soil particles, its mobility and the possible transformation by the action of chemical, physical or organic treatments. Thus, the objective of this work was to evaluate the dynamics of Cd availability and its adsorption forms in two dystrophic Latosols, contaminated and mixed with organic and mineral soil amendments. In addition, it was evaluated the efficiency of DTPA and Mehlich-3 reagents in extracting available Cd, whose contents were contrasted with the different forms of Cd in soils. Thus, two Latosols with contrasting textures were contaminated with 4.5 mg kg⁻¹ of Cd and mixed with organic (vermicomposto, sugar cane filter cake and kernel palm pie) and mineral amendments (lime, phosphate rock and palm kernel pie). The substrates were kept wet and incubated for one year, a period when samples were regularly collected to determine availability of Cd by using DTPA and Mehlich-3 extractants to evaluate the dynamics of Cd as a function of time. In the end of the incubation experiments, samples were submitted to sequential extraction of Cd. The results achieved in this work showed that Cd immobilization by lime was effective in all assessments carried out for one year, and transferred at the end of one year to less available fractions as the ones bound to carbonates and oxides of Fe and Mn. Mehlich-3 was the extractor which presented the best correlations with fractions considered more readily available for sequential extraction.

Index terms: DTPA, Mehlich-3, adsorption forms, heavy metal.

INTRODUÇÃO

A contaminação dos solos por metais pesados é uma preocupação atual, em função da toxicidade e persistência destes elementos químicos. Tais características são dependentes da especiação química, ou seja, da forma química em que se encontram

presentes no meio, o que pode determinar sobremaneira sua biodisponibilidade para as plantas.

Tratamentos *in situ* de solos contaminados com o uso de condicionadores do solo podem provocar mudanças na especiação de metais pesados, passando formas químicas originalmente mais solúveis à formas menos disponíveis (Singh & Oste, 2001; Chen et al., 2003). Isto normalmente está associado à transformação para espécies minerais mais insolúveis o que, por conseguinte, reduz o potencial tóxico desses elementos para plantas e seres humanos.

Os condicionadores orgânicos mais comumente utilizados para a remediação de solos contaminados são os esterco, palhadas, compostos de lixo, torta de mamona e vermicomposto. Entretanto, como desvantagens, esses materiais podem apresentar baixos teores de nutrientes e conter patógenos e diferentes teores de metais pesados (Santos & Rodella, 2007). Dentre os condicionadores inorgânicos, especial destaque tem sido dado ao calcário, que além de ser usado como corretivo da acidez dos solos na agricultura, tem sido recomendado como tratamento eficaz na diminuição do excesso de contaminantes em solos ácidos (Accioly et al., 2004; Singh & Oste, 2001).

A disponibilidade de metais pesados nos solos pode ser avaliada com muitos extratores, embora oficialmente não exista recomendação específica para o Cd (Caridad-Cancela et al., 2005). Usualmente os extratores ácido dietileno triamino pentacético (DTPA) e Mehlich-3 têm sido os mais usados, ainda que sua eficácia não tenha sido comprovada para o Cd, sendo verificados resultados controversos, especialmente, em solos adubados com matéria orgânica (Mantovani et al., 2004).

O extrator ácido dietileno triamino pentacético (DTPA) pH 7,3 tem sido recomendado pelo fato de conter em sua composição agentes quelantes, que são mais eficientes na avaliação da biodisponibilidade de metais pesados, uma vez que os íons livres de Cd^{2+} presentes na solução do solo formam compostos solúveis, reduzindo a sua atividade (Abreu et al., 2001). Por sua vez, o extrator Mehlich-3 tem sido preferido por outros pesquisadores, por ser ácido e possuir ação multielementar, baseando sua ação no íon fluoreto, enquanto o EDTA complexa fortemente o metal (Silva, 2009).

Além dos extratores normalmente utilizados na avaliação da disponibilidade de Cd para as plantas, procedimentos de extração sequencial têm sido recomendados objetivando conhecer como o metal encontra-se ligado às partículas sólidas do solo, sua mobilidade e possíveis transformações ao receber tratamentos químicos, físicos ou orgânicos. Essa técnica é considerada útil na avaliação da dinâmica do metal no sistema

solo-planta (Melo et al., 2008), ainda que apresente certas limitações, como efeitos da temperatura e tempo de secagem da amostra, tempo de contato da amostra com os extratores, volume do frasco de agitação, tempo e método de agitação, temperatura do ambiente, falta de seletividade de alguns extratores e redistribuição dos metais entre as diferentes formas extraídas (Tessier et al., 1979).

