

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE AGRONOMIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**  
**CIÊNCIA DO SOLO**

**DISSERTAÇÃO**

**Avaliação do Potencial de Uso do Resíduo Lama  
Concentrada de Altos-fornos como Fonte de Zinco  
em Cultura de Arroz (*Oryza sativa* L.)**

**André Fernão Martins de Andrade**

**2006**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE AGRONOMIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA  
CIÊNCIA DO SOLO**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DO RESÍDUO  
LAMA CONCENTRADA DE ALTOS-FORNOS COMO FONTE DE  
ZINCO EM CULTURA DE ARROZ (*Oryza sativa* L.)**

**ANDRÉ FERNÃO MARTINS DE ANDRADE**

*Sob a Orientação do Professor*

**Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo.

Seropédica, RJ  
Abril de 2006

633.1889

A553a

T

Andrade, André Fernão Martins de, 1961-

Avaliação do potencial de uso do resíduo lama concentrada de altos-fornos como fonte de zinco em cultura de arroz (*Oryza sativa* L.) / André Fernão Martins de Andrade. – 2006.  
65 f. : il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia.

Bibliografia: f. 49-56.

1. Arroz – Adubos e fertilizantes – Teses. 2. Resíduos como fertilizantes - Teses. 3. Plantas – Efeito do zinco – Teses. 4. Solos – Teor de zinco – Teses. 5. Metais – Reaproveitamento – Teses. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Agronomia. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta dissertação, desde que seja citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE AGRONOMIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO**

**ANDRÉ FERNÃO MARTINS DE ANDRADE**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27/04/06.

---

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ  
(Orientador)

---

Maria da Conceição Rivoli Costa. Dra. UNITAU

---

André Pitasse da Cunha. Dr. Metalflex

## **DEDICATÓRIA**

*Aos meus pais pelo apoio e entusiasmo pela minha volta aos estudos após longos anos afastado do mundo acadêmico, dedico esse trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Companhia Siderúrgica Nacional, na pessoa de seu diretor executivo de produção, Eng. Enéas Garcia Diniz, pelo apoio dado para que eu pudesse conciliar meu trabalho nessa empresa aos estudos necessários à conclusão do presente trabalho.

Ao amigo Arantes por repassar seu entusiasmo no convencimento da importância de um curso de mestrado para os meus objetivos.

A toda equipe de professores do CPGA-CS pela dedicação e atenção para comigo, particularmente ao professor Nelson Mazur cuja ajuda na organização de dados foi fundamental à elaboração desse trabalho e, especialmente, ao meu orientador, professor Nelson Moura, que mesmo tendo de desdobrar-se entre as funções de professor e de diretor do instituto, atendeu meu pedido para ser meu orientado.

Ao colega Carlos Eduardo, do Colégio Agrícola Nilo Peçanha, em Pinheiral, pela ajuda inestimável na difícil coleta das amostras dos solos necessários ao experimento.

Aos colegas Maurel, Carol, Fabiana Santos e Fabiana Soares pelas sugestões e ajuda com materiais bibliográficos e experiência.

Ao Dr. Cleber da Embrapa CNPAF que forneceu de bom grado as sementes de arroz utilizadas no experimento.

Ao pessoal da secretaria do curso do CPGA-CS, Roberto, Luciene e Marcos.

Ao Jair do laboratório sempre pronto a realizar alguma análise de última hora.

Aos estudantes de agronomia Márcio e Vinícius que, como bolsistas, deram uma fundamental ajuda nas análises que se fizeram necessárias.

Ao grupo do laboratório de química da CSN por ajudar-me nas análises do resíduo.

A minha mulher Cláudia e aos meus filhos por compreenderem a necessária privação de um maior tempo na companhia do marido e pai.

A todos aqueles que direta ou indiretamente ajudaram-me a concluir esse trabalho.

Postumamente, a Mozart, Beethoven, Verdi e a outros mestres da Grande Música, que deram aos mais de 30 mil km rodados em busca desse título, a sensação de uns poucos metros.

## **BIOGRAFIA**

André Fernão Martins de Andrade nasceu em Volta Redonda no ano de 1961, filho de André Martins de Andrade Júnior e Leila Felipe Martins de Andrade. Formou-se em agronomia na Universidade Federal de Viçosa no ano de 1983 e especializou-se em Ciências Ambientais e em Solos e Meio Ambiente tendo se aperfeiçoado em Gerenciamento de Resíduos. Atua na área ambiental desde 1985. É, atualmente, engenheiro sênior da Companhia Siderúrgica Nacional onde trabalha desde 1989. Leciona no curso de Engenharia Ambiental na UNIFOA, em Volta Redonda. É casado com Cláudia e tem dois filhos, André e Ana Júlia.

## RESUMO

ANDRADE, André Fernão Martins de. **Avaliação do potencial de uso do resíduo lama concentrada de altos-fornos como fonte de zinco em cultura de arroz (*Oryza sativa* L.)**. 2006. 65f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2006.

Este trabalho foi realizado em casa de vegetação no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro tendo sido iniciado no mês de abril de 2005 e findado em março de 2006. O objetivo foi avaliar os efeitos da adição de um resíduo siderúrgico proveniente da concentração de zinco em lama de altos-fornos siderúrgicos, quanto ao fornecimento do elemento zinco em quantidade suficiente a um bom desenvolvimento vegetal e a não liberação de cádmio e chumbo em quantidades tais que impossibilitassem o uso desse resíduo como fertilizante comercial. Foram utilizados duas classes de solo – Latossolo Vermelho-Amarelo e seus horizontes A e B e o horizonte A de um Neossolo Flúvico, coletados no município de Pinheiral, estado do Rio de Janeiro – e o arroz (*Oryza sativa*, var. BRS Curinga) como planta indicadora. Foram feitos quatro tratamentos com quatro doses de resíduo (94; 281; 844 e 2531 kg ha<sup>-1</sup>) e uma testemunha, com três repetições em blocos inteiramente casualizados. Os solos foram analisados, antes do experimento ser implantado, para os elementos zinco, cádmio e chumbo, nas suas frações: solúvel; trocável; precipitada; matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês e, total; determinando-se também os teores de zinco, cádmio e chumbo aos 30 e 90 dias de incubação. As plantas foram coletadas aos 145 dias após a semeadura estando as panículas com grãos secos e em formação, para determinação desses metais na raiz, parte aérea e grãos. O horizonte A do Latossolo apresentou a maior biodisponibilidade dos metais ao longo do experimento. O Neossolo Flúvico apresentou maior produção de matéria seca, o maior teor acumulado de zinco e o menor de cádmio na planta. O horizonte B do Latossolo foi o de menor produção de matéria seca e o de menor teor acumulado de zinco e o maior de chumbo. Enquanto o zinco e o chumbo concentraram-se nas raízes das plantas, o cádmio o fez na parte aérea. Pelas características apresentadas nos solos estudados e pela fitotoxicidade do chumbo nas plantas desenvolvidas sobre o horizonte B do Latossolo, não é recomendável a utilização desse resíduo como fonte de zinco para a cultura do arroz.

**Palavras chave:** Metais pesados, poluição, reciclagem.

## ABSTRACT

ANDRADE, André Fernão Martins de. **Evaluation of potential usage of a concentrate blast furnace sludge as source of zinc for rice (*Oryza sativa* L.) crop.** 2006. 65f. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2006.

This study was done in a greenhouse at the Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro campus, and it was initiated on April, 2005 and completed on March, 2006. The objective was to verify the effects of an addition of a steelmaking waste from a zinc concentration process, to establish if the element zinc was delivered in sufficient quantity to a good plant development, and if zinc, cadmium and lead were not delivered in such quantities to turn impossibly the usage of this residue as a commercial fertilizer. It was used two soil classes – Red Yellow Oxisol (horizons A and B) and a Fluvisol Entisol (A horizon), sampled in Pinheiral municipality, state of Rio de Janeiro – and rice (*Oryza sativa*, var. BRS Curinga) as indicator plant. There were applied four treatments (four doses of residue - 94; 281; 844 and 2531 kg ha<sup>-1</sup>), and a testimony, with three repetitions in casualized blocks. The soils were analyzed for zinc, lead and cadmium, before the beginning of the study, and in their phases: soluble; exchangeable; precipitated; sorbed by organic matter and, total; zinc, lead and cadmium were quantified also at 30 and 90 days of incubation. The determination of these metals in the plants were made in the roots, leaves and grain after 145 days from sow. The soil from Oxisol A horizon showed the greatest bioavailability for all metals along the experiment. The Entisol showed biggest dry matter production, bigger accumulation of zinc, and smaller accumulation of cadmium in the plant. The soil from Oxisol B horizon had the smallest dry matter production and zinc accumulation, and bigger accumulation of lead. Zinc and lead accumulated in roots, and cadmium in leaves. By the characteristics shown in the three soils materials studied, and the toxicity levels of lead in the plants cultivated in the soil from B horizon of Oxisol, it is not recommended the utilization of this residue as a source of zinc to rice crop.

**Keywords:** Heavy metals, pollution, recycling.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema simplificado da operação de um alto-forno (SOARES, M., 2004).	4
<b>Figura 2</b> - Percentagem do total de zinco nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAA.	20
<b>Figura 3</b> - Percentagem do total de zinco nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAB.	21
<b>Figura 4</b> - Percentagem do total de zinco nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo RU.	22
<b>Figura 5</b> - Percentagem do total de chumbo nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAA.	24
<b>Figura 6</b> - Percentagem do total de chumbo nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAB.	25
<b>Figura 7</b> - Percentagem do total de chumbo nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo RU.	26
<b>Figura 8</b> - Percentagem do total de cádmio nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAA.	28
<b>Figura 9</b> - Percentagem do total de cádmio nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAB.	29
<b>Figura 10</b> - Percentagem do total de cádmio nas frações químicas: F2; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo RU.	30
<b>Figura 11</b> - Produção de matéria seca na parte aérea, raízes e total das plantas de arroz (BRS Curinga) cultivado em solo LVAA.	33
<b>Figura 12</b> - Produção de matéria seca na parte aérea, raízes e total das plantas de arroz (BRS Curinga) cultivado em solo LVAB.	34
<b>Figura 13</b> - Produção de matéria seca (MS) na parte aérea, raiz e total das plantas de arroz (BRS Curinga) cultivado em solo RU.	35
<b>Figura 14</b> - Fração biodisponível de zinco, aos 30 e 145 dias de incubação, em função das doses do resíduo nos solos: LVAA; LVAB e, RU.	36
<b>Figura 15</b> - Fração biodisponível de chumbo, aos 30 e 145 dias de incubação, em função das doses do resíduo nos solos: LVAA; LVAB e, RU.	37
<b>Figura 16</b> - Fração biodisponível de cádmio, aos 30 e 145 dias de incubação, em função das doses do resíduo nos solos: LVAA; LVAB e, RU.	38
<b>Figura 17</b> - Concentração de zinco na parte aérea, raiz e grãos de arroz (BRS Curinga) nos solos: LVAA; LVAB e, RU.	41
<b>Figura 18</b> - Concentração de chumbo na raiz e parte aérea de arroz (BRS Curinga), em função da dose de resíduo, nos solos: LVAA; LVAB e, RU.	43
<b>Figura 19</b> - Concentração de cádmio na raiz e parte aérea da planta de arroz (BRS Curinga) nos solos: LVAA; LVAB e, RU.	45
<b>Figura 20</b> - Acumulado de zinco, chumbo e cádmio na planta de arroz (BRS Curinga) cultivada em solos: LVAA; LVAB e, RU, em casa de vegetação.	46

## ÍNDICE DE TABELAS

<b><u>Tabela 1</u></b> - Teores totais de Fe, Zn, Pb e Cd na lama de alto-forno* e na lama concentrada de zinco**.....	6
<b><u>Tabela 2</u></b> - Níveis de zinco, chumbo e cádmio no solo, organismos e água. ....	12
<b><u>Tabela 3</u></b> - Teores totais de metais na massa bruta na Lama Concentrada de Zinco*. ....	13
<b><u>Tabela 4</u></b> - Teores de chumbo e cádmio no teste de lixiviação, e limites máximos (LM) segundo anexo F da norma NBR 10004 (ABNT, 2004) .....	13
<b><u>Tabela 5</u></b> - Características químicas das amostras dos solos utilizados. ....	14
<b><u>Tabela 6</u></b> - Teores totais de Zn, Pb, Cd e Fe nas amostras dos solos utilizados.....	14
<b><u>Tabela 7</u></b> - Caracterização física das amostras dos solos utilizados.....	14
<b><u>Tabela 8</u></b> - Concentrações totais de zinco, cádmio e chumbo nos solos LVAA, LVAB e RU em cada dose de resíduo. ....	17
<b><u>Tabela 9</u></b> - Quantidade adicionada (mg kg <sup>-1</sup> solo) e fonte dos nutrientes aplicados. ....	17
<b><u>Tabela 10</u></b> - Análise da variação de produção de matéria seca de raízes, parte aérea e total, das plantas desenvolvidas nos solos: LVAA; LVAB e, RU em função das doses de resíduo aplicadas. ....	58
<b><u>Tabela 11</u></b> - Análise de médias de concentração de zinco nas raízes, parte aérea e grãos em plantas de arroz desenvolvidas nos solos: LVAA; LVAB e, RU.....	59
<b><u>Tabela 12</u></b> - Análise de médias de concentração de chumbo nas raízes e parte aérea de plantas de arroz desenvolvidas nos solos: LVAA; LVAB e, RU. ....	60
<b><u>Tabela 13</u></b> - Análise de médias de concentração de cádmio nas raízes e parte aérea de plantas de arroz desenvolvidas nos solos: LVAA; LVAB e, RU. ....	61
<b><u>Tabela 14</u></b> - Variação das médias da massa acumulada de zinco nas raízes, parte aérea das plantas desenvolvidas nos solos: LVAA; LVAB e, RU, na testemunha e nas 4 doses avaliadas. ....	62
<b><u>Tabela 15</u></b> - Variação das médias da massa acumulada de chumbo nas raízes, parte aérea das plantas desenvolvidas nos solos: LVAA; LVAB e, RU, na testemunha e nas 4 doses avaliadas. ....	63
<b><u>Tabela 16</u></b> - Variação das médias da massa acumulada de cádmio nas raízes, parte aérea das plantas desenvolvidas nos solos: LVAA; LVAB e, RU, na testemunha e nas 4 doses avaliadas. ....	63

## SUMÁRIO

1.	<b><u>INTRODUÇÃO</u></b> .....	1
2.	<b><u>REVISÃO DE LITERATURA</u></b> .....	3
2.1.	<u>Histórico</u> .....	3
2.2.	<u>Processo Siderúrgico</u> .....	3
2.3.	<u>As Fontes de Zinco nos Fornos</u> .....	4
2.4.	<u>A Geração da Lama de Altos-fornos</u> .....	5
2.5.	<u>A Geração do Resíduo Concentrado de Zinco</u> .....	5
2.6.	<u>Definição de Resíduos</u> .....	6
2.7.	<u>Definição de Metal Pesado</u> .....	7
2.8.	<u>Zinco, Cádmio e Chumbo</u> .....	7
2.8.1.	<u>Comportamento no solo</u> .....	7
2.8.2.	<u>Fontes antropogênicas</u> .....	7
2.8.3.	<u>Biodisponibilidade</u> .....	9
2.8.4.	<u>Funções na planta e fitotoxicidade</u> .....	9
2.8.5.	<u>No ser humano</u> .....	11
2.9.	<u>Extrações Químicas</u> .....	12
3.	<b><u>MATERIAL E MÉTODOS</u></b> .....	13
3.1.	<u>Caracterização do Resíduo</u> .....	13
3.2.	<u>Caracterização dos Solos Utilizados</u> .....	13
3.3.	<u>Ensaio de Laboratório</u> .....	14
3.3.1.	<u>Instalação</u> .....	14
3.3.2.	<u>Condução</u> .....	15
3.3.3.	<u>Análises</u> .....	15
3.4.	<u>Ensaio de Casa de Vegetação</u> .....	16
3.4.1.	<u>Instalação</u> .....	16
3.4.2.	<u>Condução</u> .....	17
3.4.3.	<u>Análises</u> .....	18
3.5.	<u>Tratamento Estatístico dos Dados</u> .....	18
4.	<b><u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u></b> .....	19
4.1.	<u>Fracionamento de Zinco, Chumbo e Cádmio no Solo</u> .....	19
4.1.1.	<u>Zinco</u> .....	19
4.1.2.	<u>Chumbo</u> .....	23
4.1.3.	<u>Cádmio</u> .....	27
4.2.	<u>Matéria Seca</u> .....	30
4.3.	<u>Zinco, Chumbo e Cádmio na Planta</u> .....	39
4.3.1.	<u>Zinco</u> .....	39
4.3.2.	<u>Chumbo</u> .....	42
4.3.3.	<u>Cádmio</u> .....	43
5.	<b><u>CONCLUSÕES</u></b> .....	47
6.	<b><u>CONSIDERAÇÕES FINAIS</u></b> .....	48
7.	<b><u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b> .....	49
8.	<b><u>ANEXOS</u></b> .....	57

## 1. INTRODUÇÃO

O elevado volume de resíduos gerados na siderurgia faz com que esse tipo de indústria mantenha-se em permanente busca de destinos que objetivem uma menor agressão ambiental e um menor dispêndio de recursos. A geração anual de aço no mundo foi de 1,13 bilhão de toneladas no ano de 2005, enquanto no Brasil, foi de 31 milhões de toneladas (IBS, 2006). O índice de geração é de 700 kg de resíduo por tonelada de aço (excetuando-se as sucatas) o que perfaz cerca de 20 milhões de toneladas de resíduos por ano (IISI, 1994). Apenas 1%, no entanto, é classificado como perigoso (classe I) dentro do especificado pela norma NBR 10004 (ABNT, 2004).

Entre os destinos que são dados aos resíduos siderúrgicos estão: a reciclagem, que se dá principalmente na refusão de sucatas metálicas nos fornos de aciaria e na utilização dos pós e lamas na sinterização (um processo de aglomeração a quente que existe dentro das usinas integradas); a venda, destino do resíduo mais volumoso na siderurgia, as escórias, que são vendidas para indústrias de cimento, pavimentação e uso agrícola e, o menos interessante tanto para o meio ambiente como para a indústria, a disposição em aterros. Destarte, a reciclagem destes resíduos é uma maneira de reduzir o volume a ser disposto em solos (aterros) que além de ser custosa, cria passivos ambientais.

A aplicação de resíduos no solo com finalidades agrícolas, no entanto, requer um estudo metucioso de modo a atender não só a legislação ambiental vigente, evitando, dessa forma, a poluição de áreas produtivas, como também a regulamentação que limita a concentração de poluentes nos alimentos, pois um dos grandes problemas para o uso agrícola de resíduos é a presença de metais pesados que, conforme a concentração, pode ser fitotóxica ou entrar na cadeia trófica, causando problemas à saúde do homem e outros animais.

O resíduo proposto para o estudo é originado do processamento de outro resíduo gerado na área de redução (remoção de oxigênio do minério de ferro) da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), e apresenta elevado teor de zinco (acima de 0,6%), o que impossibilita sua reciclagem, sem tratamento prévio, na própria indústria pelo acúmulo de zinco no topo dos altos-fornos, causando problemas operacionais.

No entanto, o teor de zinco presente nesse resíduo originou a proposta de se concentrar esse elemento por meio de um processo industrial que pudesse reduzir seu teor na lama a ser reciclada internamente, concentrando-o em outra lama, cujo provável destino seria a disposição em aterro. Após testes iniciais em planta piloto, que gerou teores de até 14% de zinco, valor que permitiria até mesmo a recuperação industrial deste metal.

Surgiu, então, a proposta de utilizá-lo como fonte de zinco (micronutriente) para as plantas, uso que, além da crescente demanda pelo mercado (FAVARIN & MARINI, 2000), permitiria um destino mais adequado ao resíduo.

Entretanto, nos testes industriais, este teor foi reduzido para cerca de 3% de zinco, tendo sido também observado teores de outros metais pesados que, normalmente, são encontrados no processo siderúrgico, entre eles o chumbo e o cádmio cujos valores corresponderam a 1,6 e a 0,05%, respectivamente.

Muitas indústrias têm produzido resíduos ricos em zinco passíveis de serem utilizados como fertilizante na agricultura, havendo, porém, a necessidade de se intensificar uma pesquisa integrada de aproveitamento dos resíduos industriais e urbanos, como uma maneira viável de minimizar os impactos causados ao meio ambiente por esses materiais (SANTOS et al., 2000), que podem adicionar ao solo outros metais pesados potencialmente tóxicos como o chumbo e o cádmio (BIERMAN et al., 1995 citados por SANTOS et al. 2000).

O objetivo desse trabalho foi avaliar se este resíduo, “Concentrado de Lama dos Altos-fornos da CSN”, apresenta o elemento zinco disponível para o suprimento da cultura de arroz em Latossolo Vermelho-Amarelo e Neossolo Flúvico sem contaminá-los, e nem ao vegetal cultivado e aos seus grãos, com cádmio e chumbo em níveis superiores ao estabelecido para normas legais para contaminação dos solos e os níveis estabelecidos como críticos para alimentos.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Histórico

Em se tratando de “desenvolvimento sustentável”, termo de diversas definições entre as quais a da *possível e desejável conciliação entre o desenvolvimento, a preservação do meio ambiente e a melhoria da qualidade de vida* (MILARÉ, 2000), é observado, desde meados da década de 1980, o crescente interesse das indústrias em reaproveitar seus resíduos, haja vista a economia de recursos naturais, a redução ou mesmo eliminação da disposição em aterros industriais com conseqüente melhoria da imagem institucional da empresa que empreende tais ações. As mudanças relativas à conscientização, à atitude da população e à compreensão do problema dos resíduos, levaram à introdução de uma legislação específica em quase todos os países que visavam à diminuição dos resíduos e incentivando (por vezes obrigando) a maiores índices de reciclagem ficando o aterro como última opção (IISI, 1994).

As empresas têm basicamente três destinos a darem a seus resíduos e que são mostrados a seguir em ordem decrescente do que seria o mais adequado em termos de redução de energia e, portanto, de custos (SEBASTIÃO, 2000). Assim, em um sistema denominado 3 Rs, tem-se:

**1. Reduzir** – É a diminuição do volume, peso ou periculosidade do resíduo, o que demanda a troca de processos ou de matérias-primas;

**2. Reusar** – É o termo utilizado para o aproveitamento do resíduo dentro do mesmo processo industrial onde foi gerado e;

**3. Reciclar** – É o termo utilizado para diversas ações que visem eliminar a destinação deste resíduo para aterros, incineradores ou outro processo que demande custo para seu tratamento.

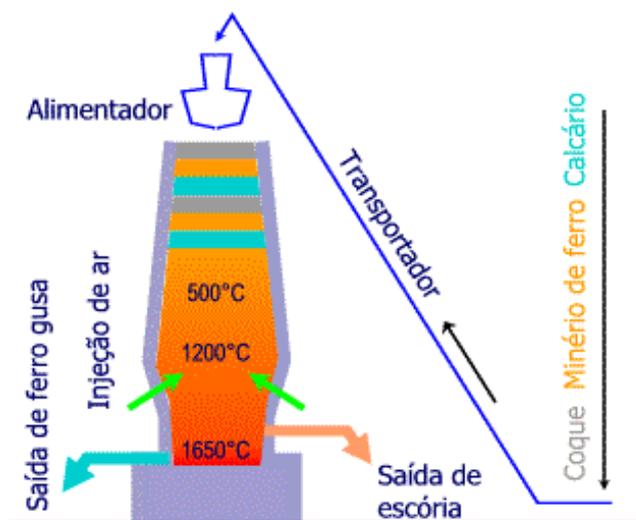
### 2.2. Processo Siderúrgico

O ferro é o metal mais utilizado pelo homem. A abundância dos minerais, o custo relativamente baixo de produção e as múltiplas propriedades físico-químicas que podem ser obtidas com adição de outros elementos de liga são fatores que dão ao metal uma extensa variedade de aplicações.

O processo siderúrgico é, de maneira simplificada, a redução de óxidos de ferro por altos-fornos, e é considerado um dos processos mais antigos para realizar esta redução. O alto-forno é um reator no qual a carga sólida (óxidos e carbono) desce enquanto um gás redutor (monóxido de carbono, formado pelo ar quente após reação com o coque, que é o carvão mineral destilado), sobe em contra corrente (ARAÚJO, 1997).

À metalurgia do aço dá-se o nome de siderurgia cuja produção se inicia a partir do minério de ferro reduzido pela remoção de oxigênio, promovida pelo gás monóxido de carbono. O equipamento usado é um forno de formato cilíndrico vertical e de grande altura, por isso chamado de alto-forno.

Na Figura 1 é apresentado um esquema simplificado da operação de um alto forno.



**Figura 1** - Esquema simplificado da operação de um alto-forno (SOARES, M., 2004).

São, basicamente, três os ingredientes que alimentam um alto-forno: o minério de ferro, isto é, a substância que contém o óxido; o calcário (rocha à base de carbonato de cálcio) para remover impurezas do minério, e o coque, que é o agente combustível e redutor. O topo do forno é fechado de modo a permitir o recolhimento do gás, constituído de aproximadamente 50% de nitrogênio, 22% de monóxido de carbono, o mesmo percentual de dióxido de carbono e apenas 2% de hidrogênio. Ainda que pobre em relação ao gás natural e de coqueria, esse gás é limpo para que possa ser reaproveitado (MEDEIROS, 1988) e para que a sua emissão não seja poluente.

