

Teores de Pb, Cd e Zn em um Vertissolo avaliados por extratores simples.

Diego Campana Loureiro⁽¹⁾; Sara Julliane Ribeiro Assunção⁽²⁾; Jorge Antonio Gonzaga Santos⁽³⁾; André Dias de Azevedo Neto⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Bolsita de pós-doutorado; Universidade Federal do Recôncavo da Bahia; Cruz das Almas, BA. campanaloureiro@gmail.com; ⁽²⁾ Engenheira Agrônoma; Prefeitura Municipal de Entre Rios; ⁽³⁾ Professor Associado; Universidade Federal do Recôncavo da Bahia; ⁽⁴⁾ Professor Adjunto; Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.

RESUMO: O conhecimento dos processos que controlam a disponibilidade e mobilidade de metais pesados nos solos é importante para avaliar o grau de contaminação do solo, prever a quantidade de metais que será absorvida pelas plantas e, conseqüentemente, que entrará na cadeia alimentar. O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência de diferentes extratores simples na determinação da disponibilidade do Pb, Cd e Zn de um Vertissolo contaminado por escória de indústria de mineração. Determinou-se os teores pseudo totais de Cd, Pb e Zn do solo pelo método USEPA 3050B, e os teores disponíveis utilizando quatro extratores simples: DTPA, HCl, $MgCl_2$ e NH_4Cl . Assim como para o Pb e o Cd, o teor pseudo total de Zn excedeu os valores para solos não contaminados. Os teores de Pb, Cd e Zn solúveis em água e trocáveis foram muito baixos, indicativo que boa parte desses metais estão em formas pouco disponíveis. Os teores de Pb e Zn disponíveis (Pb-HCl; Zn-HCl) foram mais baixo do que os extraídos por DTPA, o que indica que parte significativa do Pb e Zn ligado a matéria orgânica não está disponível. Este resultado foi atribuído à maior energia de adsorção do Pb a matéria orgânica e as argilas predominantes no Vertissolo. Os teores disponíveis de Pb, Cd e Zn determinados pelos extratores simples foram muito baixos, devido o Vertissolo ser composto por argilas do tipo 2:1, fazendo-se necessários ensaios com outros extratores para quantificar melhor os teores disponíveis destes metais.

Termos de indexação: Metais pesados; fitorremediação; contaminação.

INTRODUÇÃO

Os metais não alteram suas propriedades químicas, apenas variam entre as formas insolúveis e solúveis, sendo esta última, a forma que os metais são absorvidos pelos vegetais. O teor total de metais é uma medida conveniente para expressar a poluição do solo, mas pouco eficiente para prever a toxidez (Yusuf, 2006) ou a biodisponibilidade do poluente (Lópes-Mosquera et al., 2000). A identificação das formas químicas do metal no solo

é de grande importância para estimar a disponibilidade biológica, a reatividade físico-química e transporte do metal do solo para a água, plantas ou biota em condições físico-químicas favoráveis.

A absorção e translocação de metais pesados para a biomassa das plantas esta relacionada com a disponibilidade destes metais. Somente uma fração do teor total do metal apresenta mobilidade no perfil do solo e está disponível para a absorção pelas raízes das plantas. Como os metais pesados se encontram no solo sob diferentes formas químicas, têm sido propostas varias formas de extrações. Um extrator para ser considerado eficiente deve apresentar uma boa correlação com o teor de metais nas diferentes partes das plantas, e o teor disponível no solo. Diversos extratores simples, como o uso de água ou extrato de saturação, soluções salinas, soluções ácidas, soluções complexantes, soluções oxidantes/reductoras e os combinados tem sido utilizados para avaliar as quantidades disponíveis de metais pesados no solo. O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência de diferentes extratores simples na determinação da disponibilidade do Pb, Cd e Zn de um Vertissolo contaminado por escória de indústria de mineração.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi desenvolvido no Centro Experimental do CCAAB (Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas), em Cruz das Almas - Bahia, Brasil, em casa de vegetação com condições semi controladas de luz, temperatura média diurna de 24,5 °C e noturna de 22,0 °C, no período de dezembro de 2011 a fevereiro de 2012.

O estudo foi estabelecido em delineamento experimental inteiramente casualizado, com três repetições. Avaliou-se o potencial de uso de diferentes extratores simples na extração de Pb, Cd e Zn de um Vertissolo contaminado com escória de processamento de minérios, cultivado com 13 espécies vegetais classificadas em função do hábito de crescimento. Dez espécies foram escolhidas baseado em resultados de outros estudos: para o hábito de crescimento arbóreo foram selecionadas

as espécies algaroba (*Prosopis juliflora*), cedro (*Cedrela fissilis*), eucalipto (*Eucalyptus urophylla*), ipê roxo (*Tabebuia impetiginosa*) e leucena (*Leucaena leucocephala*); herbáceas foram o feijão de porco (*Canavalia ensiformis* L.), a grama batatais (*Paspalum notatum*), a mamona (*Ricinus communis*), o pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) e o vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash). Três espécies foram escolhidas pela ocorrência na área contaminada, duas arbustivas a aroeira (*Schinus terebinthifolia*) e a jurubeba (*Solanum paniculatum* L.), e uma arbórea o jenipapo (*Genipa americana*, L.).