Como indicado, o uso de condicionadores visa agir sobre a disponibilidade do metal pesado para as plantas, uma vez que a adição de substâncias químicas e orgânicas pode alterar as reações químicas e de equilíbrio no solo, modificando suas formas e atividades (Ribeiro Filho et al., 2001). No caso do Cd, a dinâmica e sua toxicidade podem ser previstas baseadas nas formas químicas predominantes, no entanto, pela complexidade do solo é difícil prever como é a ação e efetividade de condicionadores. Neste sentido, o fracionamento é capaz de fornecer informações que permitem avaliar formas de Cd associadas às diferentes formas e energias de ligação.

Diante do exposto, o presente estudo objetivou avaliar a disponibilidade de Cd e sua dinâmica em dois Latossolos contaminados a partir da adição de condicionadores orgânicos e minerais. Adicionalmente, buscou-se analisar a efetividade dos extratores DTPA e Mehlich-3 na extração do Cd disponível.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi conduzido com amostras provenientes do horizonte B de dois Latossolos distróficos do Estado de Minas Gerais, um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), de textura argilosa, e outro Latossolo Vermelho (LV), de textura média. As amostras de solos foram previamente secas, moídas e passadas em peneira de 2 mm (TFSA), sendo posteriormente caracterizados física (Embrapa, 1997) e quimicamente (Defelipo & Ribeiro, 1997) (Quadro 1).

Seis condicionadores foram utilizados, sendo três de origem orgânica (VC = vermicomposto, TC = torta de filtro de cana de açúcar e TP = torta de palmiste) e três de origem mineral (CC = calcário, RF = rocha fosfática e ZE = zeólita). O vermicomposto foi adquirido no comércio local; a torta de cana de açúcar foi recolhida no pátio de uma usina de açúcar do Estado de Minas Gerais; e a torta de palmiste foi conseguida junto a uma usina de óleo de dendê do Estado da Bahia. Os materiais minerais avaliados foram obtidos em casas agrícolas, sendo a rocha fosfática classificada como fosfato de Araxá, o calcário como sendo dolomítico e a zeólita destinada à formulação de rações alimentícias de aves.

Quadro 1. Características físicas e químicas dos solos avaliados

Solo*	pH H ₂ O	P	K	S	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	t	T
		----- mg dm ⁻³ -----			----- cmol _c dm ⁻³ -----						
LVA	4,92	0,6	7	60,2	0,00	0,02	1,1	9,2	0,04	1,14	9,24
LV	5,73	1,0	29	21,5	0,00	0,03	0,0	3,6	0,10	0,2	3,7

Solo*	MO	Areia		Silte	Argila	Ds	Dp
		Grossa	Fina				
		----- dag kg ⁻¹ -----				----- kg dm ⁻³ -----	
LVA	2,97	9	9	3	79	1,07	2,15
LV	1,03	17	65	4	14	1,36	2,48

*LVA: Latossolo Vermelho Amarelo; LV: Latossolo Vermelho; SB: soma de bases; t: capacidade de troca catiônica efetiva; T: capacidade de troca catiônica pH 7,0; MO: matéria orgânica, método Walkley-Black; Ds e Dp: densidade do solo (método da proveta) e de partículas (método do picnômetro). Todas as determinações segundo EMBRAPA (1997).

Todos os condicionadores foram previamente secos ao ar, moídos com rolo de madeira (minerais) e em moinho tipo Willey (orgânicos), passados por peneira de 16 mesh (1 mm), e submetidos à caracterização físico-química (Quadro 2). Dos condicionadores minerais, o calcário apresentou poder de neutralização (PN) de 97,3 %; reatividade (RE) 68,5 %; poder relativo de neutralização total (PRNT) de 66,6 %, com conteúdos de 36,0 e 14,4 dag kg⁻¹ de CaO e MgO, respectivamente, sendo classificado como calcário dolomítico. A rocha fosfática apresentou 24 % de P₂O₅, com 3 % solúvel em ácido cítrico. A zeólita foi considerada como pertencente ao grupo da Heulandita, após difração de raios X.

Quadro 2. Características físicas e químicas dos condicionadores avaliados

Id.(*)	Da	pH	Ca	Mg	K	P	N	-----Ácidos-----		Humina	C total	Relação C/N
								húmicos	fúlvicos			
								-----dag kg ⁻¹ -----				
kg dm ⁻³												
VC	1,0	5,28	0,85	0,15	0,06	0,35	1,13	0,76	0,51	6,14	5,11	4,52
TC	0,4	6,51	1,40	0,12	0,15	0,71	1,38	0,59	0,77	22,42	19,35	14,02
TP	0,7	5,47	0,20	0,20	0,28	0,39	2,26	1,11	1,31	25,60	38,24	16,92

*Id: identificação do condicionador orgânico; VC: vermicomposto; TC: torta de cana de açúcar; TP: torta de palmiste; Da: Densidade aparente (MAPA, 2008). Valores de pH determinados em água 1:2,5. Nutrientes, ácidos húmicos, fúlvicos, humina e carbono total determinados segundo Mendonça & Matos (2005).