A remoção do material particulado dos gases de alto-forno é feita por via seca, gerando os pós de alto-forno e por via úmida, que gera a lama de alto-forno, matéria-prima para o processo de separação em lamas ricas em ferro, carbono e zinco, sendo essa última o objeto desse estudo (ver itens 2.4 e 2.5).

### 2.3. As Fontes de Zinco nos Fornos

O grande problema da presença de zinco nos altos-fornos é que uma parte do mesmo sublima nas altas temperaturas dos fornos, solidificando-se no topo destes (cascão). Com o tempo, o acúmulo de zinco faz com que essa crosta se desprenda do topo, o que causa grandes estragos nas paredes refratárias do forno e, conseqüente perda de produção (ARAÚJO, 1997).

O zinco, presente nesta lama dos altos-fornos, tem diversas origens sendo o uso de sucata zincada na aciaria e a posterior reciclagem de seus resíduos (pós e lamas), via sinterização, o mais importante contribuinte, pois somente a lama da aciaria contém cerca de  $2 \times 10^4$  mg Zn.kg<sup>-1</sup> lama. A hipótese de não utilização desta sucata na aciaria, no entanto, é inviável dada às necessidades operacionais e a produção em expansão (comunicação pessoal<sup>1</sup>).

Além das fontes mencionadas, o zinco também está presente no próprio minério de ferro e em outros resíduos dos altos-fornos que retornam a estes pela já mencionada via da sinterização.

1. Enéas Garcia Diniz, diretor da CSN em abril de 2004.

## **2.4. A Geração da Lama de Altos-fornos**

A limpeza do gás é um processo que reduz a concentração de particulados em um fator de mais de mil vezes e visa à utilização pela própria usina dos gases gerados, sendo que, para tal, é utilizado a combinação de dois sistemas: um via seca (coletores inerciais) que geram pós, e outro via úmida (lavador tipo Venturi) que gera lama, promovendo uma maior eficiência na limpeza. Nos primeiros, as partículas têm maior diâmetro e são diretamente coletadas por princípio gravitacional; no segundo as partículas menores, arrastadas pelo fluxo úmido, formam um efluente que, após o tratamento de decantação e desidratação, as separam da solução (30 a 50% das partículas são removidas dessa forma). Esse gás, já limpo, contém 22-25% de monóxido de carbono que dá a esse gás um poder calorífico de 750 a 900 kcal (Nm<sup>3</sup>)<sup>-1</sup>, suficiente apenas para sua utilização dentro do próprio processo de produção de gusa ou em mistura com outros gases mais calóricos (ARAÚJO, 1997).

A composição química das partículas também varia com o tamanho, sendo as partículas maiores mais ricas em ferro e em carbono, e as menores, quase exclusivamente, compostas de substâncias alcalinas (ARAÚJO, 1997).

## **2.5. A Geração do Resíduo Concentrado de Zinco**

O processo recém implantado na CSN concentra o zinco na sua forma oxidada a partir das lamas geradas nos altos-fornos.

De maneira simplificada, a geração da lama concentrada de zinco inicia-se com o encaminhamento da lama de alto-forno para uma câmara rotativa chamada célula de atrição (rotação de 1.350 rpm), onde esta é desagregada. A lama segue por uma seqüência de espirais que promove a separação das partículas por diferença de densidade.

O material mais denso, separado nas espirais, segue para um ciclone onde ocorre a separação por tamanho de partícula, sendo que a de óxido de ferro (maior e mais denso), decanta-se num silo e segue para um secador (forno rotativo); o resultado é o resíduo chamado de “concentrado de ferro”.

O material de menor densidade segue caminho semelhante ao do que contém ferro, passando pelas mesmas espirais e por ciclones que as separam basicamente em 2 outros resíduos: um mais leve (coque) e o outro mais fino (óxidos de zinco e chumbo). Ambos são desumidificados por filtros-prensa, obtendo-se os resíduos na forma de lamas (comunicação pessoal<sup>2</sup>).

Tanto a lama rica em óxidos de ferro quanto a rica em carbono são resíduos recicláveis tendo aplicações interna na empresa; a que concentra zinco ainda não possui um destino definido, razão pela qual foi escolhida para o presente estudo.

Na Tabela 1 pode ser visualizada a concentração de óxido de zinco no resíduo original (lama de alto-forno) e no resíduo em estudo (após concentração).

---

2. Mauro Yamamoto, diretor da empresa Domus K&K, responsável pela planta-piloto em agosto de 2004

**Tabela 1** - Teores totais de Fe, Zn, Pb e Cd na lama de alto-forno\* e na lama concentrada de zinco\*\*.

Material	Geração (Mg mês <sup>-1</sup> )	%			
		Fe	Zn	Pb	Cd
*Lama AF	18.000	57	0,8	0,15	0,003
**Conc. Zn	600	14	3,1	1,50	0,050

## 2.6. Definição de Resíduos

Muitas são as definições sobre o que é resíduo. Assim temos Houaiss (2001) que define como sendo aquilo que resta; produto parcial; cinzas (de um objeto calcinado); qualquer substância que sobra de uma operação industrial e que pode ainda ser aproveitada industrialmente.

Na norma brasileira (NBR 10004, 2004), os resíduos sólidos são definidos como:

*“Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.”*

Na citada norma brasileira, os resíduos são classificados em:

- a) resíduos classe I - Perigosos;
- b) resíduos classe II – Não perigosos;
  - resíduos classe II A – Não inertes.
  - resíduos classe II B – Inertes.

Classifica-se como perigoso um resíduo que apresentar, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas os seguintes riscos:

- a) risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices;
- b) riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

Além do mencionado acima e o contidos nos anexos A e B da NBR 10004 (ABNT, 2004), cinco características tornam um resíduo perigoso: inflamabilidade; corrosividade; reatividade; toxicidade e patogenicidade.

Os resíduos classificados como Não perigosos inertes (Classe II B), quando submetidos a contato com água destilada, não apresentam seus constituintes solubilizados em padrões superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Os Não perigosos Não inertes (Classe IIA) são aqueles que não se enquadram nas classes I ou IIB, podendo ser combustíveis, biodegradáveis ou solúveis em água.

## 2.7. Definição de Metal Pesado

O termo “metal pesado” é um termo não bem definido na literatura e que é, normalmente, utilizado para se referir a elementos químicos com densidade acima de  $6 \text{ g (cm}^3\text{)}^{-1}$  (ALLOWAY, 1990).

Tan (1994), menciona que na literatura este termo refere-se a diversos elementos - mesmo elementos não metálicos, como o selênio -, sendo alguns deles requeridos em quantidades mínimas para os seres vivos (manganês, zinco, ferro e cobre), enquanto outros apresentam risco à saúde humana. Dada essa abrangência de elementos não é precisa a associação deste termo à toxidez e poluição.

Metais-traço é um outro termo que se verifica na literatura (OLIVEIRA, 1998).

## 2.8. Zinco, Cádmio e Chumbo

### 2.8.1. Comportamento no solo

Para uma melhor compreensão da dinâmica dos metais pesados nos solos, torna-se importante o conhecimento das formas (frações) químicas presentes nestes solos, as interações com seus constituintes, sua mobilização e sua estabilidade frente a ações químicas como: variações de pH; oxidação/adsorção e, ação microbiana (SHEPPARD & THIBAUT, 1992).

Oliveira (1998), cita que os metais pesados estão presentes no solo sob diversas formas (ou espécies) geoquímicas:

- solúveis - como íons livres ou complexos solúveis;
- trocáveis - que são retidas predominantemente por forças eletrostáticas aos colóides do solo;
- precipitados – ocorrem normalmente na forma de carbonatos e hidróxidos;
- adsorvidos especificamente – em que os íons são retidos mais fortemente, por ligações covalentes, liberando-os de maneira mais lenta do que na fase trocável;
- retidos em material orgânico insolúvel - íons na forma de complexos e quelatos, além daqueles imobilizados em células;
- ocluso em óxidos - controlada pelo pH e nível de cristalização dos óxidos envolvidos, os íons, inicialmente adsorvidos, passam a esta forma à medida que se desenvolve a cristalização.

### 2.8.2. Fontes antropogênicas

A presença de metais pesados nos solos está correlacionada não só à origem mineralógica destes solos (rocha matriz) mas também às atividades antropogênicas, responsáveis, ainda, pelo aumento da concentração destes elementos nos solos (MERMUT et al., 1996). Essas atividades são mencionadas por Latimer et al. (1996) que as relacionam com a proximidade de fontes como as indústrias. As atividades ligadas à agricultura são mencionadas por Marchiol et al. (1996). Amaral Sobrinho et al. (1992) mencionam o crescente aumento de concentração de metais pesados por adição de fertilizantes, cuja utilização, de acordo com Silva (1993), aumentou a absorção de metais pesados pelas plantas. Diehl et al. (2003), ressaltam que solos com alto teor de zinco disponível devem receber adições desse elemento bem controlada para evitar acumulação em níveis tóxicos. Alloway (1990), situa a faixa comum nos solos entre 10 e  $300 \text{ mg Zn kg}^{-1}$  solo, sendo o valor médio de  $50 \text{ mg Zn kg}^{-1}$  solo.

Os corretivos aplicados ao solo, no entanto, têm a capacidade de reduzir a disponibilidade destes metais às plantas pela elevação do pH do meio e a conseqüente precipitação na forma de óxidos diversos (SOARES, 1994; MATOS, 1994; IBEKWE et al., 1995; DAVIS et al., 1996; YIN et al., 1996; GOMES, 1996; CHLOPECKA et al., 1996; SIMÃO, 1999). Barbosa Filho et al. (1992), verificaram diminuição da absorção de zinco pelo arroz após calagem. Neto et al. (2001) e Gonçalves et al. (2003) mencionam que a disponibilidade de zinco reduz cerca de 100 vezes pela elevação de cada unidade de pH.

Segundo Faquin (2001), admite-se que nos solos brasileiros, devido a grande freqüência de deficiência de zinco em muitas culturas, as reservas (ou a disponibilidade) do nutriente sejam pequenas. Barbosa Filho et al. (1990), citam que o zinco é o micronutriente cuja deficiência mais tem limitado a produção de arroz de sequeiro no Brasil e que a aplicação de pequenas quantidades (3-5 kg ha<sup>-1</sup>) tem sido suficientes para a correção desse elemento no solo causando um efeito residual por mais de 4 anos.

Simonete et al. (2004), informam que no Brasil, o uso crescente de calcários e adubos fosfatados contribui para a insolubilização de micronutrientes e está limitando a produção agrícola pela deficiência de micronutrientes em função também da baixa fertilidade de alguns solos e da exportação das colheitas.

No Brasil, a adição de zinco ao solo nas grandes culturas fica, segundo Lopes (1998), entre 1 e 10 kg ha<sup>-1</sup>. Fernandes et al. (1999), verificaram na Região Norte, maiores produções em milho quando adicionado sulfato de zinco em solos que haviam recebido calagens e Duboc et al. (2003) encontraram respostas máximas em produção de mudas de seringueira (*Hevea brasiliensis*) com a adição de 55 kg ha<sup>-1</sup> de sulfato de zinco.

Fageria (2000), traçando uma curva de produtividade, determinou a concentração adequada de zinco no solo (produção máxima) para o arroz como sendo de 5 mg kg<sup>-1</sup> solo. Esse autor detectou, ainda, o nível tóxico (início da queda de produção) como sendo de 61 mg kg<sup>-1</sup> solo (extrator Melich 1) e 35 mg kg<sup>-1</sup> solo (extrator DTPA), e a concentração crítica (abaixo da qual observa-se sintomas de deficiência), como sendo próxima a 3 mg kg<sup>-1</sup> solo.

Por outro lado, Silva et al. (2004), mostraram que feijão (*Phaseolus vulgaris*) aumenta sua eficiência na utilização de zinco, aumentando sua produção de matéria seca da parte aérea, quando a cultura recebia calagem.

Faquin (2001), menciona que a concentração de chumbo no solo varia muito, entre 2 e 200 mg kg<sup>-1</sup> solo, sendo pouco móvel no solo na sua forma iônica.

Relatório da OMS (1998), informa que por ter uma baixa fitotoxicidade, o chumbo, por vezes, está presente em áreas que permanecem insuspeitas de contaminação.

Os órgãos ambientais, por outro lado, têm dado crescente atenção à contaminação de solos por metais pesados, já que esses elementos têm apresentado relativa acumulação em solos e sedimentos, podendo alcançar a cadeia trófica com possibilidade de produzir graves conseqüências aos ecossistemas e, em especial, à saúde humana (RONQUETI et al., 2004; TAN, 1994).

Faquin (2001), cita que o cádmio raramente ocorre no solo, em condições normais, em concentrações que promovam a toxidez às plantas e que a maior fonte de contaminação desse elemento se dá quando da aplicação de lodo de esgoto e resíduos industriais. Malavolta (1976) menciona redução na produção de arroz em solo com teor de óxido de cádmio acima de 0,1%. Esse autor cita trabalho de John et al. (1972), que encontraram 0,9 mg kg<sup>-1</sup> de solo como valor médio de cádmio.

De qualquer forma, ainda não foi elaborado um sistema contendo padrões de referência destes elementos no solo. Diferentes metodologias têm sido utilizadas para estabelecer os valores de referência de metais pesados em solos, sendo as mais comuns: o uso de valores considerados como normais citados na literatura; o estabelecimento de faixas de referência obtidas a partir de amostras controle tomadas em áreas sem atividade antrópica, o

mais longe possível de fontes de poluição (CASARINI, 2000; CROCK et al., 1992 citados por FADIGAS et al., 2002) e pela separação entre valores normais e anômalos obtidos de uma coleção de dados que inclui solos contaminados e não contaminados (TOBIAS et al., 1997; WANG, 1994, citados por FADIGAS et al., 2002).

### 2.8.3. Biodisponibilidade

A fração biodisponível corresponde ao somatório das frações solúvel, trocável e/ou facilmente adsorvida (SOON & BATES, 1982), já que os metais nestas frações movimentam-se entre si quando da variação das condições físico-químicas do solo como: concentração de cátions; pH e, Eh. A proporção das frações solúvel e trocável em relação ao total é um indicador da mobilidade do metal (RAMALHO, 1996), e, por conseguinte, da sua biodisponibilidade.

Na rizosfera, os compostos orgânicos (ácidos e/ou agentes complexantes) produzidos por plantas e microrganismos alteram a forma com que os metais se ligam ao solo, tornando-os mais ou menos biodisponíveis (ALLOWAY, 1995).

Oliveira (1998), menciona que a biodisponibilidade da maioria dos metais no solo decresce com o aumento do pH.

### 2.8.4. Funções na planta e fitotoxicidade

Dentre os metais nesse estudo, apenas o zinco possui importância no desenvolvimento da planta, sendo o chumbo e o cádmio, elementos sem função biológica essencial e que, mesmo em baixas concentrações, tornam-se fitotóxicos. (MALAVOLTA, 1976).

A absorção pelas plantas dos metais pesados em estudo, segue a seguinte escala de mobilidade, conforme proposto por Alloway (1995): Cd > Zn > Pb.

#### a) Zinco

Muito facilmente adsorvido no solo, o zinco encontra-se na solução deste em valores muito baixos sendo os problemas decorrentes de seu excesso mais ligados à carência induzida de ferro (MALAVOLTA, 1976). A função básica do zinco nas plantas relaciona-se com a síntese de enzimas como anidrase carbônica e desidrogenases, que são substâncias que atuam no crescimento. É essencial para a ativação de certas reações metabólicas, associadas à produção de clorofila e na formação de carboidratos (LOPES, 1998). Normalmente, os sintomas de deficiência do zinco ocorrem nas partes em crescimento, retardando o desenvolvimento vegetativo, pois os internódios ficam curtos e as folhas pequenas, cloróticas, coriáceas, quebradiças e ásperas ao tato (PEREIRA et al., 2000). Lopes (1998), ainda cita que estes sintomas aparecem logo no início do ciclo vegetativo.

Entretanto, o zinco também pode ser tóxico, interferindo em funções vitais por competir com outros íons em importantes ligações biológicas (SANTOS et al., 2004). Accioly et al. (2004) citam Chaney & Ryan, (1993) quando mencionam o teor de 500 mg kg<sup>-1</sup>, considerado fitotóxico nos solos.

Em relação a metais pesados, Amaral Sobrinho et al. (1994); Onken & Hossner (1995) e Berton et al. (1997), verificaram que uma maior adição de produtos ou resíduos contendo estes elementos aumentavam sua absorção pelas plantas.

Nas plantas, observou-se nas raízes uma maior concentração de zinco (LIN et al., 1996) e que altas doses deste metal reduziram a concentração de Fe e Ca na matéria seca de *Eucalyptus*, reduzindo seu desenvolvimento (SOARES et al., 2001). Paiva et al. (1999) encontraram deficiência de ferro induzida em ipê (*Tabebuia impetiginosa*) em solução nutritiva com zinco.

As plantas variam bastante na sua capacidade de absorver o zinco, mesmo entre variedades da mesma espécie e a tolerância ao seu excesso está relacionada com a ligação deste elemento à parede celular, o que o tornaria inócuo (MALAVOLTA, 1976).

Sobre nodulação e fixação de nitrogênio em leguminosas, não se verificou efeitos negativos dos metais pesados sobre as mesmas, desde que o pH se mantivesse acima de 6,0 (IBEKWE et al., 1995). Filho (1999), verificou que a contaminação do solo atrasou a colonização e a formação de arbúsculos em micorrizas e Simão (1999), verificou o mesmo em relação à *Rhizobium* e micorrizas, mostrando, ainda, que os efeitos do pH foram determinantes para uma maior ou menor infecção por estes microrganismos. Moreira e Siqueira (2002), citam a importância dos microrganismos sobre o zinco, que se dá de forma indireta pelos seus efeitos no pH do solo, pela produção de ácidos orgânicos e mineralização da matéria orgânica.

Quanto às características do solo, Soares (1994), demonstrou que em solos com minerais do tipo 1:1 não havia redução do movimento de metais pesados em função do baixo pH natural destes solos. Amaral Sobrinho (1993) e Amaral Sobrinho et al. (1994), no entanto, mostraram que maiores teores de argila aumentaram o teor de zinco residual. Chlopecka et al. (1996), não encontraram correspondência entre tipo de solo, textura, teor de matéria orgânica e CTC e as formas de metais pesados presentes no solo. O sistema de preparo do solo também afeta o acúmulo e as formas dos metais pesados presentes (SANTOS, 2001; COSTA, 2002). Araújo et al. (1999) verificaram maior adsorção de chumbo e cobre em relação a zinco e cádmio, e Fontes et al. (2000) citados por Burak e Fontes (2000) verificaram o mesmo em relação ao zinco.

## b) Chumbo

Apesar de não essencial, o chumbo é comumente encontrado nos vegetais. Malavolta (1976), citando Stewart & Hamm (1972), informa que níveis entre 30 e 100 mg kg<sup>-1</sup> na solução nutritiva podem ser tóxicos às culturas.

Sharma & Dubey (2005) informam que o chumbo em concentrações tóxicas causa desbalanceamento de minerais como K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu, Fe dentro dos tecidos por bloquear fisicamente o acesso desses íons para os sítios de absorção das raízes.

Faquin (1994), cita valores próximos a 20 mg Pb kg<sup>-1</sup> na matéria seca como sendo tóxico, o que pode causar diminuição do crescimento. No entanto, esse efeito não tem sido observado no campo e sim em estudos com solução nutritiva.

Alloway (1995), menciona que o chumbo, apesar de sua baixa solubilidade e mobilidade, e, portanto, biodisponibilidade, em alguns ambientes pode se tornar um risco potencial à saúde e que em alguns locais determinou-se valores superiores a 90% do chumbo encontrado em folhas terem origem por absorção foliar.

## c) Cádmio

Malavolta (1976) citando Page (1972), informa que raramente ocorrem condições em que os teores de cádmio causem fitotoxicidade em plantas, sendo que essas variam muito na sua sensibilidade e na bioacumulação desse elemento. Faquin (2001) cita que os teores críticos de cádmio que causam toxicidade nas plantas, por chegar a ser 10 vezes maior do que a dos animais, faz com que a ocorrência de ingestão de plantas contaminadas possa ocorrer com maior frequência do que com outros metais. Ramalho (1996), verificou que a toxicidade do cádmio depende da CTC do solo.

Malavolta (1980), apud Faquin (2001), menciona que teores de 0,5 a 1 mg Cd kg<sup>-1</sup> vegetal, são normais nas plantas.

Tan (1994) menciona que, apesar de não ser requerido como um nutriente, pode substituir o zinco na absorção pelas plantas.

### 2.8.5. No ser humano

#### a) Zinco

A menor ingestão média populacional suficiente para atingir a necessidade normativa de uma população sadia é, conforme Mafra e Cozzolino (2004), de 8 mg dia<sup>-1</sup> para mulheres e 11 mg dia<sup>-1</sup> para homens. A OMS (1998) informa ser o limiar médio para efeitos tóxicos de 45 mg dia<sup>-1</sup> (Tabela 2), devendo-se levar em consideração a natural variação entre sexo, alimentação e etapa de desenvolvimento fisiológico do indivíduo.

O conteúdo total de zinco no organismo humano varia de 1,5 a 2,5 g, estando presente em todos os órgãos. A primeira manifestação clinicamente identificada da deficiência de zinco foi a acrodermatite enteropática, uma desordem congênita que surge na infância e é caracterizada por: alopecia; diarreia; lesões de pele e imunodeficiência celular.

Já a exposição por longo prazo para alta ingestão de zinco promove uma indução involuntária de deficiência de cobre, causando anemia (PATTERSON et al., 1985 e PORTER et al., 1977 citados em OMS, 1998) e mudanças na resposta imunológica conforme verificaram Hooper (1980) e Chandra (1984) também citados na OMS (1998).

Portaria do Ministério da Saúde (1990) define como o máximo permitido em água potável o valor de 5,0 mg zinco L<sup>-1</sup>. A pertinência de se mencionar água potável vem principalmente da preocupação da contaminação de águas superficiais por erosão, como demonstrou Soares (2001), já que por lixiviação e conseqüente contaminação de águas subterrâneas, como demonstrou Kabata-Pendís (1984), necessitaria de condições de solo como pH 4,0 para que houvesse lixiviação de 7 mg Zn kg<sup>-1</sup> de solo em solos com 50 mg Zn kg<sup>-1</sup>. O cádmio e, principalmente, o chumbo além de serem adsorvidos com maior facilidade que o zinco, estão menos sujeitos à lixiviação e presentes na listagem de elementos a serem verificados no teste de lixiviação na NBR 10004 (ABNT, 2004).

#### b) Chumbo

A ingestão da dieta média para adultos é muito variável sendo relatados valores entre 20 e 282 µg dia<sup>-1</sup>, sendo que os cereais e as bebidas são responsáveis, tipicamente, por 35% desse total. Os efeitos tóxicos desse metal causam uma variedade de defeitos bioquímicos que envolvem vários órgãos sendo, particularmente, importante no caso de encefalopatia em crianças. Tyroler (1988) mencionado no já citado documento da OMS (1998), associa aumento da pressão sistólica, principalmente para homens entre 40 e 59 anos, a uma carga corpórea elevada de chumbo.

#### c) Cádmio

Trabalho de Thun et al. (1989), citado pela OMS (1998) mostra que o cádmio está presente na maioria dos órgãos e apresenta concentrações mais altas nos rins. Esse acúmulo toma forma de disfunção tubular renal quando a concentração de cádmio aproxima-se de 200 mg kg<sup>-1</sup>. A ingestão diária de 0,14 a 0,26 mg Cd dia<sup>-1</sup> por mais de 50 anos, produziu disfunção renal.

Faquin (2001) menciona que ocorrem efeitos tóxicos em humanos com a ingestão de plantas com teor superior a 3 mg kg<sup>-1</sup> de vegetal. Lesões esqueléticas e pulmonares são mencionadas no relatório da OMS (1998), que também cita concentrações na maioria dos alimentos inferiores a 0,15 mg kg<sup>-1</sup> e o estabelecimento, em 1993, do valor diretriz superior para o cádmio na água potável como sendo de 3 µg L<sup>-1</sup>.

Tan (1994) menciona que a ingestão crônica desse elemento pode causar danos aos rins e testículos.

Na Tabela 2 encontra-se um resumo dos dados mencionados nesta Revisão em relação ao zinco, chumbo e cádmio.