As unidades experimentais foram constituídas de colunas de PVC 0,10 m de diâmetro e 0,20 m de altura contendo 1500,0 g de solo contaminado, seco ao ar e peneirado em tela de nylon de 2,00 mm. O Vertissolo utilizado no estudo foi amostrado nas profundidades de 0-0,20 m em área do entorno de empresa de mineração, em Santo Amaro.

Após 34 dias de cultivo, o solo foi coletado para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). A TFSA foi triturada em moinho tipo Willey, equipado com peneira de 1 mm, e acondicionada em saco plástico vedado até o momento da análise. O solo foi digerido via úmida, e o Pb, Cd e Zn foram extraídos pelo método do USEPA 3050B, conforme descrito por Raij et al. (2001). O teores de Pb, Cd e Zn totais no solo foram determinados em ICP OES da Perkin Elmer modelo optima 7000 DV com o limite de detecção: 0,60 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Pb; 0,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd e o Zn; e comprimentos de onda: 220,353 nm para o Pb; 226,502 nm para o Cd, e 206,2 nm para o Zn. Além disso, determinou-se os teores biodisponíveis de Pb, Cd e Zn com quatro extratores simples: DTPA 0,05 mol L^{-1} (Su Chen et al., 2008), HCl 0,1 mol L^{-1} (Nelson et al., 1959), MgCl_2 1,00 mol L^{-1} (Tessier et al., 1979) e NH_4Cl 1,00 mol L^{-1} (Page et al., 1982).

Os teores de Pb, Cd e Zn foram submetidos à análise de variância (teste F). O teste de separação de média Tukey ($p < 0,05$) foi utilizado para comparar os diferentes métodos de extração utilizando o programa computacional SAS (2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de Pb, Cd e Zn referentes aos diferentes extratores do solo cultivado com espécies vegetais com três hábitos de crescimento estão apresentados na Tabela 1. A concentração pseudo total de Pb no solo variou entre 3.209,8 a 3.815,8 mg kg^{-1} (Tabela 1). Essas concentrações excederam cerca de quatro vezes o valor de intervenção para solos de uso industrial e cerca de

18 a 21 vezes a concentração de prevenção para solos agrícolas, conforme recomendado pela Conama (2009) e Cetesb (2005). Já para o Cd, a concentração total no solo variou em torno de 12,35 a 18,0 mg kg^{-1} , cerca de sete a dez vezes o valor de intervenção para solos de uso agrícola, e uma vez e meia o valor de intervenção para solos de uso industrial (Cetesb, 2005; Conama, 2009). Com relação ao Zn, a concentração total no solo variou de 3.787,0 a 3.910,0 mg kg^{-1} (Tabela 1). Assim como para o Pb e o Cd, o teor de Zn excedeu os valores para solos não contaminados, cerca de oito vezes maior do que os valores de intervenção para solos agrícolas e cerca de duas para solo de uso industrial (Cetesb, 2005; Conama, 2009).

Os teores de Pb, Cd e Zn solúveis em água e trocáveis, avaliados por cloreto de magnésio (MgCl_2) e cloreto de amônio (NH_4Cl), respectivamente, foram muito baixos, indicativo que boa parte desses metais estão em formas pouco disponíveis (Tabela 1). Os teores de Cd solúvel e trocável foram maiores do que os obtidos para Pb (Tabela 1). A maior extração de Cd pode ser explicada pela associação mais fraca desse metal com os componentes do solo quando comparado com o Pb. Os resultados obtidos nesse estudo são semelhantes aos observados por Appel et al. (2008), que ao avaliarem o comportamento do Pb e Cd em três solos tropicais concluíram que o Cd apresentou menor afinidade com os sítios ligantes do solo, tendendo a acumular-se nas frações de maior disponibilidade.