As amostras de solo foram contaminadas com 4,5 mg kg⁻¹ de Cd, utilizando Cd(NO₃)₂, em dose equivalente a 1,5 vezes o valor orientador de investigação para áreas agrícolas, conforme Resolução CONAMA 420/2009 (CONAMA, 2009), que se refere à

“concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana (...)”. Após a contaminação, os solos foram incubados por um mês em umidade próxima a 80 % da capacidade de campo, sendo as amostras submetidas a movimentos diários para sua homogeneização.

O experimento em delineamento em blocos casualizados, com três repetições, foi conduzido em unidades experimentais formadas por sacolas plásticas com capacidade para 1 kg, onde foram colocadas 0,4 kg das misturas solo:condicionador na relação 40:1 (m/m). Considerando os seis condicionadores, ao todo foram avaliadas 18 unidades experimentais para cada solo. Os sacos contendo as misturas solo:condicionadores foram mantidos abertos durante doze meses, período no qual a umidade foi mantida próxima a 80 % da capacidade de campo. Regularmente, as unidades eram homogeneizadas com movimentos manuais.

A avaliação da disponibilidade de Cd foi efetuada ao longo dos doze meses do experimento, mediante coleta mensal de amostras, nas quais foram avaliados, em triplicata, os teores de Cd extraídos pelo DTPA e Mehlich-3, segundo procedimentos relatados em Caridad-Cancela et al. (2002).

Ao final do experimento, amostras de solo de cada unidade foram submetidas à extração sequencial de Cd, com três repetições, segundo método proposto por Tessier et al. (1979) e de acordo com os procedimentos utilizados por Ribeiro Filho et al. (2001). Resumidamente, o método prevê a extração sequencial de Cd com MgCl_2 1 mol L^{-1} a pH 7,0, para formas solúveis e adsorvidas à superfície dos colóides por forças eletrostáticas (troçável); com acetato de sódio (NaOAc) 1 mol L^{-1} ajustado a pH 5,0 ajustado com ácido acético (HOAc), para formas ligadas aos carbonatos; com hipoclorito de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 0,04 mol L^{-1} em HOAc 25 % v/v, pH 2,0 ajustado com HNO_3 , para formas ligadas aos óxidos de Fe e Mn; com HNO_3 0,02 mol L^{-1} + peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 % com pH 2,0 + acetato de amônio (NH_4OAc) 3,2 mol L^{-1} , para formas ligadas à matéria orgânica e; com HNO_3 + HCl + HF concentrados (9 + 3 + 4 mL, respectivamente), para formas de Cd presentes dentro da estrutura cristalina dos minerais (residual). O teor total de Cd foi determinado pelo somatório das diferentes frações.

As leituras foram efetuadas em espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN SPECTRA 220 FS), com chama ar-acetileno, no comprimento de onda de 228,8 nm.

Os dados mensais de Cd disponível foram comparados dentro de cada condicionador de forma individual. Os teores de Cd determinados foram submetidos à análise de variância e as médias agrupadas, segundo teste de Duncan 5%. O programa estatístico utilizado nos cálculos foi o STATISTICA 8.0 (Statsoft INC, 2008). Na interpretação dos dados da extração sequencial foi usada a estatística descritiva, transformando-se os teores de Cd em cada fração em valores percentuais do teor total. Correlações entre os teores de Cd obtidos com os extratores DTPA e Mehlich-3 e os obtidos nas frações trocável, carbonatos, somatória das frações trocável e ligados a carbonatos (considerados como frações prontamente disponíveis) e com o valor de pH do solo ao final da incubação também foram conduzidas.

Todas as soluções usadas foram preparadas usando-se reagentes p.a. da marca Merck e água ultra pura. A vidraria usada foi lavada previamente com solução 20 % da mistura HNO_3 e HCl na proporção 1:1, seguido de enxágue com água destilada e finalmente com água ultra pura.