**Tabela 2** - Níveis de zinco, chumbo e cádmio no solo, organismos e água.

Metais	NC <sup>1</sup>	NN <sup>2</sup> solo	NT <sup>3</sup>	NC <sup>1</sup>	NN <sup>2</sup>	NT <sup>3</sup>	NT <sup>4</sup>	Água
	solo		solo	planta	planta	planta	homem	potável <sup>5</sup>
mg kg <sup>-1</sup> peso seco								mg L <sup>-1</sup>
Zinco	5*	10-300 <sup>a</sup>	61*	20 <sup>b</sup>	20-120 <sup>b</sup>	673*	45 <sup>d</sup>	-
Chumbo	-	2-200 <sup>b</sup>	100-400 <sup>b</sup>	-	0,3-56 <sup>b</sup>	10-20 <sup>b</sup>	1,5 <sup>d</sup>	0,01
Cádmio	-	0,1-4,7 <sup>c</sup>	3-8 <sup>b</sup>	-	0,5-1,0 <sup>b</sup>	5-10 <sup>b</sup>	0,5-1,0 <sup>d</sup>	0,005

1 nível crítico, abaixo do qual há redução na produção

2 nível normal, encontrado em estudos de solo

3 nível tóxico, acima do qual há redução na produção

4 máxima ingestão diária (homem – 70 kg)

5 máximo admitido pelo Ministério da Saúde (2004)

\* para arroz (FAGERIA, 2000)

a Alloway (1995)

b Faquin (2001)

c Malavolta (1976)

d OMS (1998)

## 2.9. Extrações Químicas

As técnicas de extração química das frações presentes no solo variam conforme o número de frações extraídas (de 5 a 7), bem como a ordem e os tipo de reagentes usados. Em geral, o fracionamento inicia-se com o reagente mais fraco findando com o mais forte. (KABALA E SINGH, 2001).

Vários reagentes têm sido usados para a extração de formas biodisponíveis de metais pesados quando da utilização de procedimentos de extrações simples, conforme He and Singh (1995); Karczewska et al. (1998); Christensen and Huang (1999) e Narwal et al.(1999), citados por Kabala & Singh (2001).

Vale dizer que ABREU et al. (1995), no entanto, levantaram dúvidas quanto à validade destas detecções para alguns metais pesados.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Caracterização do Resíduo

O resíduo foi analisado como tal dentro da legislação ambiental vigente, mas com vistas à sua utilização como fonte de zinco, objeto dessa dissertação. As análises foram feitas em laboratório credenciado pelo órgão ambiental do estado do Rio de Janeiro e os valores das concentrações totais de metais presentes da massa bruta apresentados na Tabela 3.

O resíduo, de pH 7,5, também foi submetido ao teste de lixiviação conforme a norma NBR 10005 (ABNT, 2004) sendo que as concentrações dos extratos obtidos foram comparadas a tabelas constantes no anexo F da NBR 10004, que forneceu dados para que a classificação do resíduo pudesse ser feita pelo órgão ambiental. Por ter sido classificado como resíduo perigoso (Classe I) em função dos teores de chumbo e cádmio (Tabela 4), não havia necessidade de teste de solubilização. Foi realizado, no entanto, um teste isolado para determinação da solubilidade do zinco, em solução de KCl a 1N e pH 7,0, encontrando um valor de 2,79 mg L<sup>-1</sup>.

A metodologia aplicada na determinação da concentração total dos metais nos extratos após a digestão da amostra por microondas foi a de Espectrometria de plasma acoplado indutivamente.

**Tabela 3** - Teores totais de metais na massa bruta na Lama Concentrada de Zinco\*.

Metais	Resíduo (mg kg <sup>-1</sup> )
Zn	31060
Pb	15960
Cd	500
Fe	147200
Mn	6150
Cu	50
Cr	<10
Al	14380

\* Não há limites máximos na norma para os elementos citados.

**Tabela 4** - Teores de chumbo e cádmio no teste de lixiviação, e limites máximos (LM) segundo anexo F da norma NBR 10004 (ABNT, 2004)

Metais	LM	Lama Concentrada
	mg L <sup>-1</sup>	
Chumbo	1,0	12,80
Cádmio	0,5	0,744

#### 3.2. Caracterização dos Solos Utilizados

As duas classes de solo utilizadas foram coletadas no município de Pinheiral e classificadas como Latossolo Vermelho Amarelo e Neossolo Flúvico. Do primeiro foram coletadas amostras dos horizontes A (LVAA) e B (LVAB) e do segundo (RU), os primeiros 20 cm.

A utilização dos horizontes mencionados deve-se ao interesse de avaliarem-se diferentes características dos solos face à dinâmica dos metais estudados. O horizonte A do Latossolo utilizado possui classe de textura argilosa e maior teor de carbono orgânico. O horizonte B deste Latossolo possui um teor de argila ainda mais elevado, porém com baixo teor de matéria orgânica, além de um menor valor de pH. Os primeiros 20 cm do Neossolo Flúvico, correspondendo ao horizonte superficial, apresentam classe de textura arenosa e teor de carbono orgânico inferior a 1%.

As características físicas e químicas das amostras de terra dos solos utilizados, determinadas conforme EMBRAPA (1997), são apresentadas nas Tabelas 5, 6 e 7.

**Tabela 5** - Características químicas das amostras dos solos utilizados.

Ordem	Solo											
	Prof.	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	(H + Al)	Al <sup>3+</sup>	S	T	V	P	K	C
	cm		cmol <sub>c</sub> (dm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>						%	-mg kg <sup>-1</sup> -		g kg <sup>-1</sup>
LVAa	0-20	5,6	1,2	1,3	7,1	1,2	2,6	9,7	26	5	56	22,5
LVAab	30-50	4,9	0,6	0,1	5,6	1,9	0,7	7,3	10	1	11	7,6
RU	0-20	5,5	3,2	2,4	3,3	0,0	6,0	9,3	74	52	136	8,9

pH em água (1:2,5); Ca e Mg, H+Al - extraídos em KCl 1N; Al - extraído em acetato de cálcio 1N a pH 7,0, P - extraído com solução Carolina do Norte, K - extraído com dicromato de potássio 1N; C - Walkley - Black

**Tabela 6** - Teores totais de Zn, Pb, Cd e Fe nas amostras dos solos utilizados.

Solo	Zn	Pb	Cd	Fe
	mg kg <sup>-1</sup>			
LVAa	16,4	16,17	0,68	8590
LVAab	9,3	21,71	0,84	12484
RU	79,0	13,71	0,44	7314

**Tabela 7** - Caracterização física das amostras dos solos utilizados.

Solo	Prof.	Capacidade de campo	Densidade	Granulometria		
				Areia	Silte	Argila
	cm	%Ug	g (cm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>		
LVAa	0 - 20	29	1,03	470	100	430
LVAab	30 - 50	27	1,18	370	60	570
RU	0 - 20	32	1,14	658	166	176

### 3.3. Ensaio de Laboratório

#### 3.3.1. Instalação

Foram preparadas 45 unidades experimentais em potes plásticos contendo 10% do peso das amostras usadas nos vasos (400 g), sem plantas, durante um período de incubação de 90 dias para o acompanhamento da dinâmica de zinco, chumbo e cádmio nas diferentes frações químicas dos 3 solos utilizados. Foram coletadas amostras aos 30 e 90 dias para, também, verificar o efeito do tempo nessa dinâmica.

### 3.3.2. Condução

Durante todo o período de incubação, buscou-se manter os potes em umidade próxima a 80% do conteúdo de água na capacidade de campo (CC).

### 3.3.3. Análises

As amostras de terra dos solos utilizados, incubadas com doses crescentes de resíduo (94; 281; 844 e 2531 kg ha<sup>-1</sup>), além da testemunha, foram, aos 30 e aos 90 dias de incubação, submetidos a extração seqüencial para avaliar a distribuição de zinco, chumbo e cádmio nas diferentes frações químicas do solo.

O método utilizado é uma variação da metodologia de extração seqüencial proposta por TESSIER et al. (1979) e utilizada nos trabalhos de SOARES (2005) e BEHLING (2005) que consiste em extrações simples, utilizando-se as seguintes soluções extratoras: água; nitrato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>; ácido acético 0,043 mol L<sup>-1</sup> e DTPA.

As diferentes extrações foram realizadas da seguinte forma:

- **Extração com água:** conforme proposto por MILLER et al. (1986), consistiu em agitar 3 g do solo num período de uma hora, a temperatura ambiente, com 30 ml de água deionizada. Logo após a agitação o extrato foi filtrado em papel de filtro qualitativo.

- **Extração com nitrato de sódio:** conforme proposto por KELLER e VÉDY (1994), consistiu em agitar 3 g do solo em um período de uma hora, a temperatura ambiente, com 30 ml da solução de NaNO<sub>3</sub> 0,1N. Logo após a agitação, o extrato foi filtrado em papel de filtro qualitativo.

- **Extração com ácido acético:** conforme proposto por URE et al. (1993), nesse método utilizou-se CH<sub>3</sub>COOH 0,043 mol L<sup>-1</sup>. O preparo da solução extratora consistiu em diluir 250 ± 2 ml de ácido acético em 10,0 L de água destilada, armazenando-a em recipiente de polietileno. A extração consistiu em agitar 3 g do solo, por uma hora, a temperatura ambiente, com 30 ml da solução extratora.

- **Extração com DTPA:** conforme proposto por LINDSAY & NORVELL (1978), o preparo da solução consistiu em dissolver 149,2 ml de TEA, 19,67 g de DTPA e 14,7 g de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O em aproximadamente 2,0 L de água deionizada. Após a dissolução do DTPA, esse foi diluído para aproximadamente 9 L.

O pH foi ajustado para 7,3 ± 0,05 com HCl 1:1, elevando-se o volume para 10 L com água deionizada. A extração consistiu em agitar por duas horas, 15 g do solo com 30 ml da solução de DTPA. Em todos os extratores, foram realizadas extrações em branco, que consistiram em extrações sem solo com 3 repetições.

- **Digestão:** total de metais no solo obtida por digestão nitro-perclórica 2:1 utilizando bloco de digestão conforme proposto por SCOTT (1978).

F1 = Extração com água → Fração solúvel em água;

F2 = Extração com NaNO<sub>3</sub> – Extraído com água → Fração trocável, que corresponde aos metais ligados eletrostaticamente às partículas do solo.

F3 = Extraído com ácido acético – Extraído com NaNO<sub>3</sub> → Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos pela formação de complexos de transição.

F4 = Extraído com DTPA – Extraído com ácido acético → Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e compostos orgânicos mais estáveis através de complexos de esfera interna.

F5 = Total – Σ F1, F2, F3 e F4 → Fração associada a composto de alto grau de cristalinidade (Fração residual).

Nos extratos obtidos foram determinados os teores dos 3 metais estudados (zinco, chumbo e cádmio) por espectrofotometria de absorção atômica em espectrofotômetro modelo Varian SpectrAA-250 Plus.

### **3.4. Ensaio de Casa de Vegetação**

#### **3.4.1. Instalação**

Foi utilizada uma casa de vegetação do campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), o qual se localiza no município de Seropédica - RJ (22°47' de latitude sul e 43°40' de longitude oeste) a aproximadamente 60 km da cidade do Rio de Janeiro, RJ.

Os solos utilizados no experimento foram secos ao ar e peneirados em tamis de malha de 4,0 mm, sendo que as unidades que receberam o resíduo tiveram os mesmos misturados manualmente com o solo. As unidades experimentais foram constituídas por vasilhames plásticos de 5 L, sem drenagem, contendo 4 kg de terra – LVAA; LVAB e, RU.

Foram testadas quatro doses de resíduos (resíduo seco ao ar) equivalentes a 94; 281; 844 e 2531 kg resíduo ha<sup>-1</sup> o que significou a adição de 3; 9; 27 e 81 kg Zn ha<sup>-1</sup>, 1,6; 4,8; 14,4 e 43,2 kg Pb ha<sup>-1</sup> e de 0,05; 0,15; 0,45 e 1,35 kg Cd ha<sup>-1</sup>.

Os valores contidos entre a segunda e a terceira dose apresentam teores de zinco próximos às necessidades quinquenais de algumas culturas e o mais concentrado é um valor considerado fitotóxico para algumas culturas (FAGERIA, 2000). O experimento utilizou o arroz (*Oryza sativa*, L.) por ser uma planta responsiva à adição de zinco (LOPES, 1998 e FAGERIA, 2000).

Na Tabela 8 são apresentadas as concentrações totais de zinco, cádmio e chumbo nos solos LVAA, LVAB e RU em cada dose de resíduo.

**Tabela 8** - Concentrações totais de zinco, chumbo e cádmio nos solos LVAA, LVAB e RU em cada dose de resíduo.

Solo	Metal	Dose (kg ha <sup>-1</sup> )				
		0	94	281	844	2531
		kg ha <sup>-1</sup>				
LVAA	Zinco	32,8	35,6	41,6	59,6	113,6
	Chumbo	32,2	34,0	37,2	46,8	75,6
	Cádmio	1,4	1,5	1,6	1,8	2,8
LVAB	Zinco	18,6	21,6	27,6	45,6	99,6
	Chumbo	43,4	45,0	48,2	57,8	86,6
	Cádmio	1,6	1,8	2,0	2,2	3,0
RU	Zinco	158,0	161,0	167,0	185,0	239,0
	Chumbo	27,4	29,0	32,2	41,8	70,6
	Cádmio	0,8	1,0	1,1	1,4	2,2

A instalação das unidades experimentais seguiu o delineamento de blocos ao acaso em um sistema 3x5x3, com cultivo de arroz (*Oriza sativa*, L.) variedade BRS Curinga como planta indicadora.

### 3.4.2. Condução

Após a incubação com o resíduo por 10 dias, foi feita a semeadura com arroz da variedade Curinga sendo as plântulas desbastadas 15 dias após a semeadura de forma a manter 4 plantas de arroz por vaso.

Durante todo o desenvolvimento do experimento, buscou-se manter os vasos em umidade próxima a 80% da capacidade de campo (CC).

Os nutrientes e suas quantidades aplicadas aos vasos encontram-se na Tabela 9.

**Tabela 9** - Quantidade adicionada (mg kg<sup>-1</sup> solo) e fonte dos nutrientes aplicados.

Nutriente	1ª dose*		2ª dose **	
	(mg kg <sup>-1</sup> solo)	fonte	(mg kg <sup>-1</sup> solo)	fonte
N	295	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	100	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
P	370	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	-
K	84	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	84	KCl
Mg	15	MgSO <sub>4</sub>	15	MgSO <sub>4</sub>
Ca	-	-	60	CaCl <sub>2</sub>

\* 7 dias antes da semeadura - \*\* 60 dias após semeadura (emissão floral)

Após a interrupção completa de irrigação (140 dias após a semeadura), as parcelas apresentavam-se em diferentes estádios de maturação de panículas que foram removidas 5 dias após.

O solo dos vasos foi coletado, seco até peso constante e os dados de zinco, cádmio e chumbo, obtidos conforme procedimento descrito no item 3.3.3, foram comparados com os do solo obtidos aos 30 dias de incubação em relação a biodisponibilidade destes metais.

### **3.4.3. Análises**

As folhas, colmos, os grãos e as raízes foram removidos para análise da parte aérea, grãos e raízes. As amostras foram lavadas em água de torneira e, posteriormente, em água deionizada. Foram deixadas para secagem em temperatura ambiente por dois dias e posteriormente secas em estufa a temperatura de 70°C até atingirem peso constante. O material para digestão foi obtido após moagem tanto das folhas e colmos como das raízes, em moinho tipo Willey com malha de 2 mm.

A moagem dos grãos deu-se quando da remoção da pálea e da lema feita em gral de cerâmica. Utilizou-se o método de digestão proposto por Tedesco et al. (1995) com ácido nítrico (65%) e perclórico (85%) na proporção 2:1 com 5 mL para cada 0,250 g de amostra analisada.

O extrato resultante foi filtrado e analisado para determinação dos teores de zinco, chumbo e cádmio por espectrofotometria de absorção atômica em aparelho VARIAN-AA600.

### **3.5. Tratamento Estatístico dos Dados**

Foi utilizado o teste de Tukey a 5% como procedimento para comparação das médias obtidas entre os tempos de incubação dos solos (30 e 90 dias).

O programa Excel 7.0 foi utilizado para determinação equações de regressão e suas respectivas curvas e R<sup>2</sup>, sendo as análises de significância executadas utilizando o programa SAEG, versão 5.0, desenvolvido por Euclides (1983).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Fracionamento de Zinco, Chumbo e Cádmio no Solo

Os solos utilizados neste trabalho por apresentarem diferentes concentrações totais, além das variações intrínsecas ao próprio experimento nos dois momentos em que foram feitas as análises (30 e 90 dias após a incubação), a avaliação dos resultados será realizada de forma relativa por meio da porcentagem do total do elemento nas diferentes frações químicas no solo.

Esse tipo de avaliação permitirá um melhor entendimento da dinâmica do zinco, cádmio e chumbo nos solos utilizados durante o período de incubação.

#### 4.1.1. Zinco

A fração F1, após 30 dias de incubação, foi relativamente pequena nos 3 solos, sendo maior no solo LVAA onde ficou abaixo dos 10% em todas as doses do resíduo, não havendo aumento desta fração com a dose aplicada nos 3 solos utilizados (Figuras 2a, 3a e 4a). A não observação da fração F1 no solo RU, apesar de seu baixo teor de argila (Tabela 7), pode ser explicado pelo pH mais alto desse solo (Tabela 5).

Aos 90 dias de incubação verifica-se uma maior solubilização deste elemento nos solos LVAA e LVAB, i. e., uma maior porcentagem na fração F1, enquanto no solo RU esta fração permaneceu não detectável. Em relação ao LVAA, seu maior teor de matéria orgânica pode ter sido responsável pela solubilização do zinco, uma vez que ácidos fúlvicos formam quelatos em uma ampla faixa de pH, conforme Kiekens (1995) citado por Oliveira (1998).

Também, os teores de chumbo, como se pode observar na Tabela 6, são elevados e sendo esse elemento mais fortemente adsorvido do que o zinco (ALLOWAY, 1995), esse poderia ter sido deslocado para a solução do solo aumentando, desta forma, a sua porcentagem na fração hidrossolúvel (F1).

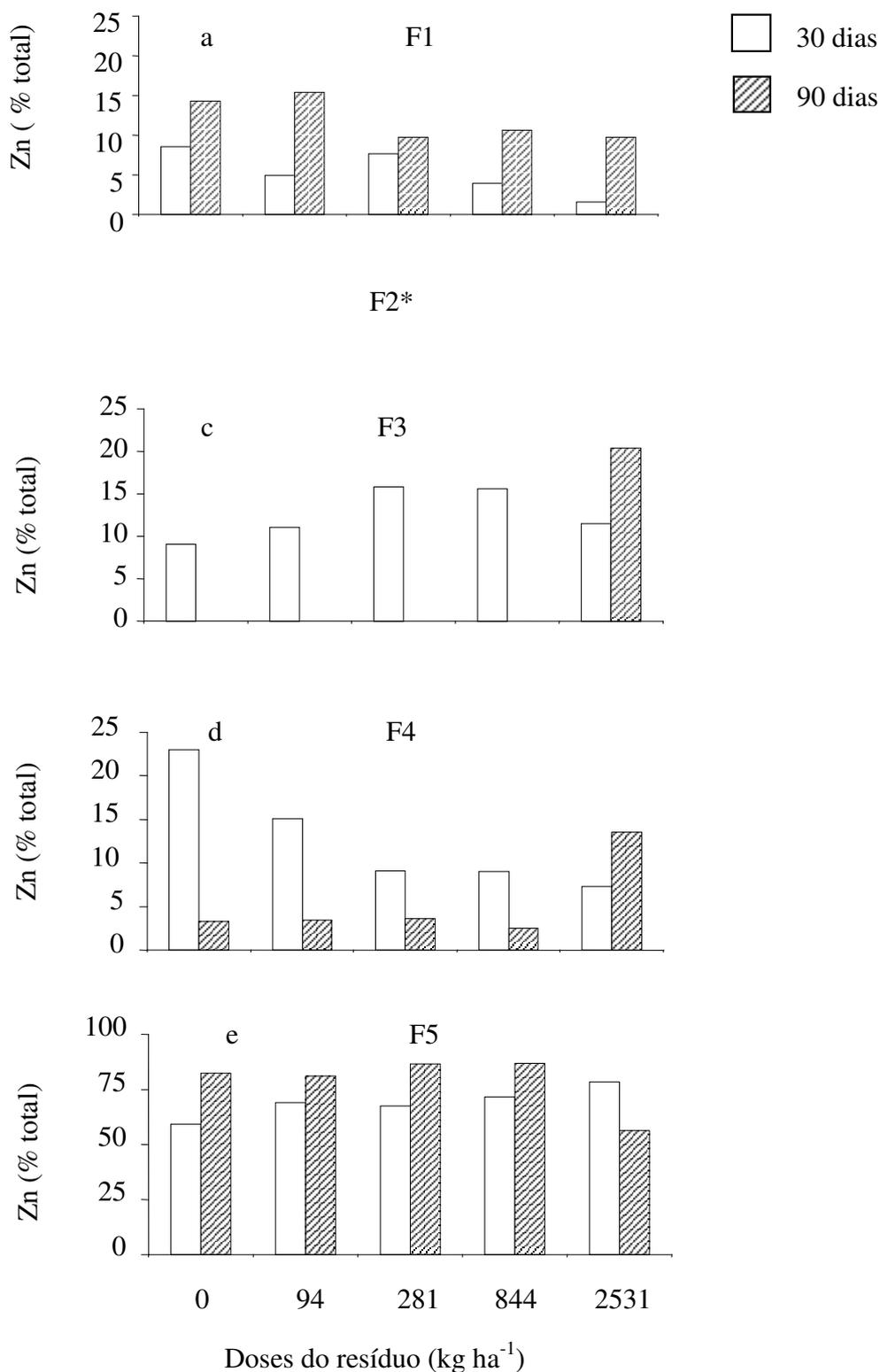
Quanto a este aumento de solubilidade do zinco, resultados obtidos por Matos (1994), mostram que pode ter ocorrido uma competição iônica proporcionada pelo chumbo presente, o que causaria a dessorção do zinco.

A F2 por sua vez, foi mais relevante no LVAB, seguida do RU e LVAA (Figuras 2b, 3b e 4b). Este resultado pode ser explicado, possivelmente, pelo maior teor de argila do LVAB, conforme pode ser visto na Tabela 7, o que permitiu uma maior adsorção não específica (troçável). Oliveira (1998), corrobora o observado ao mencionar um dos mecanismos de adsorção do zinco que ocorre em condições ácidas e está relacionado a sítios de troca iônica. Gomes (1993), no entanto, encontrou maior percentual de zinco nas frações F1 + F2 nos solos com menores teores de argila.

Yoo & James (2002), observaram que valores de pH próximos a 5,8, causaram decréscimo abrupto da fração troçável do zinco, sendo que o metal parece sofrer uma adsorção por ligação covalente maior que a atração eletrostática. Os mesmos autores citam Chlopecka et al. (1996) que encontraram valores de zinco 10 vezes maior na fração troçável em solos com pH menor que 5,6.

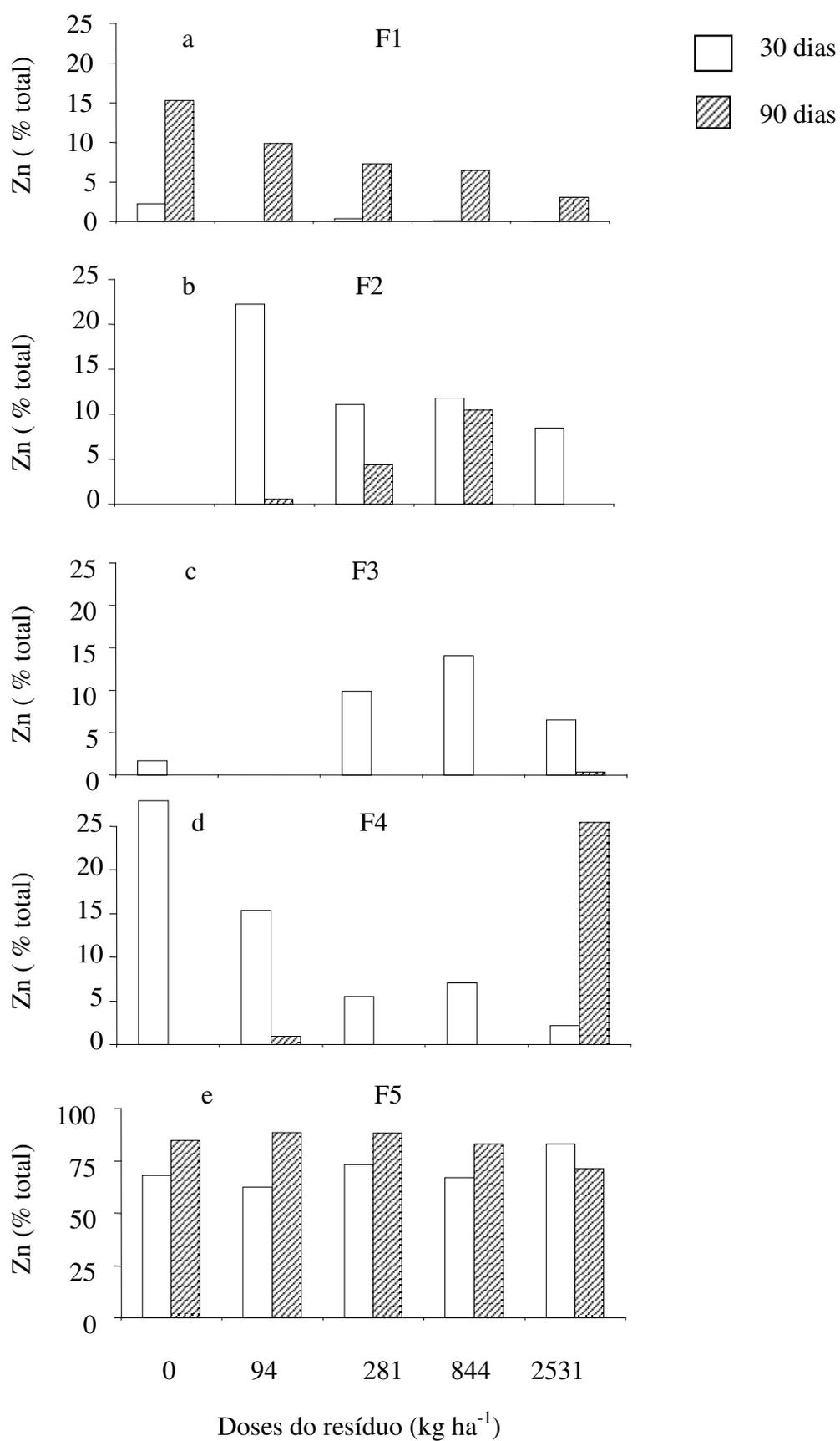
No segundo momento da avaliação (90 dias de incubação) esta fração foi reduzida, tendo o elemento passado à solução do solo (F1) ou migrado para frações mais estáveis. A F3 foi maior nos solos LVAA e RU provavelmente pelo valor de pH mais elevado nesses 2 solos (Tabela 5), o que permitiria a precipitação do zinco na forma de carbonatos. Aos 90 dias de incubação, no entanto, pouco havia desta fração nos 3 solos tendo este elemento,

provavelmente, migrado à fração F1 (LVAA e LVAb) ou para as frações mais estáveis (F4 e F5) no solo RU (Figuras 2c, 3c e 4c).