Os teores de Zn e Pb ligado a matéria orgânica (Zn-DTPA e Pb-DTPA) foram muito baixos, já que representam cerca de 3,0 % do Zn-USEPA e de 14 a 17,0 % do Pb-USEPA (Tabela 1). Uma das razões para a baixa mobilidade e disponibilidade desses metais no solo, pode ser atribuído ao valor do pH do solo em torno de 8,0, e como estes metais são cátions tem sua disponibilidade reduzida pela elevação do pH, por se tornarem menos solúveis. Além disso, a elevada afinidade de Zn e Pb por substâncias húmicas de alto peso molecular liberam os metais vagorosamente e em pequenas quantidades (Oliveira, 2009). O teor de Pb-DTPA foi menor do que os relatados para outros solos (Trannin et al., 2001; Su Chen et al., 2008). Este resultado foi atribuído à maior energia de adsorção do Pb a matéria orgânica e as argilas predominantes no Vertissolo. Já a porcentagem de Cd extraído com DTPA em relação ao USEPA foi mais alta do que a porcentagem de Pb e Zn extraído com DTPA, com cerca de 31,0 % a 54,0 % do Cd pseudo total do solo (Cd-USEPA). Ainda na Tabela 1 e possível verificar que os teores de Pb e Zn



disponíveis (Pb-HCl; Zn-HCl) foram mais baixo do que os extraídos por DTPA, o que indica que parte significativa do Pb e Zn ligado a matéria orgânica não está disponível.

CONCLUSÕES

Os metais pesados avaliados (Pb, Cd e Zn) estão acima dos valores normais para solos não contaminados.

Os teores disponíveis de chumbo, cádmio e zinco determinados pelos extratores simples foram muito baixos, devido o Vertissolo ser composto por argilas do tipo 2:1, fazendo-se necessários ensaios com outros extratores para quantificar melhor os teores disponíveis destes metais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB, ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas da UFRB, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

APPEL, C.; MA, L. Q., RHUE, R. D.; REEVEN, W.; Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils. *Environmental Pollution*, v. 155, n. 01, p. 132-140, 2008.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, 73p. 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009, 2009.

LÓPEZ-MOSQUERA, M.E.; MOIRÓN, C.; CARRAL, E. Use of dairy-industry sludge as fertiliser for grasslands in northwest Spain: heavy metal level in the soil and plant. *Resource, Conservation and Recycling*, v.30, p.95-109, 2000.

NELSON, J.L., BOAWN, L.C. & VIETS Jr., F.G. A method for assessing zinc status of soils using acid-extractable zinc and "titratable alkalinity" values. *Soil Science*, 88:275-283, 1959.

OLIVEIRA, M.R.O. Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de

Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais. 2009.174f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

PAGE, A. L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. *Methods of Soil Analysis*. 2nd Edn., American Society of Agronomy, Madison, WI., USA. 1982.

RAIJ, B. Pesquisa e desenvolvimento em micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E. et al., eds. *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal 600p. 2001.

SAS Institute. *Statistical analysis system. Procedure guide for personal computer*. version 8.0. Cary, 2000.

SU CHEN; LINA SUN; LEI CHAO; QIXING ZHOU; TIEHENG SUN. Estimation of Lead Bioavailability in Smelter-Contaminated Soils by Single and Sequential Extraction Procedure. *Bull Environ Contam Toxicol*. v. 82:p. 43-47, 2008.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v.51, p.844-851, 1979.

TRANNIN, I.C.B.; MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. Crescimento e Nodulação de *Acacia mangium*, *Enterolobium contortisiliquum* e *Sesbania virgata* Em Solo Contaminado Com Metais Pesados. *Rev. Brasileira de Ciência do Solo*, vol. 25, n. 3, p 743-753, 2001.

YUSUSF, K.A. Evaluation of three-step BCR (European Community Bureau of Reference) sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in roadside soils. *Pa. J. Soil and Ind. Res.* 49: 181-188.

Tabela 1: Teores de chumbo, cádmio e zinco do solo cultivado com espécies de diferentes hábitos de crescimento avaliados por diferentes extratores simples.

Chumbo ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
	USEPA	MgCl₂	NH₄Cl	DTPA	HCl
Arbusto	3495,6 Aa	2,5 Ac	0,75 Ae	515,91 Ab	1,3 Bd
Árvore	3815,8 Aa	2,2 Ac	0,5 Ad	526,7 Ab	4,5 Ac
Herbácea	3209,8 Aa	2,2 Ac	0,4 Ad	544,5 Ab	1,6 Bc
Cádmio ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
	USEPA	MgCl₂	NH₄Cl	DTPA	HCl
Arbusto	30,1 Aa	12,7 Ab	5,9 Ac	9,5 Ab	5,1 Ac
Árvore	17,9 Ba	12,4 Aa	5,5 Ab	7,9 Ab	6,4 Ab
Herbácea	20,1 Ba	12,8 Ab	5,6 Ac	10,9 Ab	6,5 Ac
Zinco ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
	USEPA	MgCl₂	NH₄Cl	DTPA	HCl
Arbusto	3910,4 Aa	10,0 Ad	1,1 Ae	109,7b	28,9 Ac
Árvore	3786,7 Aa	8,8 Ad	0,9 ABe	112,2 Ab	36,8 Ac
Herbácea	3789,7 Aa	9,2 Ad	0,6 Be	109,9b	42,5 Ac

* Médias seguidas por letras maiúsculas iguais na coluna e letras minúsculas iguais na linha não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).