RESULTADOS E DISCUSÃO

Disponibilidade de Cd

No período avaliado, o extrator Mehlich-3 conseguiu extrair mais Cd do que o DTPA nos dois solos avaliados e nas diferentes combinações com os condicionadores (Figura 1). A maior efetividade de remoção do Mehlich-3 é justificada pelo fato dos extratores ácidos serem muito mais agressivos, chegando a liberar inclusive formas de metal não disponíveis para as plantas, especialmente em amostras alcalinas (Oliveira et al., 2008). Por outro lado Caridad-Cancela et al. (2005) indicam maior capacidade de extração de Cd do Mehlich-3 em relação ao DTPA justamente quando não se trabalha com amostras de pH entre neutro e alcalino. Uma das razões para justificar as menores extrações de Cd pelo DTPA pode ser associada ao alto teor de metal na solução, o que pode exceder a capacidade quelante do extrator (Ribeiro Filho et al., 2001).

Na comparação entre solos, ainda que a mesma dose tenha sido aplicada, as quantidades extraídas ao longo do tempo foram maiores no LV do que no LVA. Enquanto no LV se verificou menor retenção de Cd, com valores variando entre 2,19 e 6,35 mg kg^{-1} , no LVA os valores alcançados variaram de 1,49 a 3,13 mg kg^{-1} . A maior adsorção do Cd no LVA pode ser atribuída ao seu maior teor de matéria orgânica e de argila.

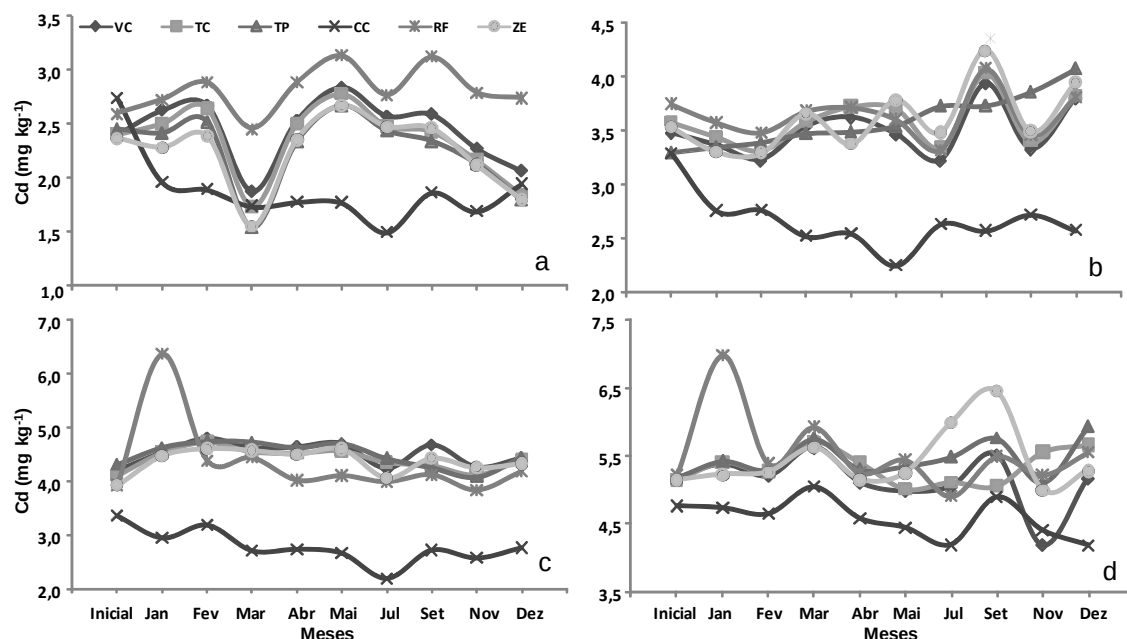


Figura 1. Teores de Cd determinados com os extratores DTPA (a) e Mehlich-3 (b) em solo LVA e DTPA (c) e Mehlich-3 (d) em solo LV contaminados e misturados com condicionadores do solo orgânicos e minerais, ao longo de um ano de avaliação. VC: vermicomposto; TC: Torta de cana de açúcar; TP: Torta de palmiste; CC: calcário; RF: rocha fosfática; ZE: zeólita.

Na análise dos resultados obtidos ao longo do ano de estudo com os dois extratores e todos os condicionadores utilizados, notam-se alguns teores de Cd superiores ao teor inicial, indicando a redistribuição do metal para a solução do solo. Dos condicionadores avaliados, o que menos apresentou esta resolubilização do Cd foi o calcário, que exibiu ao longo do ano uma tendência de redução dos teores disponíveis, à exceção dos teores quantificados nos meses de março e setembro quando se promoveu a extração com Mehlich-3 no LV (Figura 1d).