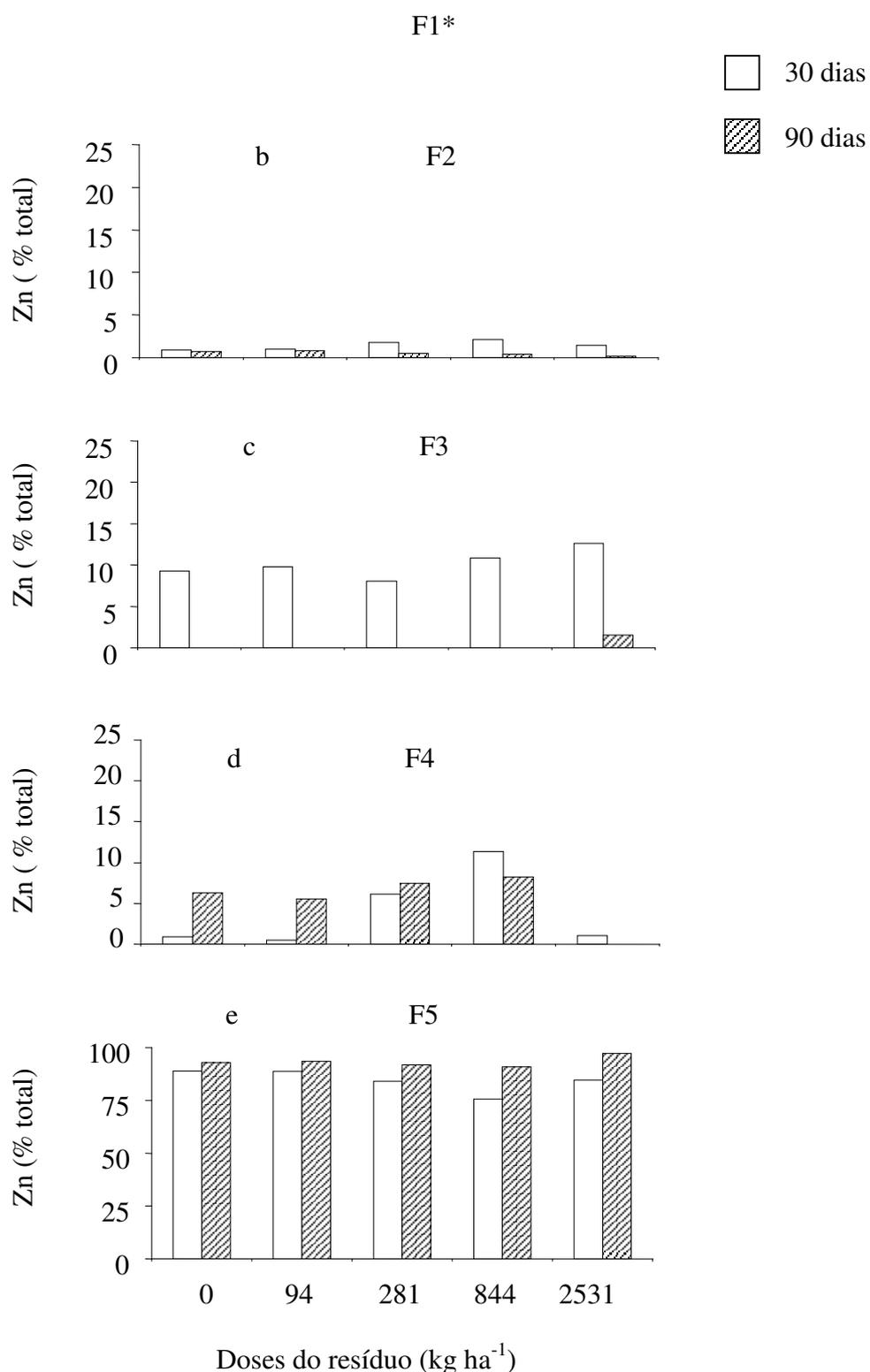


\* Valores não detectados nesta fração

**Figura 2** - Percentagem do total de zinco nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAA.



**Figura 3** - Percentagem do total de zinco nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAb.



\* Valores não detectados nesta fração

**Figura 4** - Percentagem do total de zinco nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo RU.

Como pode ser observado nas Figuras 2d, 3d e 4d, aos 30 dias de incubação, a fração F4 apresentou mais altos percentuais nos solos LVAA e LVAb. Entretanto, aos 90 dias de incubação, essa fração sofreu uma inversão nos 2 solos, tendo-se reduzido em ambos,

provavelmente, por apresentarem maior teor de argila (Tabela 7). Houve, possivelmente, nesses 2 solos, uma migração para a fração mais estável, F5. Parveen et al. (1994), citados por Araújo & Nascimento (2005), observaram correlação entre a redução do zinco da fração F4 e o aumento da fração F5, sendo essas frações as preferenciais de concentração desse metal.

O aumento da fração F4 no solo RU e a redução no LVAA e LVAb, corroboram com os dados obtidos por Nascimento e Fontes (2004), cujos resultados mostraram que o teor de argila é mais determinante na adsorção de zinco que a matéria orgânica. Amaral Sobrinho et al. (1997b) ao trabalharem com horizontes A<sub>1</sub> e Bt de um Argissolo Vermelho-Amarelo, encontraram maior teor de zinco na fração óxidos de ferro e manganês (F4) no horizonte Bt (mais argiloso), decorrido, provavelmente, da maior adsorção específica em função de uma maior densidade de grupamento hidroxilados. Seria, portanto, esperado um percentual maior de Zn em LVAb em relação ao LVAA nesta fração dado seu teor de argila 30% maior.

Mostrando uma tendência à forma mais estável no solo (oclusão do metal nos óxidos de ferro), a fração F5 aumentou significativamente nos solos LVAA e LVAb em todas as doses, com exceção da mais alta em que se observou uma redução no decorrer do tempo analisado (Figuras 2e, 3e e 4e); uma maior predominância das características do resíduo em relação à sua interação com o solo poderia explicar essa redução.

#### **4.1.2. Chumbo**

Aos 30 dias de incubação a fração F1, conforme pode ser visto nas Figuras 5a, 6a e 7a, apresentou-se baixa em todos os solos, mostrando uma reduzida solubilidade deste elemento. Aos 90 dias de incubação, houve aumento dessa fração nos 3 solos ficando os valores abaixo de 10%.

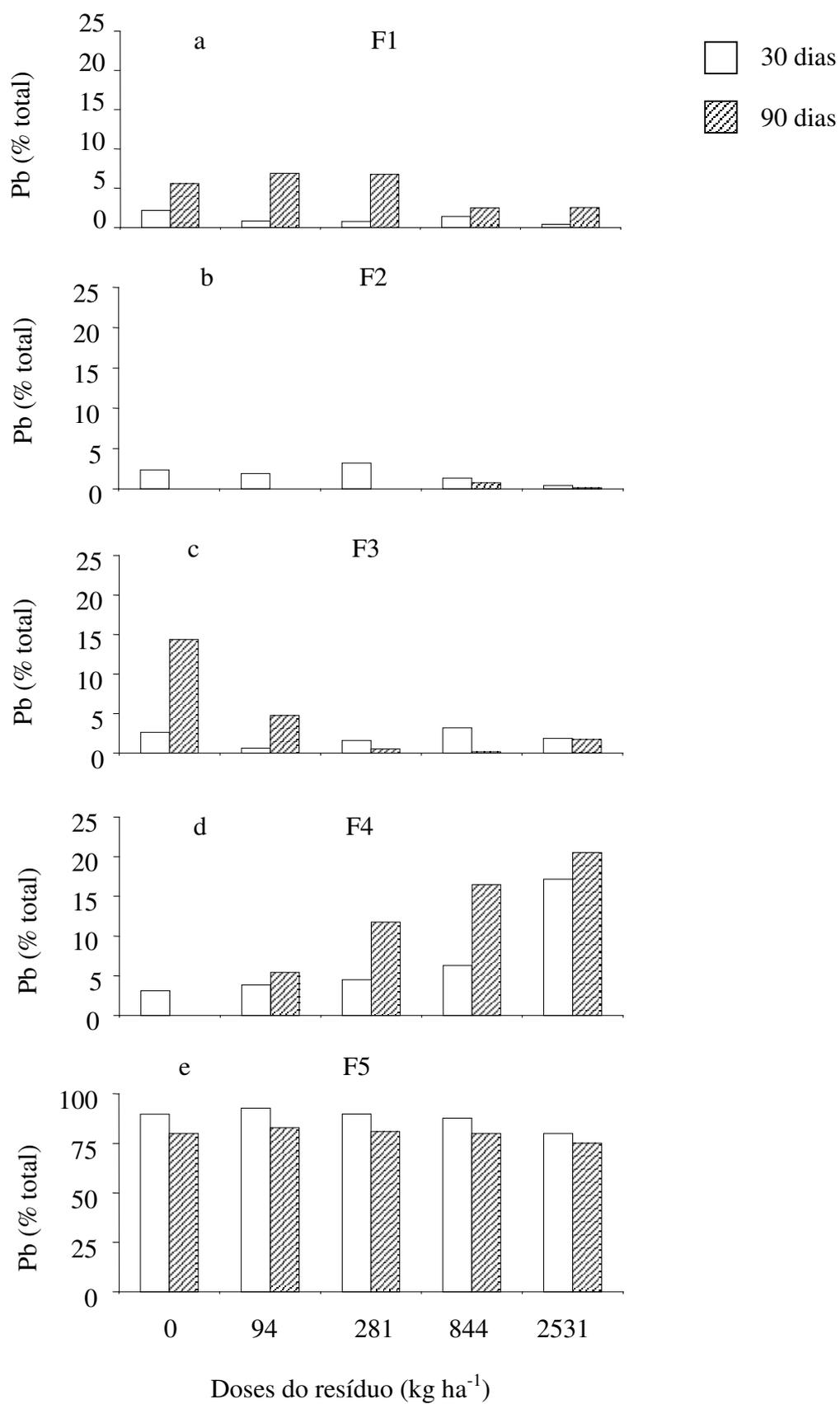
O chumbo comportou-se de maneira semelhante ao zinco, tendo aumentado nessa fração durante os 2 períodos analisados, principalmente no LVAA. Esse resultado se contrapõe ao comportamento típico deste metal no solo que é sua alta retenção, e difere de outros trabalhos que citam a sua baixa mobilidade e biodisponibilidade (AMARAL SOBRINHO et al., 1997a). Uma liberação mais lenta desse metal pelo resíduo aplicado pode ser uma explicação ao observado.

Teores mais altos seriam esperados para o solo LVAb, haja vista seu valor de pH próximo a 5,0 (Tabela 5), o que faria com que parte do metal que estava em formas insolúveis no resíduo passassem à frações mais lábeis no solo.

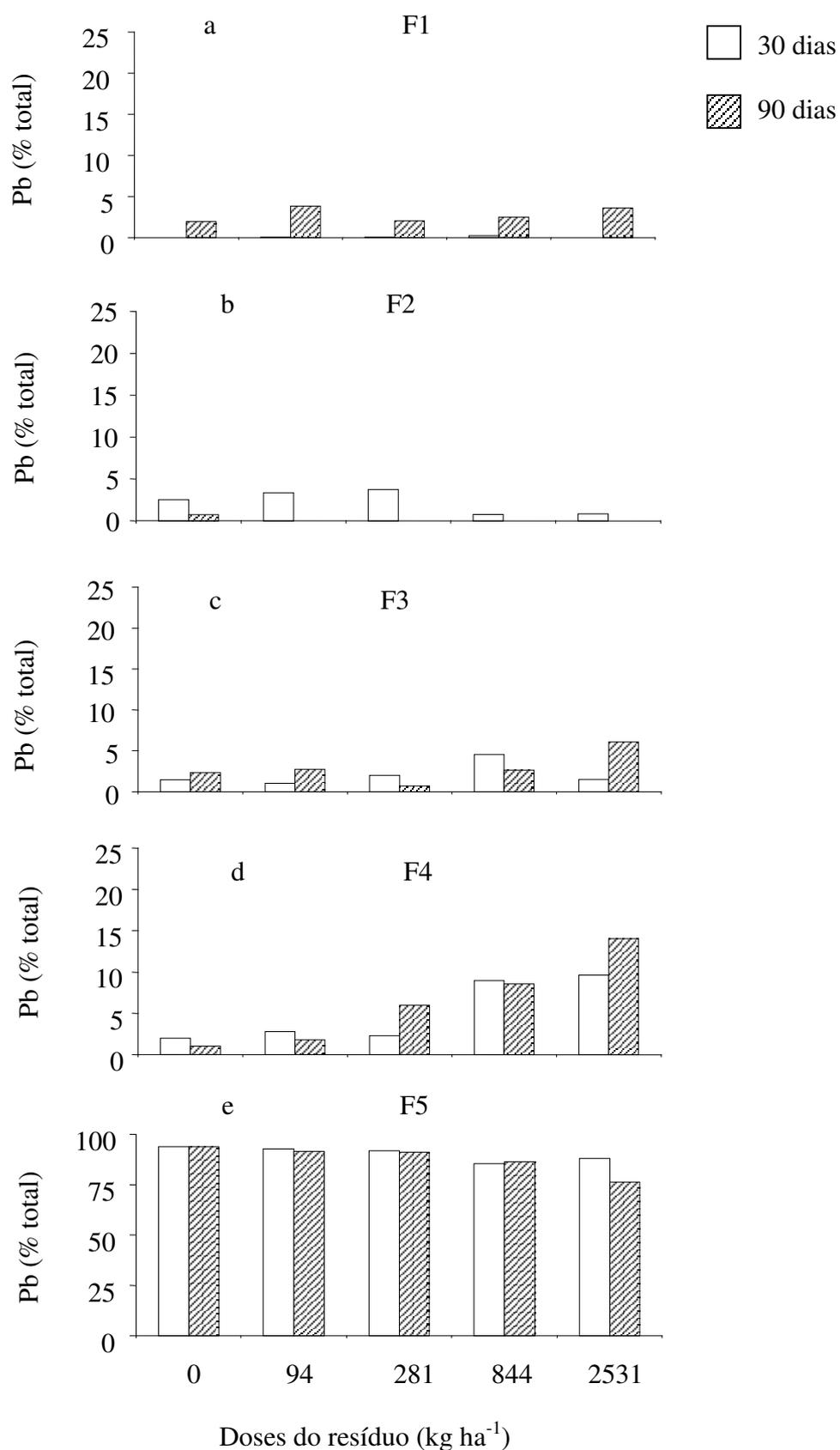
A fração F2, cujos valores aos 30 dias, ainda que maiores que os de F1, foram inferiores a 4% nos 3 solos, foi reduzida aos 90 dias, mostrando que o chumbo migrou para outras frações (Figuras 5b, 6b e 7b), provavelmente à fração solúvel (F1), que aumentou no decorrer do tempo.

A fração F3 apresentou-se oscilante nos LVAA e LVAb não respondendo às doses aplicadas de maneira contínua tanto aos 30 como aos 90 dias de incubação. No RU, mesmo apresentando um pH mais alto que o do LVAb, não se detectou chumbo nessa fração nas doses mais altas, sendo que, aos 90 dias de incubação, não se verificou chumbo em nenhuma dose. (Figuras 5c, 6c e 7c).

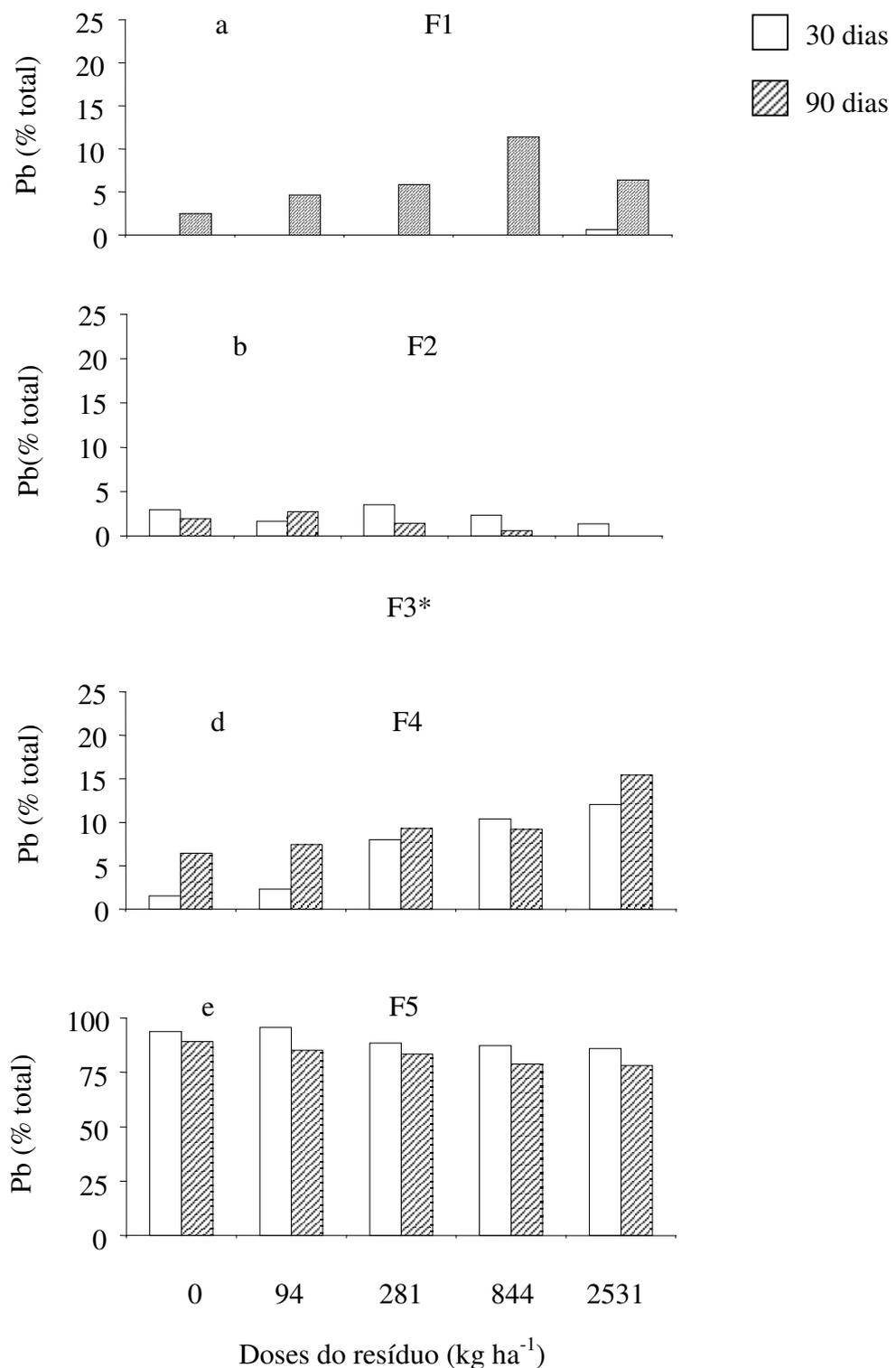
A fração F4 apresentou aos 30 dias de incubação, valores percentuais crescentes com as doses e com valores médios em torno de 6% para os solos. Após 90 dias de incubação, o LVAb pouco se modificou, ocorrendo um pequeno aumento nos solos LVAA e RU com os valores médios passando a 11% (Figuras 5d, 6d e 7d), mostrando uma migração das frações mais lábeis para essa fração. Esperaria-se, no LVAb, maior percentagem nessa fração pois, conforme verificou Araújo (1998), a argila é a principal responsável pela adsorção do chumbo por via das ligações covalentes com o grupo funcional hidroxila, presente na superfície dos óxidos de ferro abundantes nesse solo (Tabela 6).



**Figura 5** - Percentagem do total de chumbo nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAA.



**Figura 6** - Percentagem do total de chumbo nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAb.



\* Valores não detectados nesta fração

**Figura 7** - Percentagem do total de chumbo nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo RU.

Com percentagens entre 80 e 95% nos primeiros 30 dias de incubação, a fração F5 apresentou uma pequena redução nos solos LVAA e RU (Figuras 5e e 7e), mostrando uma migração inversa ao normalmente observado. O solo LVAb não apresentou alteração dessa

fração com o decorrer do tempo (Figura 6e). Ramalho (1996) encontrou 100% do chumbo presente nas frações F4 e F5 enquanto a média encontrada nos 3 solos estudados ficou em torno de 93%.

#### 4.1.3. Cádmio

Aos 30 dias de incubação a concentração de cádmio na F1 apresentou pequena variação percentual com a dose de resíduo nos 3 solos estudados sendo que no LVAA o percentual estava em torno de 20% (Figura 8a), 2,5% no LVAb (Figura 9a) e zero no RU (Figura 10a). Aos 90 dias de incubação, em nenhum dos solos foi detectado cádmio nessa fração, tendo esse elemento passado para formas menos lábeis.

Na fração F2, os percentuais foram muito altos nos 3 solos após 30 dias de incubação, sendo crescente com a dose no solo LVAA (Figura 8b). As amostras deste solo que receberam o resíduo apresentaram, em média, mais de 60% do cádmio nesta fração. Nos solos LVAb e RU houve um decréscimo com o aumento da dose (Figuras 9b e 10b), o que pode ter sido determinado pela prevalência das características do resíduo em relação às das suas interações com o solo.

Aos 90 dias de incubação, o solo LVAA apresentava menos de 1% de Cd na fração F2, provável influência da matéria orgânica; o solo LVAb também reduziu para valores na faixa de 0,5 a 10%, crescentes com a dose. Essa redução pode ter sido promovida pelos óxidos de ferro que adsorveram o metal em formas menos lábeis. O solo RU também reduziu essa fração para valores inferiores a 10% mantendo os valores decrescentes com o aumento da dose. A alta mobilidade do cádmio (ALLOWAY, 1990) e sua facilidade com que é adsorvido em presença de matéria orgânica, ou alto teor de argila (BRÜEMMER et al., 1986; COREY et al., 1987, e BELL et al., 1991, citados por AMARAL SOBRINHO et al., 1997a), podem explicar essa redução.

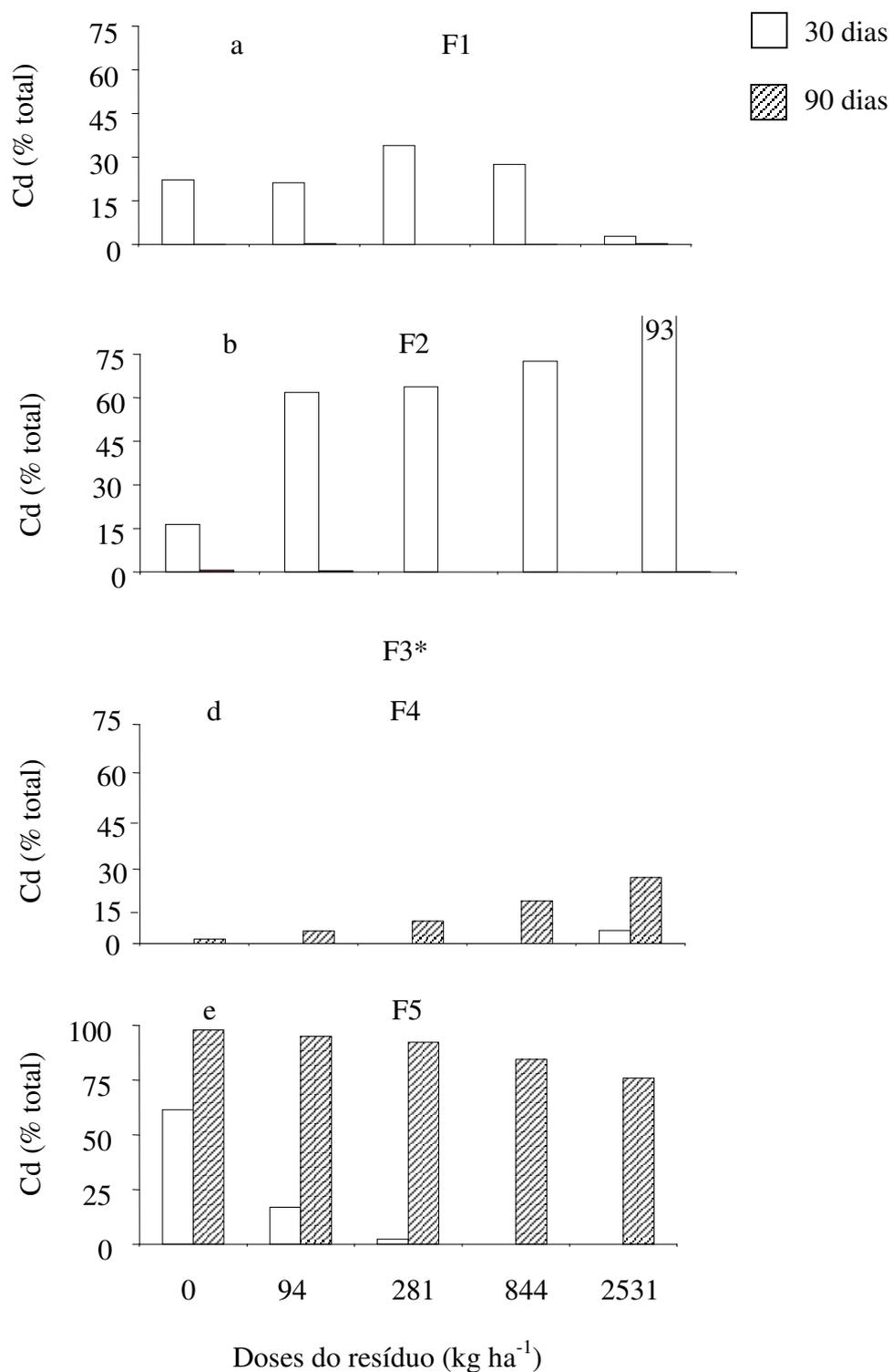
A fração F3 praticamente não apresentou cádmio em nenhum dos dois períodos analisados (Figuras 8c e 10c) sendo que no LVAb não foi detectado.