Solo de textura argilosa (LVA)

Os teores iniciais de Cd obtidos no LVA (Figura 1) com os dois extratores apresentam algumas diferenças estatísticas entre os tratamentos, o que é associado aos efeitos imediatos de adsorção dos condicionadores utilizados após sua mistura com o solo contaminado. Na extração com DTPA (Figura 1a), o teor obtido com a adição de calcário (2,75 mg kg⁻¹) foi superior ao obtido com a zeólita (2,37 mg kg⁻¹), enquanto que com o extrator Mehlich-3 (Figura 1b), os menores teores foram conseguidos com os condicionadores calcário e torta de palmiste.

A avaliação de todo o período de estudo permite diferenciar alguns grupos de condicionadores com relação à quantidade removida pelos extratores. Com o DTPA (Figura 1a), três grupos podem ser visualizados. O primeiro grupo é formado pela adição da rocha fosfática, que em todos os meses apresentou os maiores teores de Cd extraídos, indicando menor afinidade deste condicionador com vistas à imobilização do metal estudado. Os tratamentos com as adições de vermicomposto, torta de cana, torta de palmiste e zeólita formam um segundo grupo, onde os efeitos são parecidos ao longo do tempo de um ano de estudo. Estes condicionadores, dos quais três são orgânicos, após uma significativa redução de disponibilidade com o DTPA no terceiro mês, passaram a partir do quinto mês a imobilizar gradativamente mais Cd, chegando ao último mês de avaliação a teores estatisticamente menores que os iniciais. Esta dinâmica com redução da disponibilidade no médio prazo pode ser justificada pelo tempo após a aplicação do condicionador, que juntamente com a solubilidade e mobilidade do metal pesado e a natureza da fonte orgânica governam a dinâmica dos metais pesados no solo (Singh & Oste, 2001).

O terceiro grupo é formado pelo calcário, que constitui o condicionador que mais indisponibilizou o Cd quando o DTPA foi utilizado. À exceção do terceiro e décimo segundo mês, em todos os demais meses este condicionador reduziu a disponibilidade do Cd a teores menores que os dos demais tratamentos.

Considerando os teores obtidos com o extrator Mehlich-3, dois são os grupos formados. Um integrado somente pelo calcário e o outro pelos demais condicionadores. O calcário, assim como indicado pelos dados obtidos com o DTPA, apresenta o maior efeito de imobilização e consequente diminuição da disponibilidade do Cd ao longo do período considerado. Os demais condicionadores apresentam desempenho semelhante no ano de avaliação.

Solo de textura média (LV)

Diferentemente do LVA, no LV os teores iniciais de Cd extraídos com DTPA e Mehlich-3 foram semelhantes entre os tratamentos, à exceção do condicionador calcário, que já de imediato e logo após a mistura com o solo causou queda na disponibilidade do metal pesado, o que se manteve até o final do experimento (Figuras 1c,d). O calcário, assim como no LVA, foi o mais eficiente na imobilização do Cd segundo os teores obtidos com os dois extratores utilizados. Com o DTPA, o efeito do calcário na redução da disponibilidade foi mais expressivo do que com o Mehlich-3,

provavelmente pelo efeito neutralizador do corretivo sobre o extrator ácido. O pH final alcançado pelas misturas ao término do experimento (Figura 2) também pode ser considerado nesta explicação, corroborando a indicação de que o Mehlich-3 apresenta limitações como extrator em solos neutros e alcalinos (Caridad-Cancela et al., 2005). A aplicação do calcário proporcionou a superação do valor de pH 8,0 no LV, enquanto que com os demais condicionadores o pH não ultrapassou 6,3. Portanto, era de se esperar maior indisponibilização de Cd com o corretivo, algo que ficou mais bem demonstrado com os teores obtidos com o DTPA.

Os condicionadores orgânicos utilizados praticamente pouco alteraram os valores iniciais de pH do LVA (4,92) e LV (5,73) utilizados (Figura 2), à exceção da torta de palmiste que, no LV promoveu uma elevação da reação do solo. Por sua vez, todos os condicionadores minerais causaram elevação do pH, sendo o efeito mais pronunciado, como esperado, com o uso do calcário.