A fração F4, pouco representativa aos 30 dias, aumentou aos 90 dias de incubação conforme o aumento da dose do resíduo nos solos LVAA e LVAb, mostrando a tendência do metal à fração mais estável. No solo RU, a disponibilidade de Cd nesta fração reduziu com as doses, mantendo, no entanto, percentuais maiores do que o do LVAb e semelhante ao do LVAA (Figuras 8d, 9d e 10d).

Estes resultados encontram respaldo nos resultados de Marques (1997), Oliveira et al. (2003) e Oliveira et al. (2005) que observaram que maiores teores de argila, de óxidos e de matéria orgânica, presentes em latossolos, permitiram uma maior adsorção específica de cádmio, diminuindo a disponibilidade e os riscos de toxidez desse elemento para as plantas, quando comparadas com solo com menores teores daquelas substâncias.

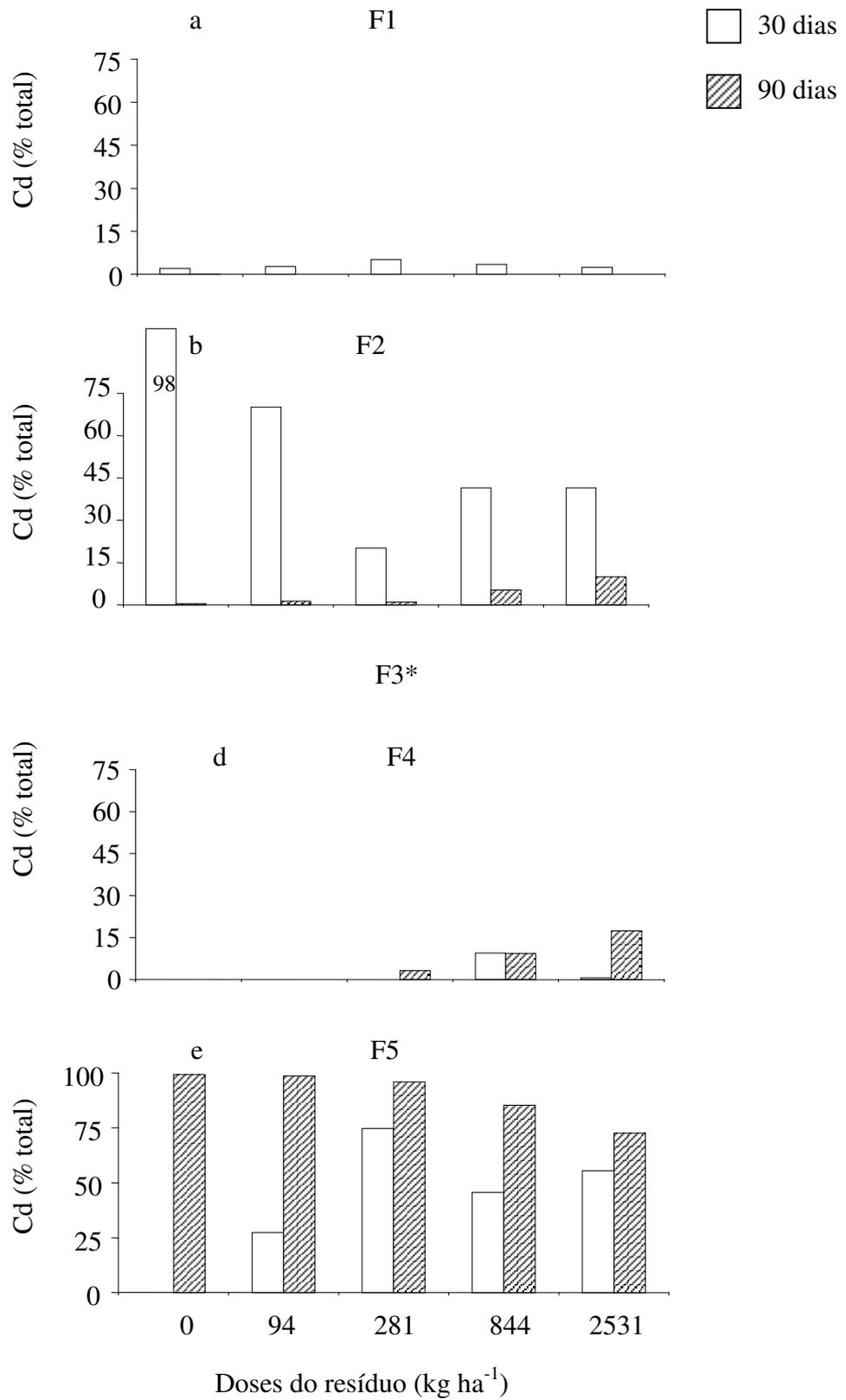
A fração F5, aos 30 dias, apresentou variado percentual entre os 3 tipos de solos (Figuras 8e, 9e e 10e). Foi decrescente no LVAA, não tendo sido observada nas 2 doses mais altas. Nos solos LVAb e RU ela foi crescente, não tendo sido observada nas testemunhas e nas 2 primeiras doses do RU. Aos 90 dias de incubação, no entanto, as percentagens dos 3 solos pouco diferiam entre si, apresentando uma relação inversa ao aumento da dosagem (resultado direto do aumento crescente da fração F4 anteriormente mencionado).

Amaral Sobrinho et al. (1997a), verificaram que o cádmio, inicialmente com cerca de 50% na fração trocável (F2) reduziu a zero após um maior tempo de incubação (18 meses), concentrando-se na fração residual (F5). Os mesmos autores citam BRÜEMMER et al. (1986), COREY et al. (1987) e BELL et al. (1991), que atribuem esta redução à coprecipitação de óxidos de ferro e manganês (oclusão).



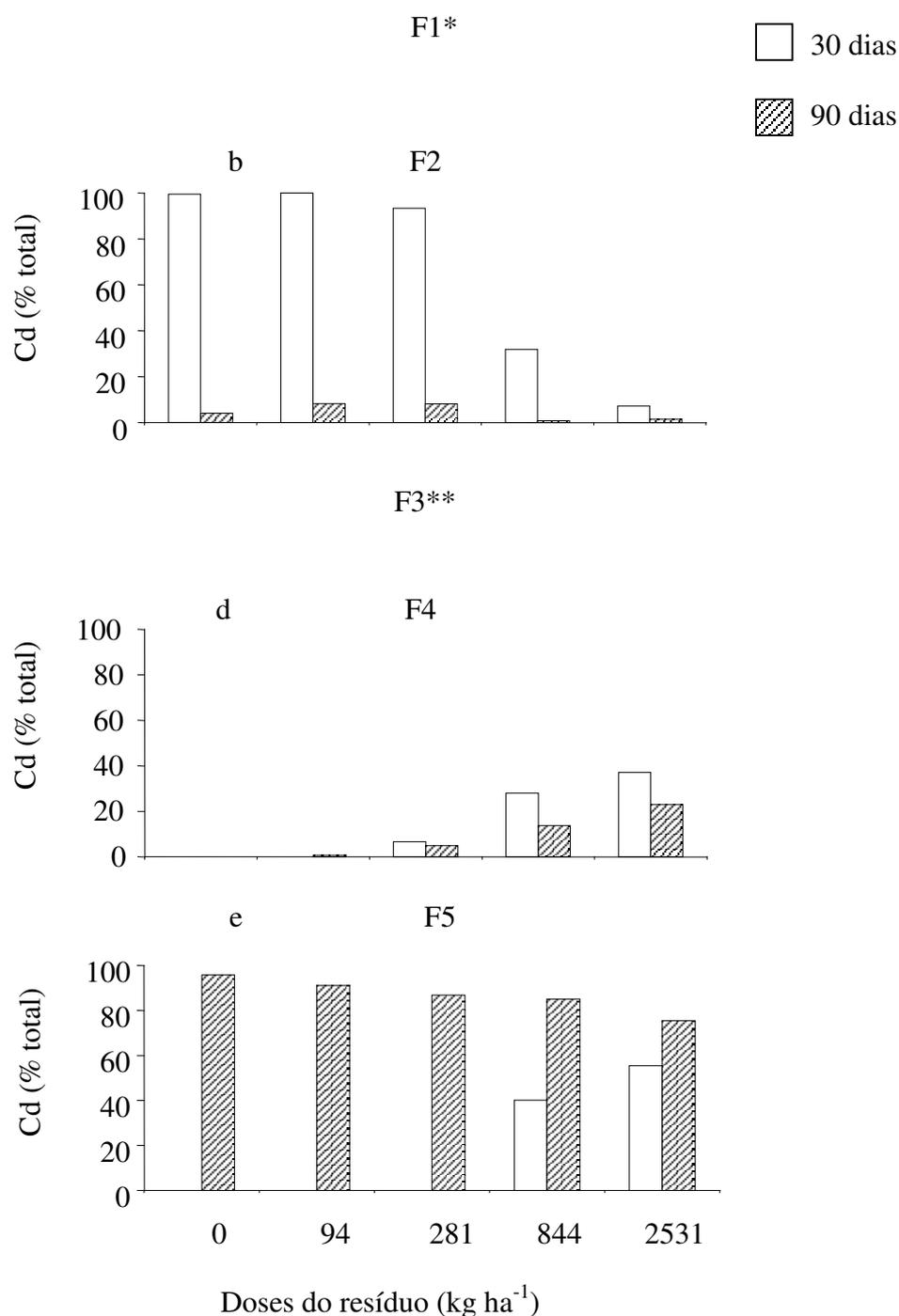
\* Valores não detectados nesta fração

**Figura 8** - Percentagem do total de cádmio nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAa.



\* Valores não detectados nesta fração

**Figura 9** - Percentagem do total de cádmio nas frações químicas: F1; F2; F3; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo LVAb.



\* Valores não detectados nesta fração  
 \*\* Valores não detectados nesta fração

**Figura 10** - Percentagem do total de cádmio nas frações químicas: F2; F4 e, F5, aos 30 e 90 dias de incubação, em função das doses do resíduo, no solo RU.

#### 4.2. Matéria Seca

Conforme pode ser verificado nas Figuras 11, 12 e 13, as plantas responderam de forma diferenciada à adição do resíduo nos 3 solos estudados.

A massa de raízes produzida não se modificou com a dose aplicada, mostrando, porém, uma tendência de aumento nos solos LVAA (Figura 11b) e de redução no LVAb,

conforme indica o valor negativo do “a” da equação da reta (Figura 12b). O solo RU não apresentou nenhuma tendência (Figura 13b).

Na parte aérea e na matéria seca total, também não houve modificação entre as doses estudadas nos solos. A produção de biomassa nas plantas, no entanto, apresentou a mesma tendência da das raízes, com exceção do solo RU que também mostrou inclinação ao aumento (Figura 11a, 12a e 13a).

Na curva apresentada na Figura 11c, pode-se observar uma tendência à redução da taxa de aumento de produção de matéria seca nas plantas no solo LVAA (coeficiente “a” negativo), taxa essa que aumenta na produção de biomassa no solo RU (Figura 13c).

Quanto à produção de biomassa no solo LVAb (Figura 12c), observa-se que a inclinação da curva tende à redução da biomassa total.

Considerando que os 3 solos receberam as mesmas quantidades de macronutrientes, essa tendência de aumento de biomassa total verificado nos solos LVAA e RU, pode ter ocorrido pelo fato de a planta de arroz ser muito responsiva ao zinco (LOPES, 1998; FAGERIA, 2000).

A citada responsividade do arroz ao zinco, é um fator a ser considerado ao se avaliar o coeficiente “a” positivo das curvas de parte aérea e biomassa total apresentadas pelo solo RU (Figuras 13a e 13c), solo com a maior biodisponibilidade de zinco (Figura 14c).

No solo LVAA, ainda que apresentasse a maior biodisponibilidade de cádmio nas 3 maiores doses (Figura 16a), não foi afetada a produção de matéria seca. Uma provável razão pode ser devida ao teor de zinco biodisponível do LVAA (Figura 14a) que também aumentou nas maiores doses e, pelo antagonismo Zn/Cd, pode ter contribuído para uma redução da absorção de cádmio pelas raízes, pois a alta disponibilidade de zinco reduz a toxicidade do cádmio Faquin (2001).

O mesmo antagonismo zinco/cádmio pode ter ocorrido com o solo RU que, nas doses mais baixas, apresentou mais cádmio biodisponível que o LVAA (Figura 15c), tendo, entretanto, conforme mencionado anteriormente, apresentado um elevado teor de zinco biodisponível.

O antagonismo Zn/Cd não deve ter ocorrido no solo LVAb que, apesar de apresentar uma biodisponibilidade de zinco semelhante ao apresentado pelo solo LVAA (Figuras 14a e 14b), apresentou uma maior biodisponibilidade de cádmio (Figura 16b) quando menores eram as concentrações de zinco biodisponível.

Não se pode descartar a possibilidade dos maiores valores de pH, encontrados nos solos LVAA e RU (Tabela 5), terem reduzido a biodisponibilidade do chumbo (Figuras 15a e 15c), e sua conseqüente fitotoxicidade. Porém, como já mencionado, houve uma tendência de aumento de matéria seca com aumento das doses do resíduo nos solos LVAA e RU e uma maior massa produzida pode ter reduzido os efeitos tóxicos na planta causados pelo cádmio e pelo chumbo por um efeito de diluição.

Houve uma tendência à redução de matéria seca em plantas desenvolvidas no solo LVAb com o aumento da dose do resíduo. Isso, provavelmente, deu-se pela toxidez de chumbo que se encontrava mais biodisponível nesse solo (Figura 15b), aos 30 dias da semeadura quando comparado aos outros 2 solos (Figuras 15a e 15c) (com exceção da testemunha, maior no LVAA). A maior biodisponibilidade de chumbo no solo LVAb pode ter sido causada pelo menor valor de pH observado nesse solo (Tabela 5).

Houve uma diferença entre as produções de biomassa dos solos LVAA e RU e a do solo LVAb, sendo a desse último significativamente menor nas duas doses mais altas.

Além do mencionado, um pH mais baixo com um teor de alumínio mais elevado (Tabela 5) pode ter contribuído para a redução da produção de matéria seca no LVAb, pois os metais, conforme citam Andrade et al. (2003), têm sua disponibilidade no solo e,

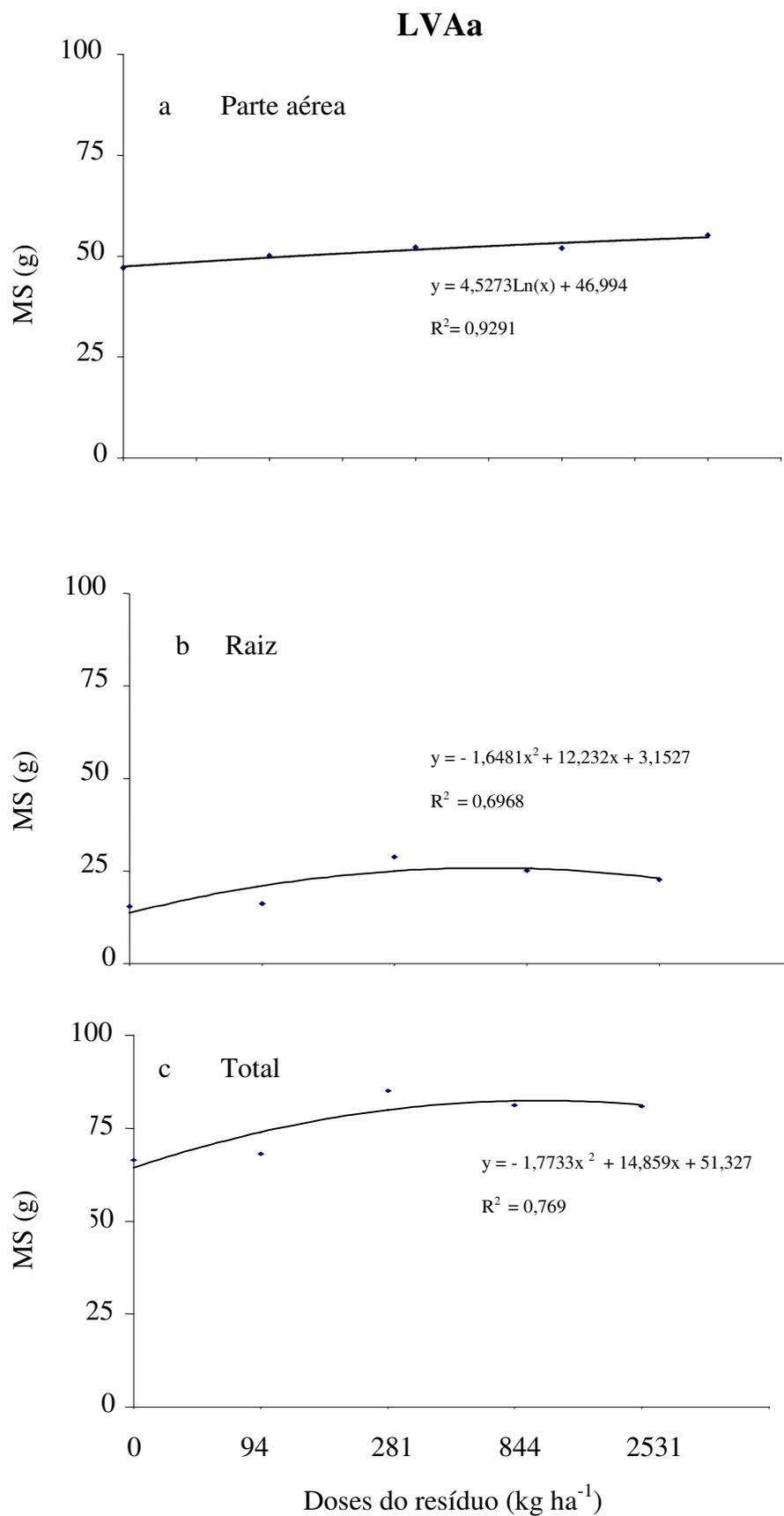
conseqüentemente, a sua absorção pelas plantas afetadas pelos atributos do solo sendo o pH um dos mais importantes.

O desenvolvimento de plantas em solos contendo chumbo e o cádmio, elementos não essenciais, presentes em concentrações tais que a planta consiga desenvolver-se, promovem a bioacumulação com a elevação de nível na cadeia trófica, o que leva os animais predadores (incluindo o homem) a concentrar mais metais pesados do que os consumidores (NICKELSON & WEST, 1996).

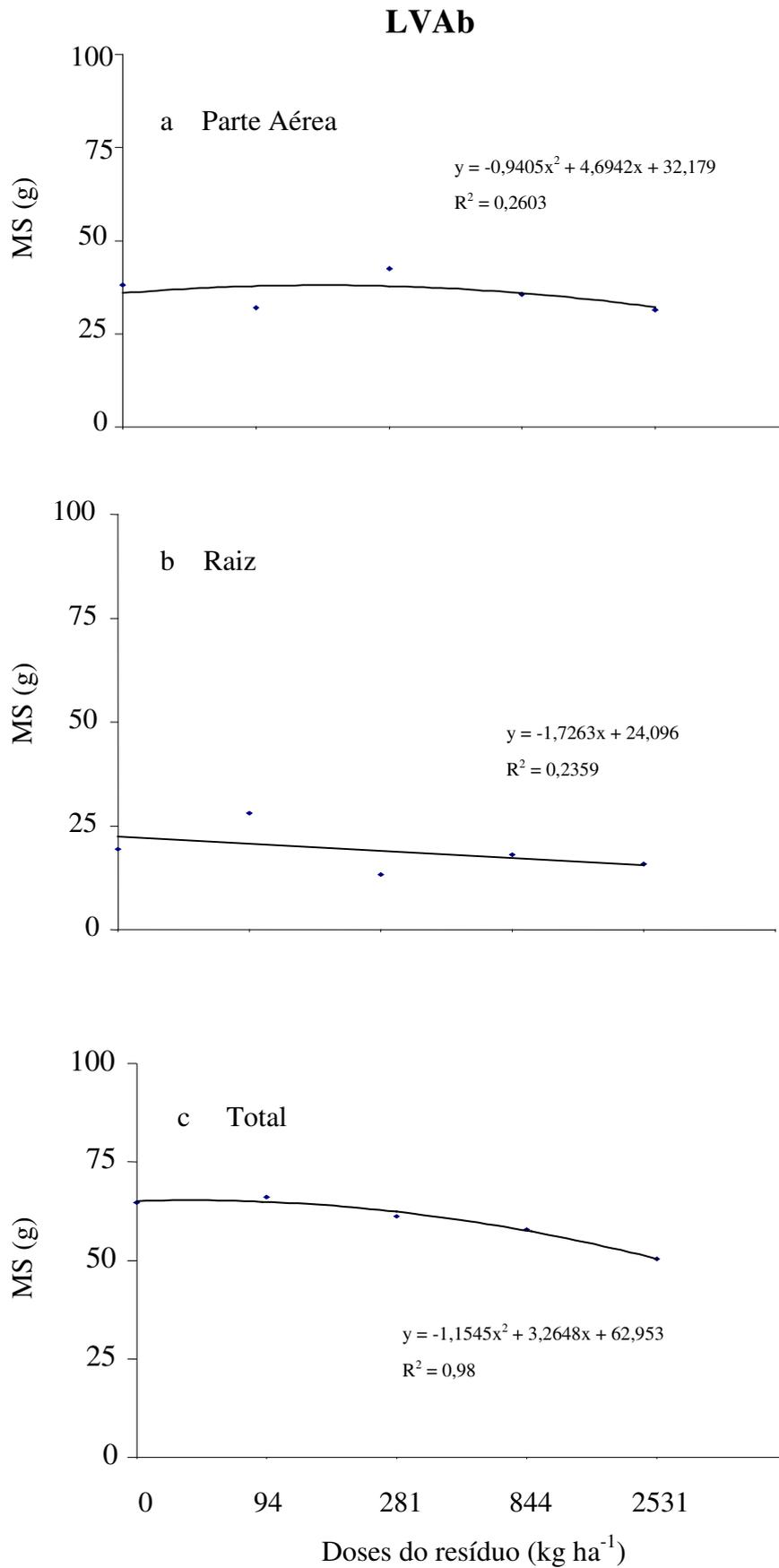
Fageria (2000) estabeleceu como uma redução de 10% da produção relativa máxima, a diminuição de matéria seca devida à presença fitotóxica de um ou mais dos metais pesados avaliados, metodologia considerada adequada, haja vista que o lucro obtido de uma cultura atinge o máximo aos 90-95% de produtividade relativa. Apesar do lucro estar vinculado à massa de grãos, Guimarães et al. (2000) relacionam a produção desses com a produção de matéria seca.

As plantas de arroz crescidas no solo LVAb, apresentaram uma produção significativamente menor nas duas maiores doses aplicadas quando comparadas às produções das plantas no LVAA e RU. Apesar da análise estatística ter mostrado uma igualdade de produção de biomassa dentro dos solos estudados, a produção de biomassa observada entre a testemunha e a duas maiores doses de resíduo aplicadas a esse solo sofreu uma redução de 10 e 21%, respectivamente.

Vale lembrar que segundo Marsola et al. (2005), a redução de produção de massa seca da planta é apenas um dos parâmetros utilizados na avaliação da toxicidade de uma substância e o estabelecimento de apenas uma variável para o grau de toxicidade é um risco muito grande.

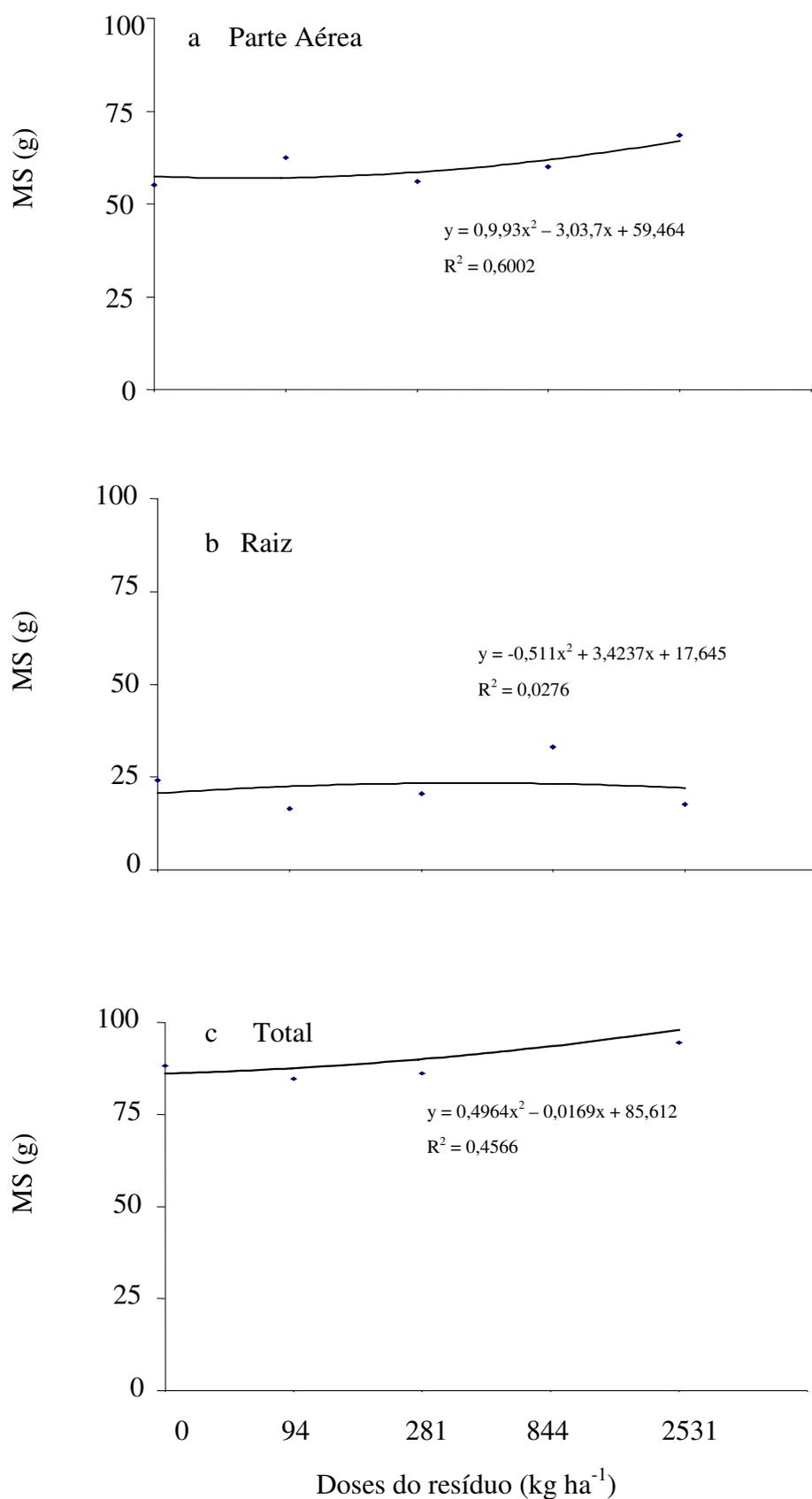


**Figura 11** - Produção de matéria seca na parte aérea, raízes e total das plantas de arroz (BRS Curinga) cultivado em solo LVAa.

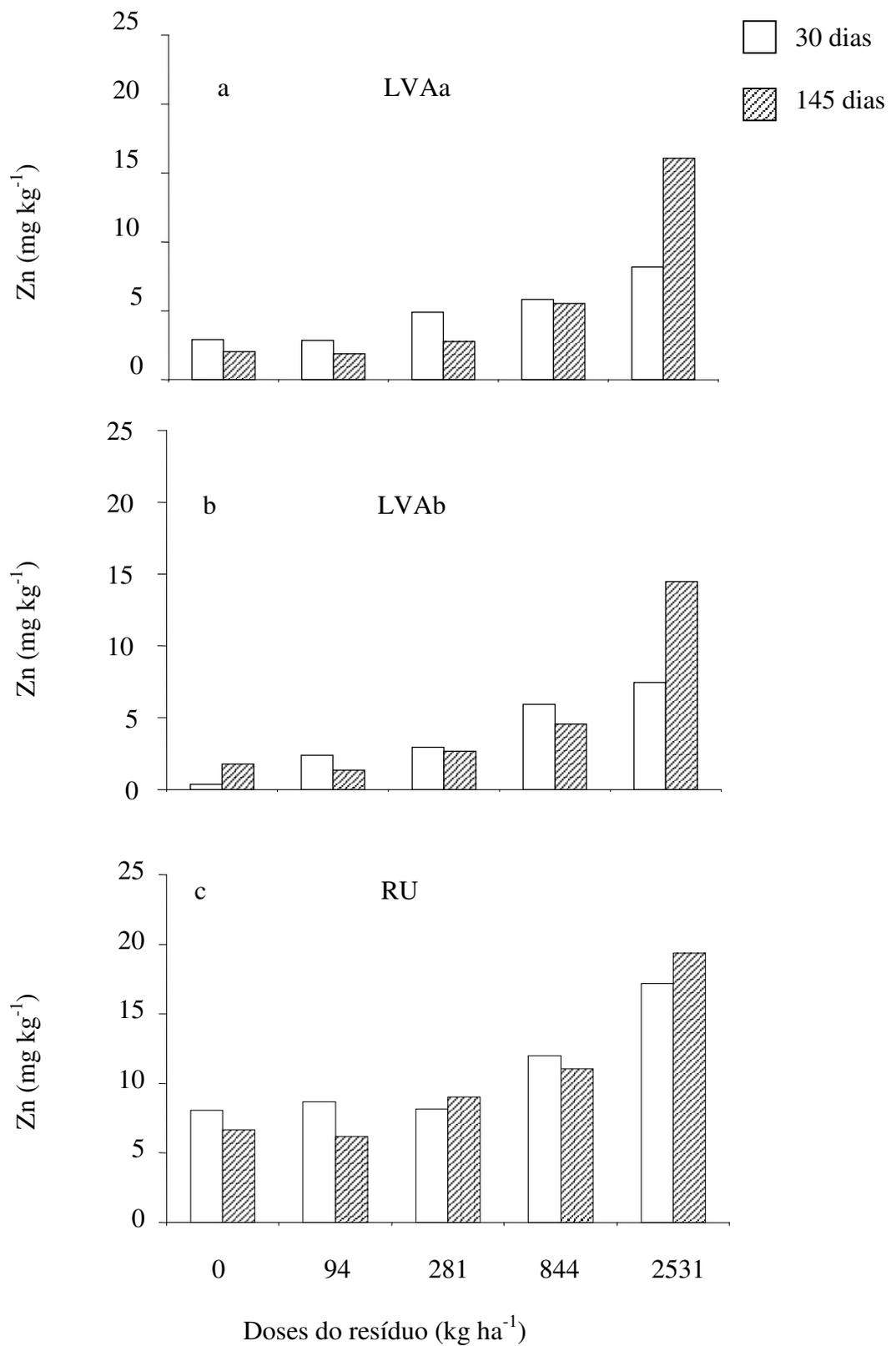


**Figura 12** - Produção de matéria seca na parte aérea, raízes e total das plantas de arroz (BRS Curinga) cultivado em solo LVAb.

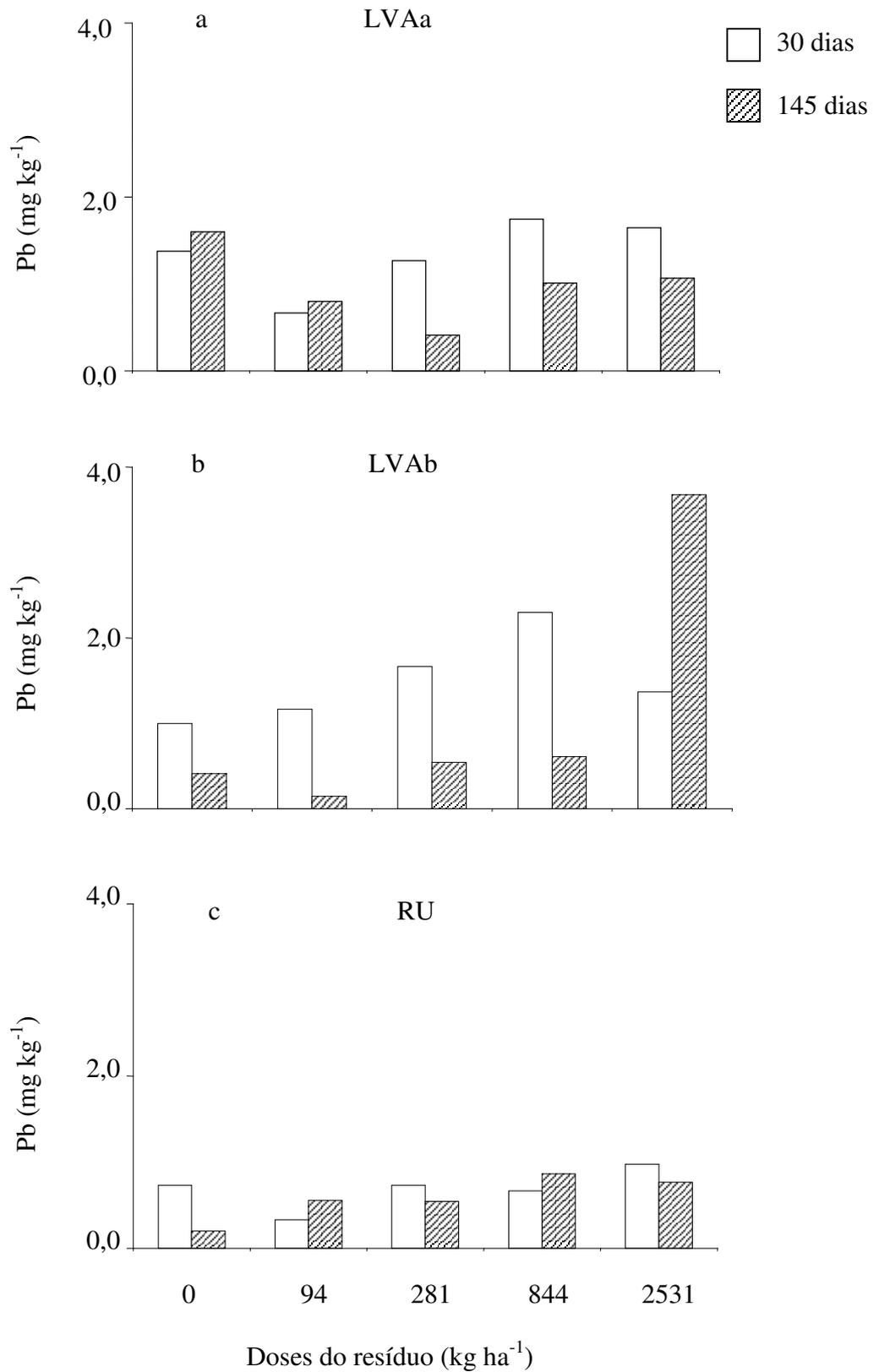
## RU



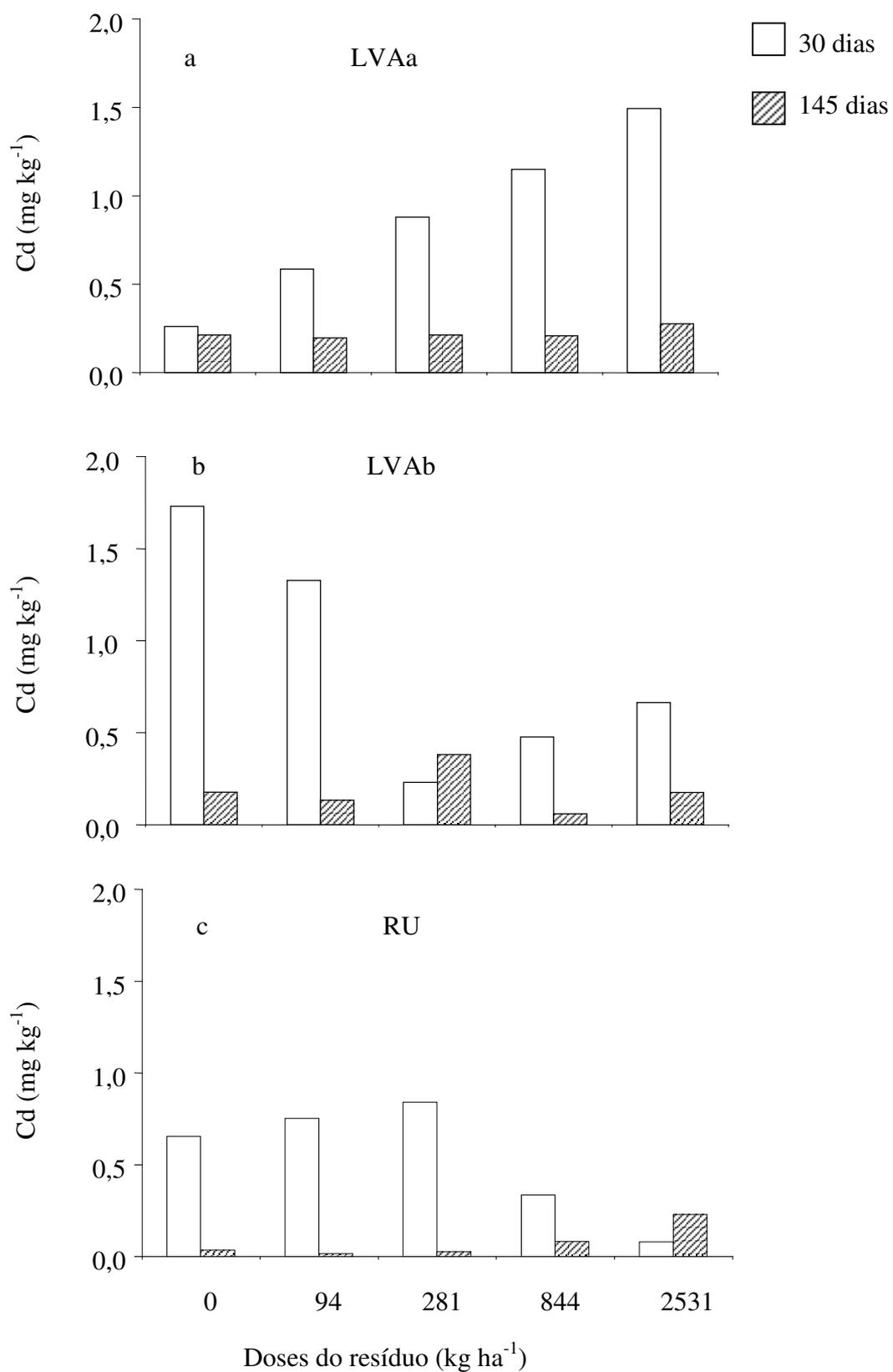
**Figura 13** - Produção de matéria seca (MS) na parte aérea, raiz e total das plantas de arroz (BRS Curinga) cultivado em solo RU.



**Figura 14** - Fração biodisponível de zinco, aos 30 e 145 dias de incubação, em função das doses do resíduo nos solos: LVAa; LVAb e, RU



**Figura 15** - Fração biodisponível de chumbo, aos 30 e 145 dias de incubação, em função das doses do resíduo nos solos: LVAa; LVAb e, RU



**Figura 16** - Fração biodisponível de cádmio, aos 30 e 145 dias de incubação, em função das doses do resíduo nos solos: LVAa; LVAb e, RU

### 4.3. Zinco, Chumbo e Cádmio na Planta

#### 4.3.1. Zinco

Com o aumento da dose do resíduo no sistema, a concentração de zinco na raiz da planta de arroz mostraram-se estatisticamente iguais no solo LVAA, mas com uma tendência a aumentar, conforme pode ser verificado na Figura 17a. Nas raízes das plantas do LVAb, ocorreu um aumento significativo da concentração de zinco quando da aplicação das 3 maiores doses de resíduo.

As raízes das plantas cultivadas sobre o RU apresentaram concentração média de quase o dobro da dos outros dois solos e, apesar de não terem apresentado diferença estatística entre as doses aplicadas, mostrou uma forte inclinação ao aumento dado pelo valor positivo do coeficiente “a”. Uma razão poderia ser a maior biodisponibilidade de zinco nesse solo (Figura 14c).

A maior concentração de Zn nas raízes, comparativamente à parte aérea dos 3 solos (Figura 17a e 17b), mostra que a planta utilizada apresentou algum mecanismo de restrição à transferência de zinco à parte aérea e desta para os grãos. Bonnacarrère et al. (2004) mencionam a tendência do zinco de se acumular nas raízes, principalmente quando absorvido em grandes quantidades, e a pequena translocação para a parte aérea.

Oliveira (1998), no entanto, cultivando arroz e utilizando lodo de esgoto, encontrou uma concentração maior desse elemento nas folhas do que nas raízes. Marques (1997), também trabalhando com lodo, menciona uma menor translocação de zinco para grãos de arroz, ocorrendo um acúmulo nas folhas.

Observando-se a Figura 17b, verifica-se que apenas o solo LVAb apresentou uma tendência ao aumento de concentração de zinco na parte aérea com o aumento da dose, sendo significativa a diferença entre a maior dose aplicada, o que pode ter sido em função da menor massa vegetal produzida (Figura 12a).

Segundo Fageria (2000), a concentração de zinco considerada tóxica nas folhas de arroz é de  $673 \text{ mg kg}^{-1}$  matéria seca de folhas. As concentrações de zinco observadas na maior dose nas plantas desenvolvidas no solo LVAb, foi de aproximadamente  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figura 17b), valores que provavelmente causaram fitotoxicidade nas plantas de arroz, dessa forma justificando a redução da matéria seca total observada na maior dose nessas plantas comparativamente aos outros 2 solos.

Nas folhas das plantas de arroz nos solos LVAA e RU, as concentrações de zinco observadas foram cerca de 30% da concentração observada nas plantas no LVAb na maior dose, e ficaram, segundo Fageria (2000), abaixo da concentração considerada fitotóxica (Tabela 2).

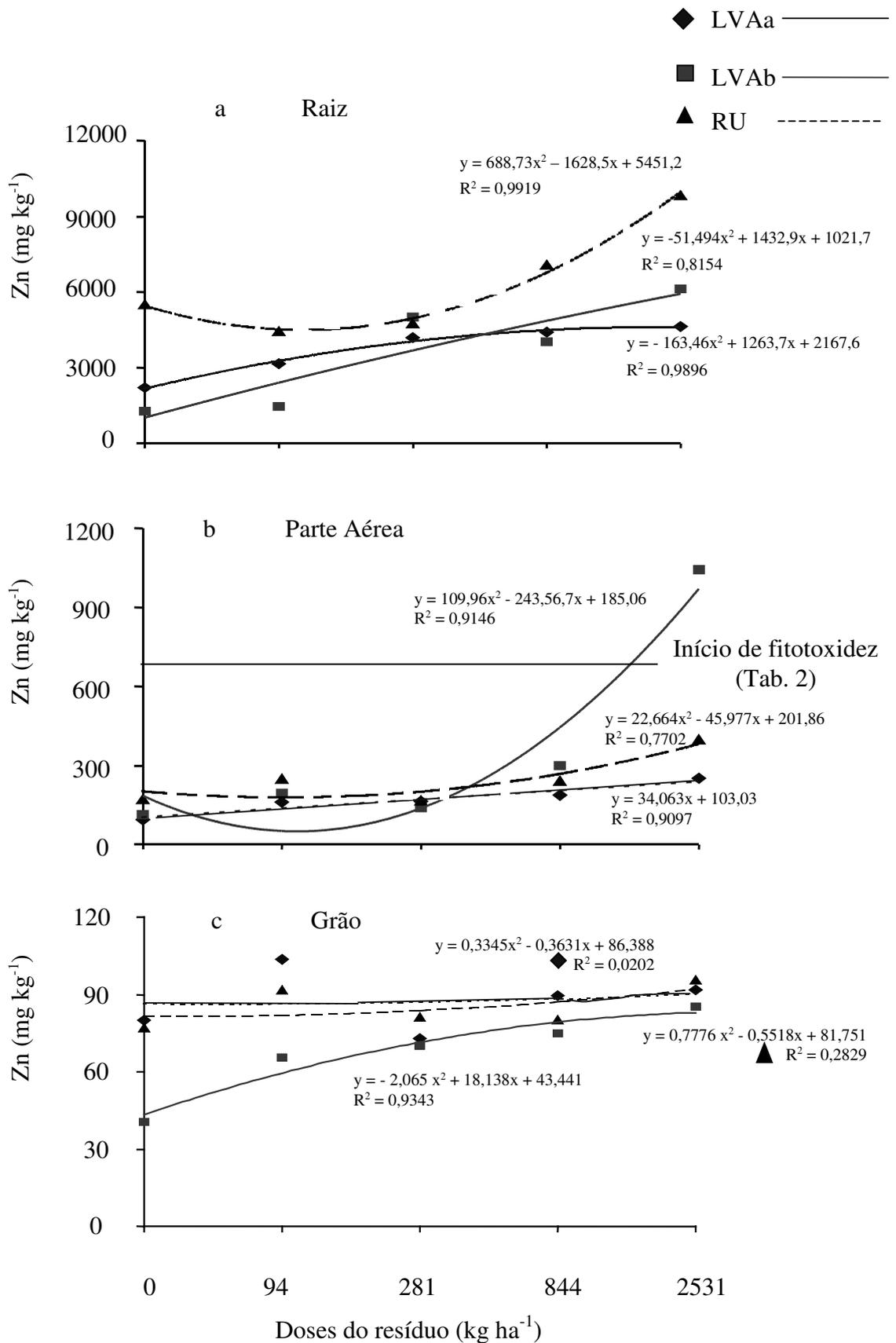
A diferença de concentração de zinco na parte aérea entre os solos LVAA e RU e o solo LVAb, pode ter sido em função da diluição promovida pela maior produção de matéria seca total daqueles 2 solos. Esses resultados podem ser confirmados pela massa total de zinco acumulada nas plantas de arroz desenvolvidas sobre o solo RU, que foram mais do dobro do zinco acumulado nas plantas de arroz desenvolvidas sobre LVAb, conforme pode ser verificado na Figura 20a. A maior biodisponibilidade de zinco no solo RU (Figura 14c), justifica essa maior acumulação.

A maior dose de resíduo mostrou diferença estatística entre as demais doses no acumulado de zinco na parte aérea tanto das plantas no solo LVAb, quanto das plantas no solo RU (Figura 20a).

Nos grãos, o zinco concentrou-se menos nas plantas coletadas no LVAb na testemunha quando comparadas às dos solos LVAA e RU (Figura 17c), que apresentaram concentrações semelhantes.

O LVAb, no entanto, apresentou ligeira tendência ao aumento de concentração de zinco nos grãos com o aumento da dose aplicada. Resultado semelhante foi encontrado por Moraes et al. (2004) que correlacionaram teor de zinco no grão com o teor de zinco de adicionado ao solo. Oliveira et al. (2005) aumentando as doses de resíduos contendo zinco e cádmio em plantas de arroz, observaram uma redução do acúmulo e da concentração de Zn nos grãos pela menor transferência do Zn acumulado nas raízes para a folha e desta para os grãos. Este mecanismo de retenção de metais pelas raízes das plantas (tolerância) é mencionado por Kabata-Pendias & Pendias (1992) e Mesquita (2002), citados por Oliveira et al. (2005).

Segundo recomenda a OMS (1998), o limite de ingestão máxima de zinco, para homens de 70 kg, é de 45 mg kg<sup>-1</sup>. Fageria et al. (1995) citam como normais concentrações de 96 mg kg<sup>-1</sup> em arroz de sequeiro e 113 mg kg<sup>-1</sup> em arroz irrigado e a maior concentração encontrada nos grãos analisados foi de 103 mg kg<sup>-1</sup>. Haveria, assim, a necessidade de ingestão de 434 g de grãos de arroz não polido (em peso cru) para atingir o limite da OMS, uma quantidade muito acima da ingerida por uma pessoa.



**Figura 17** - Concentração de zinco na parte aérea, raiz e grãos de arroz (BRS Curinga) nos solos: LVAa; LVAb e, RU.

### 4.3.2. Chumbo

As raízes e parte aérea, crescidas em solo LVAA e solo RU, apresentaram concentrações de chumbo que não variaram estatisticamente com o aumento da dose de resíduo aplicada (Figuras 18a e 18b). Estes solos apesar de terem suportado maior biomassa (Figuras 11c e 13c), acumularam menor massa de chumbo nas plantas (Figura 20b), comprovando a menor biodisponibilidade desse metal (Figuras 15a e 15c).