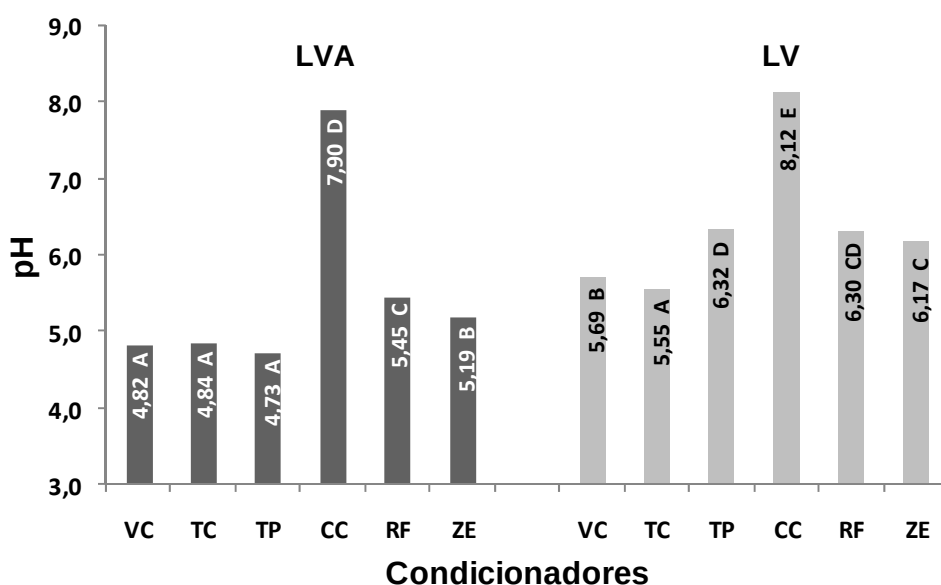


Figura 2. Variação do pH do solo, por efeito da incubação de dois Latossolos misturados com seis condicionadores do solo, depois de um ano de incubação. LVA: Latossolo Vermelho Amarelo; LV: Latossolo Vermelho. VC: vermicomposto; TC: Torta de cana de açúcar; TP: Torta de palmiste; CC: calcário; RF: rocha fosfática; ZE: zeólita.

Extração sequencial

A extração sequencial conduzida indicou que as formas de Cd trocável, consideradas as mais facilmente disponíveis, predominam nos diferentes tratamentos avaliados para ambos os solos (Figura 3). A proporção desta fração trocável atinge valores entre 65 e 80 % do teor total, exceto quando o calcário é utilizado, para o qual se

observam proporções de 36,7 e 39,2 % para os solos LVA e LV, respectivamente. A menor disponibilidade com o corretivo de acidez indicada pela extração sequencial corrobora os dados previamente discutidos, reiterando o efeito do calcário sobre a imobilização do Cd. Com o calcário verificou-se transferência do Cd trocável para formas menos disponíveis, como carbonatos e óxidos de Fe e Mn e, em menor proporção, para com a matéria orgânica. Efeito semelhante do corretivo incrementando formas menos trocáveis também foi obtido por Ribeiro Filho et al. (2001) em LVA distrófico também de Minas Gerais e Melo et al. (2008), que verificaram que a simples aplicação de calcário transferiu 40 % do Cd da fração trocável para a ligada à matéria orgânica de um Argissolo Vermelho Amarelo.

A transferência do Cd trocável para formas menos disponíveis com o calcário ocorre pelo incremento no pH do solo (Figura 3), sendo possivelmente relacionado ao aumento da adsorção do metal e formação de hidróxidos e, ou carbonatos de Cd a um alto valor de pH, como indicado por Costa et al. (2009).

A adição dos condicionadores orgânicos não foi capaz de reduzir os teores trocáveis de Cd nos dois solos estudados. Um dos motivos para esta falta de resposta à aplicação dos materiais orgânicos pode ser resultado do uso de quantidades não muito altas desses condicionadores. Ribeiro Filho et al. (2001) inclusive verificaram aumento no teor de Cd na fração trocável com o uso de baixas doses de vermicomposto. Por sua vez, Liu et al. (2009) relatam diminuição do Cd solúvel e trocável, com correspondente incrementos na fração orgânica com a aplicação de doses de 60 a 240 t ha⁻¹ de esterco de frango.

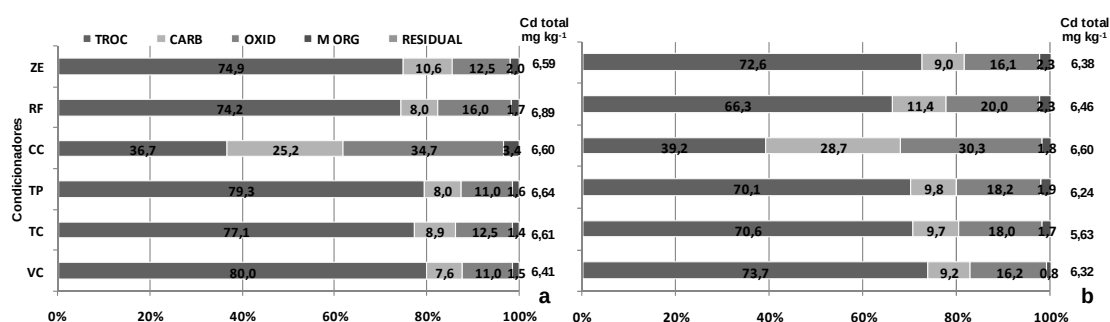


Figura 3. Frações de Cd obtida após extração sequencial promovida em (a) Latossolo Vermelho Amarelo e (b) Latossolo Vermelho, misturado previamente com condicionadores orgânicos e minerais, depois de um ano de incubação. VC: vermicomposto; TC: Torta de cana de açúcar; TP: Torta de palmiste; CC: calcário; RF: rocha fosfática; ZE: zeólita. TROC: trocável; CARB: carbonatos; OXID: óxidos de Fe e Mn; M ORG: matéria orgânica.