As plantas de arroz desenvolvidas no solo LVAb, apresentaram diferenças significativas nas concentrações de chumbo da raiz e da parte aérea, tendo ambas as partes do vegetal apresentado maiores concentrações nas maiores doses aplicadas (Figuras 18a e 18b). A massa de chumbo absorvida pelas plantas (acumulado) (Figura 20b), também foi maior neste solo, função direta da maior biodisponibilidade do metal nesse solo (Figura 15b).

A concentração de chumbo nas plantas de arroz desenvolvidas no solo LVAb foi significativamente maior que a das plantas desenvolvidas nos outros 2 solos sendo o dobro da encontrada nas do RU e 5 vezes mais a concentração em plantas no LVAA.

Na maior dose, as plantas do LVAb apresentaram concentração de  $32 \text{ mg kg}^{-1}$ , 60% superior aos  $20 \text{ mg kg}^{-1}$ , mencionado por Faquin (2001) para níveis tóxicos em plantas (Tabela 2).

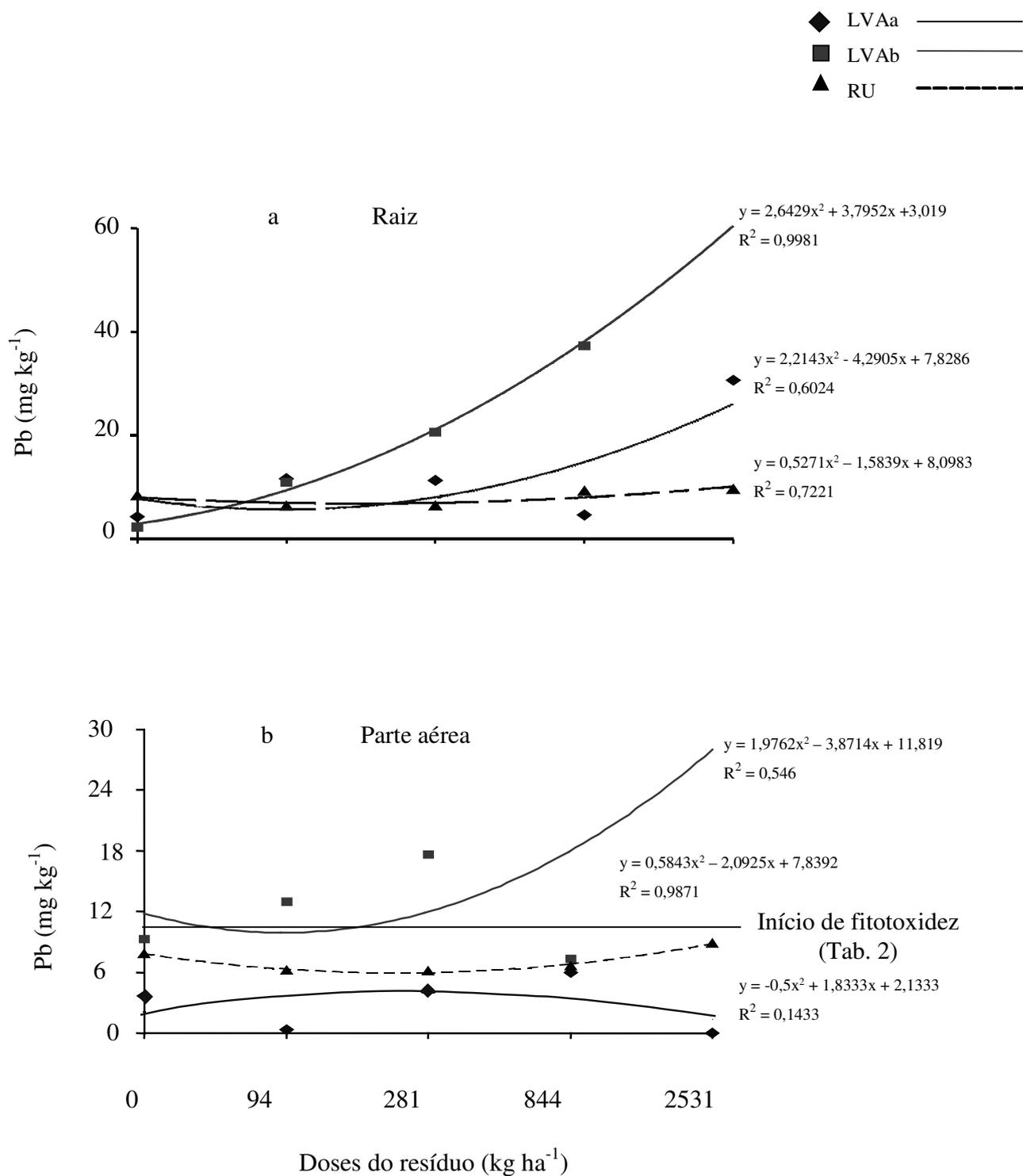
O pH mais baixo apresentado pelo LVAb (Tabela 5) aumentou a biodisponibilidade de chumbo nesse solo (Figura 15b). O aumento de absorção pode também ter contribuído para a maior taxa de redução da biodisponibilidade verificada dentre os 3 solos estudados (Figuras 15a, 15b e, 15c).

O acúmulo de chumbo pelas plantas, maior nas desenvolvidas no LVAb, foi, na média, 3 vezes maior que nas plantas do RU e quase 8 vezes que as plantas do LVAA. Esse acúmulo crescente de chumbo, levou à fitotoxicidade apresentada nas plantas do solo LVAb, tendo contribuído com a redução de produção em mais de 20%, acima, portanto, dos 10%, limite especificado por Fageria (2000) para determinação de fitotoxidez.

Sharma e Dubey (2005) mencionam a acentuada redução na produtividade de culturas crescendo em solos contaminados com chumbo e que características do solo como o pH e CTC afetam a disponibilidade e remoção do chumbo pelas plantas.

Borges e Coutinho (2004), citando MacLean (1969), relataram a diminuição na absorção de Pb por plantas com o aumento do teor de matéria orgânica e pH do solo (como verificado nos LVAA e RU). De acordo com esses autores, o íon  $\text{Pb}^{2+}$  pode formar complexos com compostos húmicos do solo e a calagem, aumentando o pH do solo, aumenta, provavelmente, a capacidade da matéria orgânica em complexar o metal.

A maior produção de biomassa das plantas no solo LVAA e RU, quando comparada à produzida no LVAb, mostram uma melhor condição fisiológica o que, segundo Alloway (1995), promove o aumento do chumbo precipitado nas paredes das células da raiz reduzindo sua translocação para a parte aérea.



**Figura 18** - Concentração de chumbo na raiz e parte aérea de arroz (BRS Curinga), em função da dose de resíduo, nos solos: LVAa; LVAb e, RU.

#### 4.3.3. Cádmio

Como se pode observar nas Figuras 19a e 19b, as concentrações de cádmio nas raízes e folhas foram semelhantes nos 3 solos estudados, aumentando com a dose aplicada e sendo numericamente maior nas plantas do solo LVAb. A maior dose aplicada diferiu estatisticamente nos 3 solos estudados.

Estatisticamente as plantas apresentaram a mesma concentração de cádmio nas raízes e parte aérea sendo que na maior dose as desenvolvidas em solo LVAb apresentou um valor duas vezes maior ao valor considerado fitotóxico (Tabela 2).

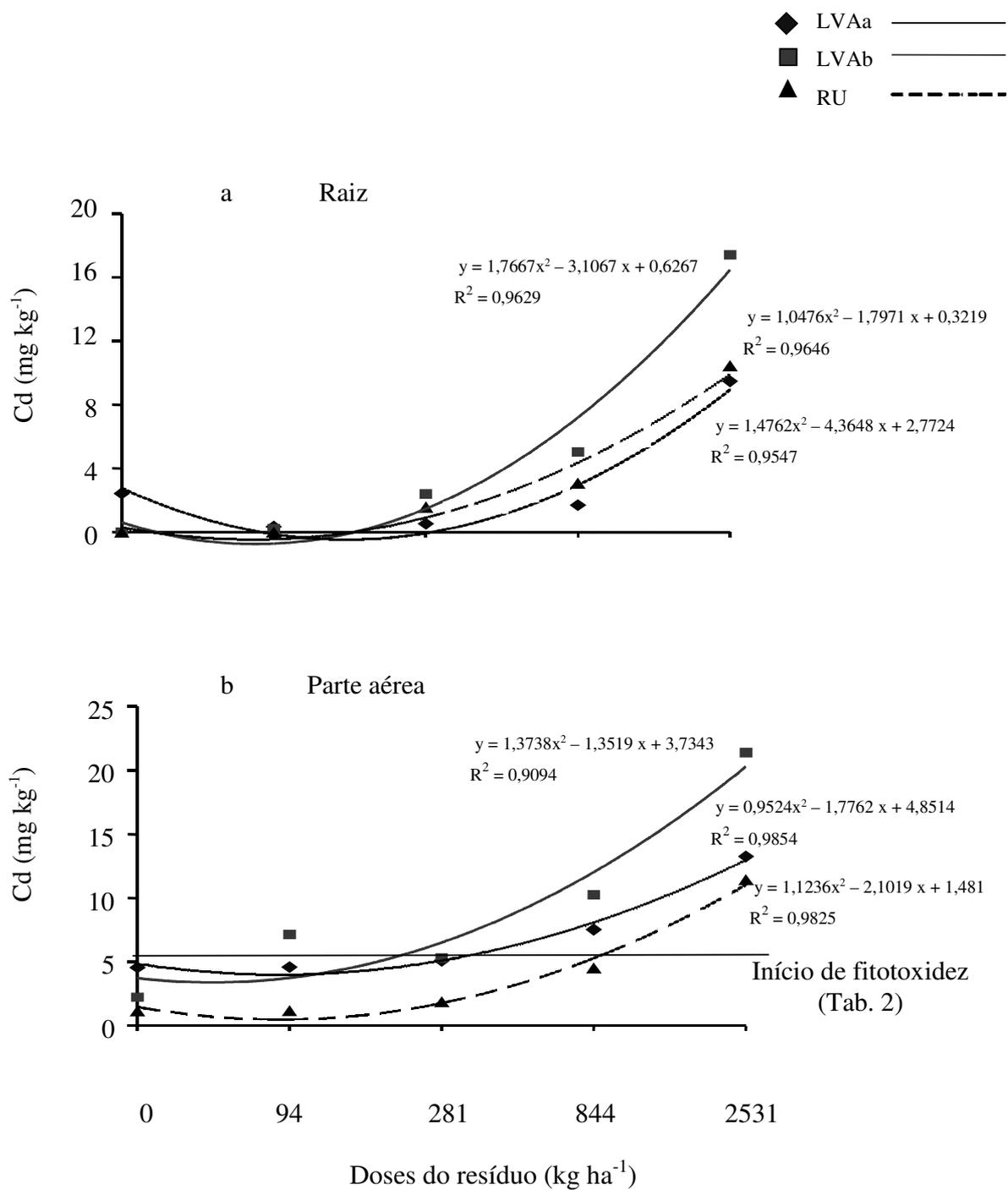
Conforme já mencionado no item 4.2, a provável razão pode ser devida ao antagonismo entre o zinco biodisponível e o cádmio (FAQUIN, 2001), pois a baixa biodisponibilidade de zinco (Figura 14b) deve ter contribuído para o aumento da absorção de cádmio pelas raízes.

A massa total de cádmio absorvida pelas plantas (média de todos os tratamentos) foi semelhante nos solos estudados sendo maior no LVAa apenas na testemunha. A absorção de cádmio pelas plantas é, provavelmente, responsável pela já mencionada redução da fração biodisponível desse elemento, em todos os solos (Figura 16a, 16b e 16c).

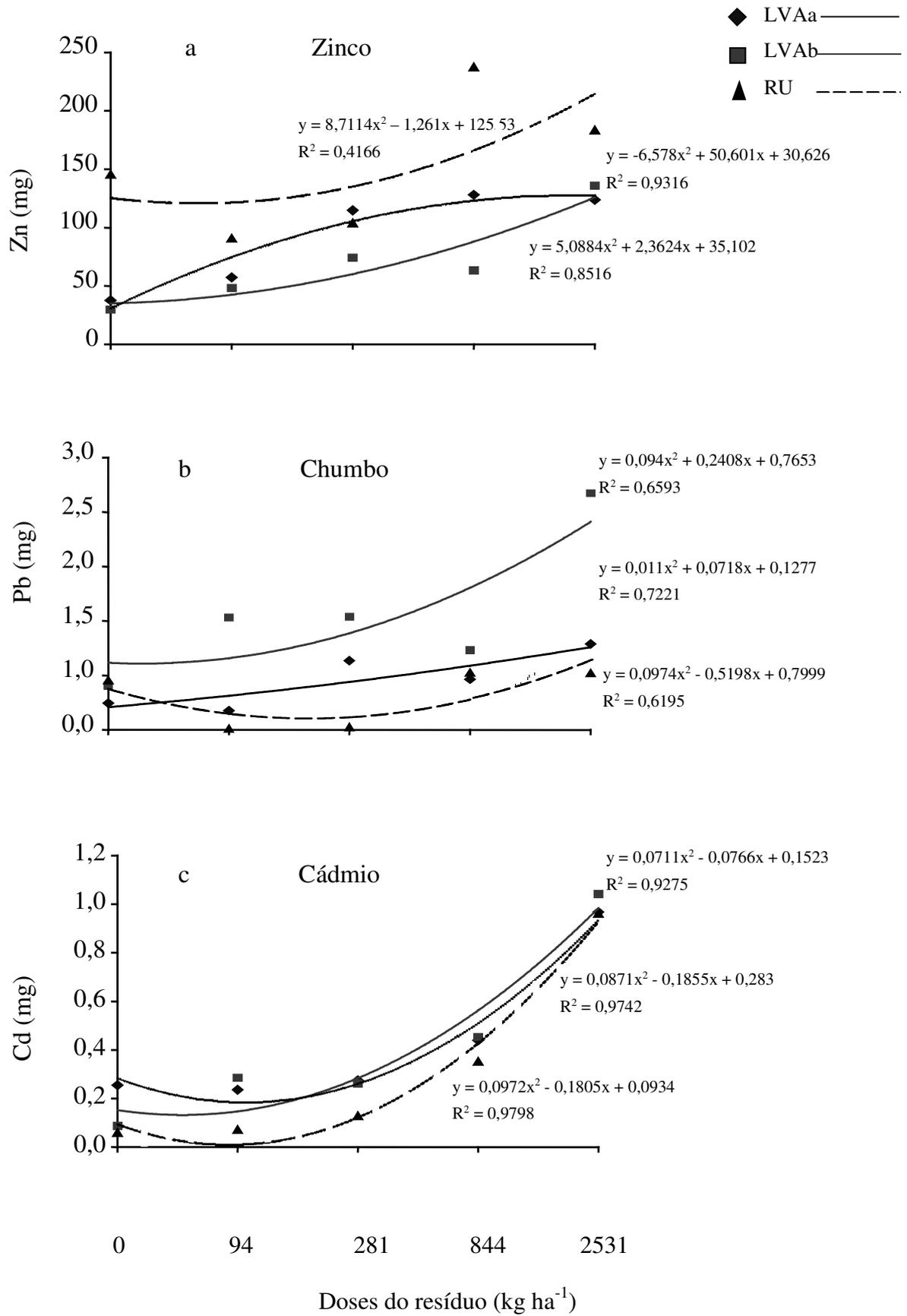
Nos grãos, não foi constatada a presença de cádmio, o que mostra que a planta conseguiu reter este elemento nas outras partes do vegetal.

Oliveira et al. (2005), citando Kabata-Pendias & Pendias (1992) e Alloway (1995), informam que  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , presentes em maior concentrações no RU (Tabela 5), interagem com o Cádmio de forma que este elemento diminui sensivelmente sua atividade na planta.

Alloway (1995), menciona a competição de cálcio com o cádmio, reduzindo a absorção desse último pelas plantas.



**Figura 19** - Concentração de cádmio na raiz e parte aérea da planta de arroz (BRS Curinga) nos solos: LVAa; LVAb e, RU.



**Figura 20** - Acumulado de zinco, chumbo e cádmio na planta de arroz (BRS Curinga) cultivada em solos: LVAa; LVAb e, RU, em casa de vegetação

## 5. CONCLUSÕES

O resíduo utilizado foi eficiente como fornecedor de zinco para a cultura de arroz desenvolvida em solos com pH maior que 5,5;

Houve um maior acúmulo de zinco e de chumbo nas raízes da planta enquanto o cádmio concentrou-se na parte aérea;

Não houve concentração de chumbo e cádmio nos grãos e a do zinco está dentro da faixa considerada normal;

O solo ácido (LVAb), apresentou valores de zinco e de cádmio acima do considerado fitotóxico na maior dose do resíduo aplicado;

No solo ácido LVAb, o resíduo utilizado provocou fitotoxicidade por chumbo na cultura do arroz;

A alta concentração de chumbo no resíduo o impede de ser utilizado como fonte de zinco.

## **6. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O presente estudo permitiu vislumbrar a possibilidade de pesquisas futuras abrangendo outras utilizações do resíduo estudado, como seu uso em silvicultura, e mesmo o uso de outros resíduos siderúrgicos que apresentando menores concentrações de chumbo, como os pós de aciaria ou a própria lama de alto-forno, mereceriam estudos similares como fonte de zinco para culturas.

Estes estudos seriam uma contribuição a mais na constante busca pela redução da poluição ambiental e pela economia de recursos naturais.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; van RAIJ, B.; SANTOS, W. R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, n.3, p.463-468, 1995.

ACCIOLY, A. M. G.; ARAÚJO, J. C. T.; NASCIMENTO, C. W. A. Absorção de zinco e produção de matéria seca por plantas de milho cultivadas em solos incubados com lodo de esgoto. **FertiBio**. Lages, SC. 2004. CD-ROM.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. London, Blackie A. & P., second edition, 1995. 386p.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.16, n.2, p.271-276, 1992.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. **Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo podzólico vermelho-amarelo**. Tese de doutorado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1993. 163p.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; DIAS, L. E.; BARROS, N. F. Aplicação de resíduos siderúrgico em um latossolo: efeitos na correção do solo e na disponibilidade de nutrientes e metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.17, p.299-304. 1993

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Formas químicas de zinco e sua absorção por plantas de milho cultivadas em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.18, n.2, p.313-320, 1994.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade e metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, p.9-16, 1997a.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; GOMES, M. F.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, p.17-21, 1997b.

AMARAL, R. D. **Avaliação de um resíduo da indústria de zinco como corretivo da acidez e fertilizante do solo e fonte de metais pesados para plantas**. Tese de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1992. 70p.

ANDRADE, S. A. L.; ABREU C. A.; ABREU M. F.; SILVEIRA A. P. D. Interação de chumbo, da saturação por bases do solo e de micorriza arbuscular no crescimento e nutrição mineral da soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** vol.27 n.5 pág. 945-954. 2003.

ARAÚJO, L. A. **Manual de siderurgia**. Editora Arte e Ciência. 1997. 470p.

ARAÚJO, W. S. **Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos das principais classes de solo do Brasil**. Tese de mestrado – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí, RJ. 1998. 93p.

ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos das principais classes de solo do Brasil. **XVII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. Brasília, DF. 1999. CD-ROM.

ARAÚJO, J. C. T.; NASCIMENTO C. W. A. Redistribuição entre frações e teores disponíveis de zinco em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol.29 no.4 Viçosa Jul/Ago. pág. 635-644. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-10004**: Classificação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 16p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos. Rio de Janeiro. 21p.

BARBOSA FILHO, M. P.; DYNIA, J. F.; ZIMMERMANN, F. J. P. Resposta do arroz de sequeiro ao zinco e ao cobre com efeito residual para o milho. **Revista brasileira de ciência do solo**, no.14 333-338. Campinas. 1990.

BARBOSA FILHO, M. P.; FAGERIA, N. K.; SILVA, O. F.; BARBOSA, A. M. Interações entre calagem e zinco na absorção de nutrientes e produção de arroz de sequeiro em casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.16, p.355-360. 1992.

BEHLING, M., **Avaliação do potencial agrícola e dos impactos provocados pela aplicação de resíduos industriais num planossolo**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2005. 108p.

BELASQUE JÚNIOR, J.; PRADO, A. L.; SANTOS, A. C. C.; COUTINHO, E. L. M. Efeito de diferentes doses de zinco sobre dois cultivares de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições de casa de vegetação. **XVII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. Brasília, DF. 1999. CD-ROM.

BERTON, R. S.; VALADARES, J. M. A. S.; CAMARGO, O. A.; BATAGLIA, O. C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO<sub>3</sub> na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, n.4, p.685-691, 1997.

BONNECARRÈRE, R. A. G.; LONDERO, F. A. A.; SANTOS, O.; SCHMIDT, D.; PILAU, F. G.; MANFRON, P. A.; DOURADO NETO, D. Resposta de genótipos de arroz irrigado à aplicação de zinco. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia**. v.10. p 214-222, jul. 2004.

BORGES, M. R.; COUTINHO E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II – Disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol.28 n.3, pág. 557-568, 2004.

BRILHANTE, O. M.; REZENDE, S. B. Detecção da poluição por metais pesados em poeiras, sedimentos, solos, águas pluviais e sistemas de saneamento mediante magnetismo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, n.3, p.469-475, 1995.

BURAK, D. L.; FONTES, M. P. F. Adsorção simultânea de cádmio, zinco, cobre e chumbo em dois latossolos do estado de minas gerais. **FertiBio**. Santa Maria, RS. 2000. CD-ROM.

CHLOPECKA, A.; BACON, J. R.; WILSON, M. J.; KAY, J. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.1, p. 69-79, 1996.

COSTA, M. C. R., **Avaliação da contaminação ambiental por metais pesados em áreas rurais próximas a uma indústria de reciclagem de chumbo no Vale do Paraíba do Sul – SP**. Tese de doutorado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica. 2002. 210p.

DAVIS, A.; LINK, T. E.; BAUGH, K.; WITHMAN, R. Stabilization of lead in acid mine filtercake by addition of alkaline tailings. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n.5, p. 1077-1082, 1996.

DIEHL, R. C.; ASSMAN, R. T. S.; ASSMANN, A. L.; BOBATO A.; VICCINI R.; CAMBRUZZI, M. A.; STEINER M. Efeito de zinco sobre a produtividade de milho cultivado em sistema de plantio direto. **XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. Jaboticabal, SP. 2003. CD-ROM.

DUBOC, E.; BONO, J.A.M.; GONZATTI, J.C.; ZANONI, J.H. Níveis de zinco e boro no substrato para produção de mudas de *Hevea brasiliensis*. **XVII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. Brasília, DF. 1999. CD-ROM.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solos**. 2ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997, 214p.

EUCLYDES, R. F. **Manual de utilização do programa SAEG (Sistema para análises estatísticas e genéricas)**. Viçosa, MG: Imprensa Universitária, 1983. 59p.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; BEHLING, M. Proposição de valores de referência para a concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros. **FertiBio**. Rio de Janeiro, RJ. 2002. CD-ROM.

FAGERIA, N. K.; FERREIRA, E.; PRABHU, A. S.; BARBOSA FILHO, M. P.; FILIPPI, M. C. Seja doutor do seu arroz. **Arquivo Agrônomo** n.9. Potafos, jun 1995. 20p.

FAGERIA, N. K. Níveis adequados e tóxicos de zinco na produção de arroz, feijão, milho, soja e trigo em solo de Cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, PB V.4, n.3, p.390-395, 2000.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Textos acadêmicos. Ufla/Faepe. Lavras, MG 2001. 182p.

FAVARIN, J. L.; MARINI, J. P. Importância dos micronutrientes para a produção de grãos. <http://www.snagricultura.org.br/artigos/artitec-micronutrientes.htm>. 2000. Acesso em abril de 2006.

FERNANDES, D. M.; ERASMO, E. A. L.; MACHADO NETO, L. S. Efeito de diferentes níveis e modo de aplicação do zinco na produção de grãos de milho, cultivado num latossolo vermelho amarelo distrófico sob vegetação de cerrado. **XVII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. Brasília, DF. 1999. CD-ROM.

FORMOSINHO, S. J.; PIO, C. A.; BARROS J. H.; CAVALHEIRO, J. R. Parecer Relativo ao Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos. **Comissão Científica Independente de Controle e Fiscalização Ambiental da Co-Incineração**. Aveiro, Maio de 2000. 319 p.

FURTINI NETO, A. E.; VALE, F. R.; RESENDE, A. V.; GUILHERME, L. R. G.; GUEDES, G. A. A. **Fertilidade do solo** – textos acadêmicos. Ed. Ufla/Faepe. Lavras, MG. 252p. 2001.

GOMES, P. C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em latossolo vermelho-amarelo**. Tese de doutorado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1996. 161p.

GOMES, M. F. **Contaminação do solo por metais pesados pela adição de fertilizantes e corretivos**. Tese de mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí, RJ. 1993. 40p.

GONÇALVES JR., A. C.; LUCHESE, E. B.; ANDREOTTI, M.; SACON, E.; PRESTES, A. L.; TRAUTMANN, R. R.; RIBEIRO, O. L.; BURIN, A.; MONDARDO, E. Fitodisponibilidade de zinco em cultura de milho em função da adubação com este micronutriente e diferentes doses de NPK em solo arenoso. **XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. Jaboticabal, SP. 2003. CD-ROM.

GUIMARÃES, C. M.; FAGERIA, N. K.; BARBOSA FILHO, M. P. Como a planta de arroz se desenvolve. **Arquivo Agrônômico**, n.13. set. 2000. 12p.