Não se verificaram teores na fração residual em nenhum dos tratamentos avaliados. Os 4,5 mg kg⁻¹ de Cd adicionados aos solos foram inteiramente compartimentados nas demais frações.

Relações diversas

Os extratores DTPA e Mehlich-3 apresentaram boa correlação quanto aos teores obtidos de Cd após os tratamentos impostos (Quadro 3). O coeficiente de correlação obtido (0,90**) assemelha-se ao obtido por Oliveira et al. (2008) para solos do Rio Grande do Norte (0,98) e discrepa dos obtidos por Caridad-Cancela et al. (2005) ao avaliarem teores naturais de Cd em solos da Galícia, Espanha, que não verificaram correlação significativa entre esses dois extratores.

Os teores de Cd obtidos com os extratores DTPA e Mehlich-3 não se correlacionaram com os teores verificados na fração trocável da extração sequencial, quando ambos os solos foram considerados. Quando somente os dados do LVA foram analisados, a correlação somente foi verificada com o Mehlich-3 (0,96**) e, quando o LV foi considerado, tanto o DTPA (0,72**) como o Mehlich-3 (0,60*) apresentaram boa correlação entre os resultados. Os dois extratores avaliados são muito utilizados na avaliação da disponibilidade de metais pesados para as plantas e melhores coeficientes de correlação eram esperados nos dois solos. Ausência de correlação entre os teores obtidos com o DTPA e os da fração trocável também foi verificado por Ribeiro Filho et al. (2001) empregando a metodologia de Tessier et al. (1979).

Quadro 3. Correlações entre os teores de Cd obtidos com os extratores DTPA e Mehlich-3 e as frações trocáveis e carbonatos, bem como com o valor de pH final do solo após o período do experimento

	LVA + LV		LVA		LV	
	DTPA	Mehlich-3	DTPA	Mehlich-3	DTPA	Mehlich-3
DTPA	-	0,90**	-	0,42**	-	0,72**
Trocável (T)	-0,11 ^{ns}	0,14 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,96**	0,72**	0,60*
Carbonato (C)	-0,22 ^{ns}	-0,39*	-0,17 ^{ns}	-0,96**	-0,94**	-0,73**
T + C	0,33 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,94**	0,21 ^{ns}	0,24 ^{ns}
pH	0,17 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	0,05 ^{ns}	-0,96**	-0,87**	-0,64**

*LVA: Latossolo Vermelho Amarelo; LV: Latossolo Vermelho; ns: não significativo ($\alpha=0,05$), *: significativo ($\alpha=0,05$); **: significativo ($\alpha=0,01$).

Os teores de Cd extraídos com DTPA tão pouco se correlacionaram com os obtidos considerando a soma das frações de Cd normalmente referenciadas como

prontamente mais disponíveis, ou seja, as formas trocáveis e associadas aos carbonatos. Esta mesma comparação com os dados obtidos com o extrator Mehlich-3 resultou em correlação significativa apenas no LVA.

Os teores obtidos na fração associada aos carbonatos apresentaram apenas correlações negativas com os dois extratores utilizados. Ainda que alguns dos coeficientes tenham sido não significativos, esses resultados indicam relação inversa entre tal fração e as formas disponíveis.

Relações inversas dos teores disponíveis segundo o DTPA e Mehlich-3 também foram verificadas com o pH do solo, refletindo o efeito do aumento do pH sobre a redução da disponibilidade do Cd em solos.

CONCLUSÕES

1. O calcário apresenta potencial para uso em técnicas de imobilização de Cd em recuperação de áreas contaminadas com Cd, sendo seu uso facilitado pela sua grande disponibilidade no mercado, facilidade de aplicação e baixo custo.
2. O efeito positivo do calcário na imobilização do Cd é influenciado pelo incremento do valor de pH e pela precipitação em formas associadas aos hidróxidos e carbonatos.
3. Ainda que os teores de Cd extraídos com DTPA e Mehlich-3 tenham se correlacionado, o segundo foi o de melhor correlação com as frações consideradas mais disponíveis da extração sequencial.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C.A., ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. In: RAIJ, B.V.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGIO, J.A. (Eds). Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: IAC, SP., 2001, p.240-250.
- ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N.; MOREIRA, F.M.S. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. R. Bras. Ci. Solo, 28:775-783, 2004.
- CARIDAD-CANCELA, R.C.; ABREU, C.A.; PAZ-GONZÁLEZ, A. DTPA and Mehlich-3 micronutrient extractability in natural soils. Comm. in Soil Sci. and Plant Analysis, 33(15-18):2879-2893, 2002.

- CARIDAD-CANCELA, R.C.; PAZ-GONZÁLEZ, A.; ABREU, C.A. Total and extractable nickel and cadmium contents in natural soils. *Comm. in Soil Sci. and Plant Analysis*, 36:241-252, 2005.
- CHEN, M.; MA, L.Q.; SINGH, S.P.; CAO, R.X.; MELAMED, R. Field demonstration of *in situ* immobilization of soil Pb using P amendments. *Adv. in Environ. Res.*, 8:93-102, 2003.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 420/2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em http://www.iusnatura.com.br/News34/news03_arquivos/CONAMA_420_09.pdf. Consultado em 10/12/2010.
- COSTA, S.E.T.; GUILLERME, G.L.R.; CURI, N.; LOPES, G.; VISIOLI, E.L.; OLIVEIRA, A.L.C. Caracterização de subprodutos da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. *Quim. Nova*, 32(4):868-874, 2009.
- DEFELIPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. Análise química do solo (Metodologia). 2 ed. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 1997, 26p.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. EMBRAPA, Brasília, 1997, 370p.
- LIU, L.; CHEN, H.; CAI, P.; LIANG, W.; HUANG, Q. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. *J. Hazard. Mater.*, 163:563-567, 2009.
- MANTOVANI, J.R.; CRUZ, P.M.C.; FERREIRA, M.E.; ALVES, L.W. Extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. *Pesq. Agropec. Bras.*, 39(4):371-378, 2004.
- MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Instrução Normativa SDA Nº 31. Altera os subitens 3.1.2, 4.1 e 4.1.2, do Anexo à Instrução Normativa SDA nº 17. Brasília, 2008. Disponível em <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?jsessionid=c0a802ca30d60d9c484275fd4ba9ad15bd6b6a32f869.e3uQb3aPbNeQe34NaNeRaNaSa3v0?operacao=visualizar&id=17762>. Consultado em 10/05/2011.

- MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q.; SILVA, A.S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. *Ciênc. Agrotec.*, 32(3):776-784, 2008.
- MENDONÇA, E.S.; MATOS, E.S. Matéria orgânica do solo: Métodos de análises. Viçosa-MG. 2005, 77p.
- OLIVEIRA, M.M.T.; SALVIANO, M.A.; MORAES, A.M.J.; DUDA, P.G. Disponibilidade de cádmio em diferentes solos do Rio Grande do Norte, *Revista Caatinga*, 21(3):6-12, 2008.
- 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*, 25:495-507, 2001.
- SANTOS, G.G.C.; RODELLA, A.A. Efeito da adição de fontes de material orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn, e Pb no cultivo de *Brassica juncea*. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:793-804, 2007.
- SILVA, J.C. (Ed). Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2^{da} Ed. Brasília: EMBRAPA. 2009, 627p.
- SINGH, B.R.; OSTE, L. *In Situ* immobilization of metals in contaminated or naturally metal-rich soils. *Environ. Rev.*, 9:81-97, 2001.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51(7):844-851, 1979.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que os condicionadores minerais atuam melhor que os orgânicos, destacando-se dentre eles o calcário, que apresenta a melhor eficiência de sorção de Cd, sendo recomendado para ser usado em programas de recuperação de áreas de solos ácidos contaminadas. A ação do condicionador calcário é relacionada com a liberação dos sítios de troca da fração mineral do solo e, especialmente, com a formação de precipitados, transferindo o metal para formas menos disponíveis para as plantas.

Outra alternativa a ser considerada é o uso da torta de filtro de cana de açúcar, especialmente em solos sob culturas perenes e com teores altos de argila, por apresentar boa movimentação no perfil do solo, diminuindo a disponibilidade do Cd em camadas profundas.

A torta de palmiste não é recomendada por apresentar a menor capacidade de sorção de Cd, com características termodinâmicas e de retenção do metal pouco favoráveis.

A correção do pH e a textura são características importantes, que afetam diretamente à ação dos condicionadores na mobilidade e imobilização do Cd no solo.