HOUAISS, A. **Dicionário da Língua Portuguesa**, Rio de Janeiro, 2001. 2922p.

IBEKWE, A. M.; ANGLE, J. S.; CHANEY, R. L.; BERKUM, P. Sewage sludge and heavy metal effects on nodulation and nitrogen fixation of legumes. **Journal of environmental quality**, Madison, v. 24, n.6, p. 1199-1204, 1995.

IBS, Instituto Brasileiro de Siderurgia. <http://www.ibs.org.br/estatisticas2.asp> . Acesso em abril de 2006.

IISI, International Iron and Steel Institute. **The management of steel plant ferruginous by-products**. Brussels, 1994. 50 p.

KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, v. 30: 485-492. 2001.

KABATA-PENDIAS, A. PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, Florida, CRC Press, 1984. 315p.

KELLER, C.; VÉDY, J. C. Distribution of cadmium fractions in two forest soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 23:987-999, 1994.

KLAUBERG FILHO, O. **Ecologia e atividade de fungos micorrízicos arbusculares em solo poluído com metais pesados**. Tese de doutorado - Universidade Federal de Lavras, Lavras MG. 1999. 161p.

LATIMER, S. D.; DEVALL, M. S.; THOMAS, C.; ELLGAARD, E. G.; KUMAR, S. D.; THIEN, L.B. Dendrochronology and heavy metal deposition in tree rings of baldcypress. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.6, p. 1411-1419, 1996.

LIN, Z. Q.; BARTHAKUR, N. N.; SCHUEPP, P. H.; KENNEDY, G. G. Uptake and translocation studies in balsam fir seedlings with <sup>54</sup>Mn and <sup>65</sup>Zn radioisotopes applied to soil surfaces. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.1, p. 92-96, 1996.

LINDSAY, W. L., NORWELL, W. A. Development of a DTPA test zinc, iron, manganese and copper. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v.42, p.421-428, 1978.

LOPES, A. S. **Manual internacional de fertilidade do solo**. Associação brasileira para pesquisa da potassa e do fosfato. Piracicaba, São Paulo. 177p. 1998.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola**. Ed. Agronômica Ceres. São Paulo, 1976. 528p.

MARCHIOL, L.; LEITA, L.; MARTIN, M.; PERESSOTTI, A.; ZERBI, G. Physiological responses of two soybean cultivars to cadmium. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.3, p. 562-566, 1996.

MARSOLA, T; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Acumulação de cobre e zinco em tecidos do feijoeiro em relação com o extraído do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. vol.9 n.1 pág. 92-98, 2005.

MARQUES, V. S. **Efeitos de zinco e cádmio em arroz (*Oriza sativa* L.) cultivado em solução nutritiva e em solo tratado com lodo de esgoto enriquecido**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica. 1997. 146 p.

MATOS, A. T. **Fatores de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1994. 110p.

MEDEIROS, F. T. P., **A fabricação do gusa**. Companhia Siderúrgica Nacional. Apostila. 15p, 1988.

MERMUT, A. R.; JAIN, J. C.; SONG, L.; KERRICH, R.; KOZAK, L.; JANA, S. Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.4, p. 845-853, 1996.

- MILARÉ, E. **Direito do ambiente**. Ed. Revista dos Tribunais. São Paulo, 2000. 687p.
- MILLER, W. P., MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W. Effect of Sequence in extraction of Trace Metals from Soils. **Soil Science Society American Journal** v.50, p. 598- 601, 1986.
- MINISTÉRIO DE ESTADO DA SAÚDE. Portaria n. 518/GM de 25 de março de 2004. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, n.59, p. 266-270, 26 mar. 2004. Seção 1.
- MORAES, M. F.; SANTOS, M. G.; BERMÚDEZ-ZAMBRANO, O. D.; MALAVOLTA, M.; RAPOSO, R. W. C.; CABRAL, C. P.; MALAVOLTA, E. Resposta do arroz em casa de vegetação a fontes de micronutrientes de diferentes granulometria e solubilidade. **FertiBio**. Lages, SC. 2004. CD-ROM
- MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia do solo**. Ed. Ufla. Lavras, MG. 625p. 2002.
- NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** vol.28 n.6 Pág.965-971, 2004.
- NICKELSON, S. A., WEST, S. D. Renal cadmium concentration in mice and shrews collected from forest lands treated with biosolids. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.1, p. 86-91, 1996.
- OLIVEIRA, C. **Avaliação do potencial de contaminação de dois solos agrícolas com lodo enriquecido com cádmio, chumbo e zinco**. Tese de doutorado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 1998. 188p.
- OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MARQUES, V. S.; MAZUR, N. Efeitos da aplicação do lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco na cultura do arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29 n.1 Pág. 109-116, 2005.
- ONKEN, B. M.; HOSSNER, L. R. Plant uptake and determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. **Journal of Environmental Quality**, v.25, n.2, p. 373-381, 1995.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Elementos traço na nutrição e saúde humanas**. Ed. Roca Ltda. São Paulo, SP. 297p. 1998.
- PAIVA, H. N.; CARVALHO, J. G.; SIQUEIRA, J. O.; CORRÊA, J.B. D.; MIRANDA, J. R. P. Fitotoxicidade de cd, ni, pb e zn no ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (mart.) standl. ) em solução nutritiva. **XVII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. Brasília, DF. 1999. CD-ROM
- PEREIRA, G. A.; SILVA, M. L. S.; BORGES, W. L. B.; ALVES, C. C.; FURLANI JÚNIOR, E.; LAZARINI, E.; BUZETTI, S. Estudo da interação entre níveis de zinco no solo e saturação por bases no desenvolvimento de plantas de café (*Coffea arabica* L.). **FertiBio**. Santa Maria, RS. 2000. CD-ROM.

RAMALHO, J. F. G. P. **Metais pesados em solos com diferentes usos agrícolas no estado do Rio de Janeiro**. Tese de doutorado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí, RJ. 1996. 143p.

RONQUETI, E. C. ANDRADE, F. C.; FERNANDES, R. B. A. FONTES, M. P. F. Avaliação da adição de doses equivalentes aos valores de alerta e intervenção para metais pesados em dois diferentes solos e absorção desses elementos por plantas. **FertiBio**. Lages, SC. 2004. CD-ROM.

SANTOS, G. C. G.; CAMARGO, O. A.; ABREU, C. A.; BERTON, R. S. Pós-de-aciaria como fonte de zinco para as plantas. **FertiBio**. Santa Maria, RS. 2000.

SANTOS, F. S., **Contaminação de um agrossistema por metais pesados em função do uso de agroquímicos sob diferentes manejos agrícolas**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2001. 90p.

SANTOS, F. S., **Remediação da contaminação com metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos da produção de zinco**. Tese de doutorado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2005. 111p.

SANTOS, F. S.; HOFFMANN, R. B.; MAGALHÃES, M. O. L.; MACIEL, M. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Acúmulo e distribuição de zn em leguminosas desenvolvidas em solução nutritiva contaminada. **FertiBio**. Lages, SC. 2004. CD-ROM

SCOTT, K. Cause and control of losses of chromium during nitric-perchloric acid oxidation of aquatic sediments. **Analyst**, Cambridge (Inglaterra), v.103, 754-758. 1978.

SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal Plant Physiology**, vol.17 n.1 Pág. 35-52, 2005.

SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. Desorption and extraction of selected heavy metal from soils. **Soil Science Society of America Journal**. 56: 415-423. 1992.

SILVA, A. J. **Metais pesados em plantas de milho (*Zea mays* L.) cultivadas com diferentes fontes e doses de fósforo, formas de localização de diferentes fertilizantes e níveis de calagem**. Tese de doutorado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1993. 135p.

SILVA, L. M.; LEMOS, L. B.; CRUSCIOL, C. A. C.; MATEUS, G. P. Eficiência de utilização de micronutrientes em cultivares de feijão em razão da calagem. **FertiBio**. Lages, SC. 2004. CD-ROM.

SIMÃO, J. B. P. **Mitigação da fitotoxidez de metais pesados no solo, através do uso de materiais orgânicos e inorgânicos**. Tese de doutorado - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 1999. 135 p.

SIMONETE, M. A.; TEIXEIRA, C.F.A.; MANTOVANI, A.; NEUWALD, O.; GUEDES, S.F.F.; ENGEL, F.L.; SOUZA, A. G.; COSTA, A. CHAVES, D.V.; THOMÉ, L.A.; HOESCHL, A. R. Disponibilidade de zinco para o milho em função da aplicação de adubação fosfatada. **FertiBio**. Lages, SC. 2004. CD-ROM.

SOARES, C. R. F. S.; GRAZZIOTTI, P. H.; SIQUEIRA, J. O.; CARVALHO, J. G.; MOREIRA, F. M. S. Toxidez de zinco no crescimento e nutrição de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.36, n.2, p.339-348, 2001.

SOARES, E.R. **Mobilidade de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético de Candiota-RS**. Tese de mestrado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1994. 58p.

SOARES, F. S. **Remediação da contaminação com metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos da produção de zinco**. Tese de doutorado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2005. 111p.

SOARES, M. **Homepage Desenvolvida por Marco Soares, atualizado em 13/07/2004. Apresenta informações sobre ferro e aço. Disponível em: <http://myspace.eng.br/eng/mat/aco1.asp>. Acesso em 20 ago. 2004.**

TAN, K.H. **Environmental soil science**, New York, NY. Ed. Marceel Dekker, inc. 1994. 304p.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. **Boletim técnico** nº5, 2ª ed. Departamento de solos, UFRGS, porto Alegre, 1995. 174p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry** 51(7): 844-851, 1979.

URE, A.; QUEVAUVILLER, P. H.; MUNTAU, H. & GRIEPINK, B, Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the Communities. Intern. **J. Environ Anal. Chem.**, v.51. p.135-151. 1993.

YIN, Y.; ALLEN, H. E.; LI, Y; HUANG, C. P.; SANDERS, P. F. Adsorption of mercury (II) by soil: effects of pH, chloride and organic matter. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.4, p. 837-844, 1996.

YOO, M. S.; JAMES, B. R. Zinc extractability as a function on pH in organic waste-amended **Soil Science**, v. 167 n.4 p. 246:259, 2002.

## **8. ANEXOS**

**Tabela 10** - Análise da variação de produção de matéria seca de raízes, parte aérea e total, das plantas desenvolvidas nos solos: LVAa; LVAb e, RU em função das doses de resíduo aplicadas.

Adição de Resíduos	RAÍZES			PARTE AÉREA			TOTAL		
	LVAa	LVAb	RU	LVAa	LVAb	RU	LVAa	LVAb	RU
kg ha <sup>-1</sup>	g			g			g		
0	15,5 <sup>Aa</sup>	19,4 <sup>Aa</sup>	24,1 <sup>Aa</sup>	47,1 <sup>Aa</sup>	38,2 <sup>Aa</sup>	55,1 <sup>Aa</sup>	65,5 <sup>Aa</sup>	64,5 <sup>Aa</sup>	88,2 <sup>Aa</sup>
94	16,3 <sup>Aa</sup>	28,1 <sup>Aa</sup>	16,4 <sup>Aa</sup>	50,1 <sup>Aa</sup>	31,9 <sup>Aa</sup>	62,4 <sup>Aa</sup>	68,1 <sup>Aa</sup>	66,1 <sup>Aa</sup>	84,6 <sup>Aa</sup>
281	28,9 <sup>Aa</sup>	13,3 <sup>Aa</sup>	20,5 <sup>Aa</sup>	52,2 <sup>Aa</sup>	42,4 <sup>Aa</sup>	56,0 <sup>Aa</sup>	85,2 <sup>Aa</sup>	61,2 <sup>Aa</sup>	86,1 <sup>Aa</sup>
844	25,3 <sup>Aa</sup>	18,0 <sup>Aa</sup>	33,0 <sup>Aa</sup>	52,0 <sup>Aa</sup>	35,6 <sup>Ab</sup>	59,9 <sup>Aa</sup>	81,3 <sup>Aa</sup>	57,9 <sup>Ab</sup>	101,7 <sup>Aa</sup>
2531	22,7 <sup>Aa</sup>	15,8 <sup>Aa</sup>	17,5 <sup>Aa</sup>	55,2 <sup>Aa</sup>	31,5 <sup>Ab</sup>	68,5 <sup>Aa</sup>	81,0 <sup>Aa</sup>	50,4 <sup>Ab</sup>	94,5 <sup>Aa</sup>

\* Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Letras maiúsculas entre plantas desenvolvidas no mesmo solo e letras minúsculas compara os resultados da média entre os 3 solos.

**Tabela 11** - Análise de médias de concentração de zinco nas raízes, parte aérea e grãos em plantas de arroz desenvolvidas nos solos: LVAA; LVAb e, RU.

Adição de Resíduos	RAÍZES			PARTE AÉREA			TOTAL		
	LVAa	LVAb	RU	LVAa	LVAb	RU	LVAa	LVAb	RU
kg ha <sup>-1</sup>	mg Zn kg <sup>-1</sup>			mg Zn kg <sup>-1</sup>			mg Zn kg <sup>-1</sup>		
0	2201 <sup>Ab</sup>	94 <sup>Bb</sup>	5513 <sup>Aa</sup>	1268 <sup>Aa</sup>	113 <sup>Ba</sup>	172 <sup>Aa</sup>	80 <sup>Aa</sup>	41 <sup>Ab</sup>	77 <sup>Aa</sup>
94	3151 <sup>Aa</sup>	160 <sup>Ba</sup>	4452 <sup>Aa</sup>	1469 <sup>Aa</sup>	195 <sup>Ba</sup>	250 <sup>Aa</sup>	103 <sup>Aa</sup>	66 <sup>Aa</sup>	92 <sup>Aa</sup>
281	4188 <sup>Aa</sup>	163 <sup>Aa</sup>	4759 <sup>Aa</sup>	5006 <sup>Aa</sup>	139 <sup>Ba</sup>	167 <sup>Aa</sup>	73 <sup>Aa</sup>	70 <sup>Aa</sup>	82 <sup>Aa</sup>
844	4406 <sup>Aa</sup>	187 <sup>Aa</sup>	7078 <sup>Aa</sup>	4026 <sup>Aa</sup>	299 <sup>Ba</sup>	242 <sup>Aa</sup>	90 <sup>Aa</sup>	75 <sup>Aa</sup>	80 <sup>Aa</sup>
2531	4622 <sup>Aa</sup>	251 <sup>Aa</sup>	9832 <sup>Aa</sup>	6125 <sup>Aa</sup>	1042 <sup>Aa</sup>	399 <sup>Aa</sup>	92 <sup>Aa</sup>	85 <sup>Aa</sup>	96 <sup>Aa</sup>

\* Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Letras maiúsculas entre plantas desenvolvidas no mesmo solo e letras minúsculas compara os resultados da média entre os 3 solos.

**Tabela 12** - Análise de médias de concentração de chumbo nas raízes e parte aérea de plantas de arroz desenvolvidas nos solos: LVAa; LVAb e, RU.

Adição de Resíduos kg ha <sup>-1</sup>	RAÍZES			PARTE AÉREA		
	LVAa	LVAb	RU	LVAa	LVAb	RU
	mg Pb kg <sup>-1</sup>			mg Pb kg <sup>-1</sup>		
0	4,3 <sup>Aa</sup>	2,3 <sup>Ba</sup>	8,5 <sup>Aa</sup>	3,7 <sup>Ba</sup>	9,3 <sup>Ba</sup>	7,9 <sup>Aa</sup>
94	11,7 <sup>Aa</sup>	11,0 <sup>Ba</sup>	6,5 <sup>Aa</sup>	0,3 <sup>Bb</sup>	13,0 <sup>Ba</sup>	6,2 <sup>Ab</sup>
281	11,3 <sup>Aa</sup>	20,7 <sup>Ba</sup>	6,5 <sup>Aa</sup>	4,0 <sup>Ab</sup>	17,7 <sup>Ba</sup>	6,2 <sup>Ab</sup>
844	4,7 <sup>Aa</sup>	37,3 <sup>Aa</sup>	9,3 <sup>Aa</sup>	6,0 <sup>Aa</sup>	7,3 <sup>Ba</sup>	6,7 <sup>Aa</sup>
2531	30,7 <sup>Aa</sup>	61,0 <sup>Aa</sup>	9,7 <sup>Aa</sup>	0,0 <sup>Ab</sup>	32,3 <sup>Aa</sup>	8,9 <sup>Ab</sup>

\* Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Letras maiúsculas entre plantas desenvolvidas no mesmo solo e letras minúsculas compara os resultados da média entre os 3 solos.

**Tabela 13** - Análise de médias de concentração de cádmio nas raízes e parte aérea de plantas de arroz desenvolvidas nos solos: LVAa; LVAb e, RU.

Adição de Resíduos kg ha <sup>-1</sup>	RAÍZES			PARTE AÉREA		
	LVAa	LVAb	RU	LVAa	LVAb	RU
	mg Cd kg <sup>-1</sup>			mg Cd kg <sup>-1</sup>		
0	2,4 <sup>Ba</sup>	0,0 <sup>Ba</sup>	0,0 <sup>Aa</sup>	4,6 <sup>Aa</sup>	2,2 <sup>Bb</sup>	1,1 <sup>Cb</sup>
94	0,4 <sup>aa</sup>	0,2 <sup>Ba</sup>	0,0 <sup>Aa</sup>	4,6 <sup>Aa</sup>	7,2 <sup>Ba</sup>	1,2 <sup>Ca</sup>
281	0,5 <sup>aa</sup>	2,4 <sup>Ba</sup>	1,6 <sup>Aa</sup>	5,1 <sup>Aa</sup>	5,3 <sup>Ba</sup>	1,9 <sup>Ca</sup>
844	1,7 <sup>aa</sup>	5,0 <sup>Ba</sup>	3,1 <sup>Aa</sup>	7,5 <sup>Aa</sup>	10,3 <sup>Ba</sup>	4,5 <sup>Ba</sup>
2531	9,5 <sup>Aa</sup>	17,4 <sup>Aa</sup>	10,4 <sup>Aa</sup>	13,3 <sup>Aa</sup>	21,4 <sup>Aa</sup>	11,4 <sup>Aa</sup>

\* Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Letras maiúsculas entre plantas desenvolvidas no mesmo solo e letras minúsculas compara os resultados da média entre os 3 solos.

**Tabela 14** - Variação das médias da massa acumulada de zinco nas raízes, parte aérea das plantas desenvolvidas nos solos: LVAa; LVAb e, RU, na testemunha e nas 4 doses avaliadas.

Adição de resíduo  kg ha <sup>-1</sup>	SOLOS								
	LVAa			LVAb			RU		
	Raiz	Parte Aérea	Total	Raiz	Parte Aérea	Total	Raiz	Parte Aérea	Total
	mg Zn			mg Zn			mg Zn		
0	33 <sup>a</sup>	4,4 <sup>B</sup>	38 <sup>c</sup>	25 <sup>A</sup>	4,4 <sup>b</sup>	30 <sup>c</sup>	136 <sup>A</sup>	9,4 <sup>b</sup>	146 <sup>C</sup>
94	49 <sup>a</sup>	8,1 <sup>B</sup>	57 <sup>c</sup>	41 <sup>A</sup>	7,4 <sup>b</sup>	48 <sup>c</sup>	75 <sup>A</sup>	15,6 <sup>b</sup>	91 <sup>C</sup>
281	106 <sup>A</sup>	8,5 <sup>B</sup>	115 <sup>C</sup>	68 <sup>A</sup>	5,9 <sup>b</sup>	74 <sup>c</sup>	94 <sup>A</sup>	9,5 <sup>b</sup>	104 <sup>C</sup>
844	118 <sup>A</sup>	9,9 <sup>B</sup>	128 <sup>C</sup>	52 <sup>A</sup>	11,3 <sup>B</sup>	63 <sup>c</sup>	222 <sup>A</sup>	14,6 <sup>b</sup>	238 <sup>C</sup>
2531	110 <sup>A</sup>	13,8 <sup>B</sup>	124 <sup>C</sup>	97 <sup>A</sup>	38,8 <sup>B</sup>	136 <sup>C</sup>	157 <sup>A</sup>	26,5 <sup>B</sup>	184 <sup>C</sup>

\* Médias seguidas da mesma letra (“A”, para raiz; “B” para parte aérea; e “C” para total), não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

**Tabela 15** - Variação das médias da massa acumulada de chumbo nas raízes, parte aérea das plantas desenvolvidas nos solos: LVAa; LVAb e, RU, na testemunha e nas 4 doses avaliadas.

Adição de resíduo  kg ha <sup>-1</sup>	SOLOS								
	LVAa			LVAb			RU		
	Raiz	Parte Aérea	Total	Raiz	Parte Aérea	Total	Raiz	Parte Aérea	Total
	mg Pb			mg Pb			mg Pb		
0	0,07 <sup>a</sup>	0,18 <sup>B</sup>	0,25 <sup>c</sup>	0,05 <sup>a</sup>	0,35 <sup>b</sup>	0,4 <sup>c</sup>	0,08 <sup>A</sup>	0,38 <sup>B</sup>	0,46 <sup>C</sup>
94	0,16 <sup>a</sup>	0,02 <sup>B</sup>	0,18 <sup>c</sup>	0,40 <sup>a</sup>	0,37 <sup>b</sup>	1,0 <sup>c</sup>	0,02 <sup>A</sup>	0,00 <sup>B</sup>	0,02 <sup>C</sup>
281	0,42 <sup>a</sup>	0,21 <sup>B</sup>	0,64 <sup>C</sup>	0,28 <sup>a</sup>	0,76 <sup>b</sup>	1,0 <sup>c</sup>	0,03 <sup>A</sup>	0,00 <sup>B</sup>	0,03 <sup>C</sup>
844	0,15 <sup>a</sup>	0,32 <sup>B</sup>	0,47 <sup>C</sup>	0,48 <sup>a</sup>	0,24 <sup>b</sup>	0,7 <sup>c</sup>	0,39 <sup>A</sup>	0,15 <sup>B</sup>	0,53 <sup>C</sup>
2531	0,75 <sup>A</sup>	0,00 <sup>B</sup>	0,79 <sup>C</sup>	0,86 <sup>A</sup>	1,32 <sup>B</sup>	2,2 <sup>C</sup>	0,08 <sup>A</sup>	0,44 <sup>B</sup>	0,53 <sup>C</sup>

\* Médias seguidas da mesma letra (“A”, para raiz; “B” para parte aérea e, “C” para total), não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

**Tabela 16** - Variação das médias da massa acumulada de cádmio nas raízes, parte aérea das plantas desenvolvidas nos solos: LVAa; LVAb e, RU, na testemunha e nas 4 doses avaliadas.

Adição de resíduo  kg ha <sup>-1</sup>	SOLOS								
	LVAa			LVAb			RU		
	Raiz	Parte Aérea	Total	Raiz	Parte Aérea	Total	Raiz	Parte Aérea	Total
	mg Cd			mg Cd			mg Cd		
0	0,04 <sup>a</sup>	0,22 <sup>B</sup>	0,25 <sup>c</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,09 <sup>B</sup>	0,09 <sup>c</sup>	0,00 <sup>(a)</sup>	0,06 <sup>b</sup>	0,06 <sup>(c)</sup>
94	0,01 <sup>a</sup>	0,23 <sup>B</sup>	0,24 <sup>c</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,28 <sup>B</sup>	0,29 <sup>c</sup>	0,00 <sup>(a)</sup>	0,07 <sup>b</sup>	0,07 <sup>(c)</sup>
281	0,01 <sup>a</sup>	0,26 <sup>B</sup>	0,27 <sup>c</sup>	0,03 <sup>a</sup>	0,23 <sup>B</sup>	0,26 <sup>c</sup>	0,03 <sup>(a)</sup>	0,10 <sup>b</sup>	0,13 <sup>(c)</sup>
844	0,05 <sup>a</sup>	0,39 <sup>B</sup>	0,44 <sup>c</sup>	0,07 <sup>a</sup>	0,39 <sup>B</sup>	0,45 <sup>c</sup>	0,09 <sup>a</sup>	0,26 <sup>b</sup>	0,35 <sup>c</sup>
2531	0,23 <sup>A</sup>	0,74 <sup>B</sup>	0,97 <sup>C</sup>	0,23 <sup>A</sup>	0,81 <sup>B</sup>	1,04 <sup>C</sup>	0,17 <sup>A</sup>	0,79 <sup>B</sup>	0,96 <sup>C</sup>

\* Médias seguidas da mesma letra (“A”, para raiz; “B” para parte aérea e, “C” para total), não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

## GLOSSÁRIO

**Aciaria** – Fábrica em que o ferro gusa é transformado em aço por remoção de carbono.

**Aço** – O produto do ferro gusa após a redução de seu teor de carbono.

**Coque** – Produto final da destilação do carvão mineral, usado pela siderurgia como fonte energética e fornecedor do elemento redutor.

**FAO** – Organização de Alimentos e Agricultura das Nações Unidas

**Ferro gusa** – Metal extraído da redução da hematita e que apresenta elevado teor de carbono.

**IAEA** – Agência de Energia Atômica Internacional

**Necessidade normativa** – refere-se ao nível de ingestão que serve para manter um nível de armazenamento de tecido ou outra reserva que é julgada pelo Conselho de Especialistas (FAO/IAEA/OMS) como sendo desejável.

**OMS** – Organização Mundial da Saúde

**Sinterização** - processo de aglomeração à quente de finos de minério de ferro, fundentes e combustível.