



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E
BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOLOS E QUALIDADE
DE ECOSISTEMAS
CURSO DE MESTRADO**

**ÁCIDOS HÚMICOS E CARVÃO VEGETAL ATIVADO NA
REDUÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM
SOLO CONTAMINADO**

NIELSON MACHADO DOS SANTOS

**CRUZ DAS ALMAS-BAHIA
FEVEREIRO DE 2012**

**ÁCIDOS HÚMICOS E CARVÃO VEGETAL ATIVADO NA REDUÇÃO DA
DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLO CONTAMINADO**

NIELSON MACHADO DOS SANTOS

Engenheiro Agrônomo

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2009

Dissertação submetida ao Colegiado de Curso do Programa de Pós-Graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Solos.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Maria de Aguiar Accioly

Co-Orientador: Prof. Dr. Jorge Antonio Gonzaga Santos

Co-Orientador: Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
MESTRADO EM SOLOS E QUALIDADE DE ECOSSISTEMAS
CRUZ DAS ALMAS - BAHIA - 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

S237

Santos, Nielson Machado dos.

Ácidos húmicos e carvão vegetal ativado na redução da disponibilidade de metais pesados em solo contaminado / Nielson Machado dos Santos._. Cruz das Almas, BA, 2012.

58f.; il.

Orientadora: Adriana Maria de Aguiar Accioly.

Coorientadores: Jorge Antonio Gonzaga Santos e Clístenes Williams Araújo do Nascimento.

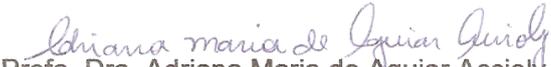
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas.

1. Poluição do solo. 2. Metais pesados. I. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas. II. Título.

CDD: 631.4

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOLOS E QUALIDADE DE
ECOSSISTEMAS
CURSO DE MESTRADO

COMISSÃO EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
NIELSON MACHADO DOS SANTOS


Profa. Dra. Adriana Maria de Aguiar Accioly

Embrapa Mandioca e Fruticultura
(Orientadora)


Prof. Dr. Evio Eduardo Chaves de Melo

Universidade Federal da Paraíba



Dr. Raul Castro Carriello Rosa

Embrapa Mandioca e Fruticultura

Dissertação homologada pelo Colegiado do Curso de Mestrado em Solos e
Qualidade de Ecossistemas em, conferindo o
Grau de Mestre em Solos e Qualidade de Ecossistemas em
.....

Dedico a meus pais (Jurandi Cerqueira e Auta Machado) pelo amor, carinho, compreensão e por não ter medido esforços para que eu alcançasse mais esse objetivo. A minha irmã Nielle pessoa que tanto amo, a todos da minha família em especial a Tio Feu pela força incondicional em mais essa conquista.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS e a meu espírito protetor por sempre me guiarem e iluminarem os meus passos e por permitir mais essa conquista nessa minha vida.

Ao Programa de Pós- Graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas, a EMBRAPA-CNPMPF pela receptividade e pela oportunidade de desenvolvimento do meu trabalho, a CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

A Dra. Adriana Maria de Aguiar Accioly, pela confiança em mim depositada todos esses anos de orientação, pela paciência e por toda ajuda oferecida.

Aos professores Clístenes Nascimento e Jorge Gonzaga, pela orientação prestada.

Ao prof. Ivo Ribeiro, por ter disponibilizado a estrutura do Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade Federal de Viçosa para realização de parte da minha pesquisa e por toda orientação fornecida.

Ao Dr. Raul Castro Carriello Rosa, pelas valiosas contribuições para a execução da proposta de trabalho e pela disponibilização de materiais orgânicos utilizados na pesquisa.

A professora Paula Angela Alcoforado, pela confiança a mim conferida e pelas parcerias nos trabalhos científicos.

Ao pessoal do Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas da EMBRAPA-CNPMPF, em especial a Roque Vieira, José Raimundo das Neves, Náñez Bittencourt e aos meus colegas de pós-graduação pelo apoio e convivência harmoniosa por todo esse tempo.

SUMÁRIO

Resumo

Abstract

1 Introdução	1
2 Revisão de Literatura	3
2.1 O caso de contaminação Santo Amaro da Purificação-BA.....	3
2.2 Remediação de Solos Contaminados.....	4
2.3 Substâncias Húmicas	7
2.4 Carvão Vegetal ativado.....	10
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Extração de Ácido Húmico de Vermicomposto.....	13
3.2 Produção de Carvão Vegetal ativado.....	13
3.3 Instalação e Condução do Experimento.....	14
3.4 Coleta e Análises das Plantas	15
3.5 Coleta e Análise Química do Solo.....	16
3.6 Delineamento Experimental e Análises Estatísticas.....	17
4 Resultados e Discussão	17
4.1 Efeito dos ácidos húmicos e carvão vegetal no pH do solo.....	17
4.2 Teores de metais pesados no solo.....	18
4.3 Fracionamento parcial de metais pesados no solo.....	25
4.4 Metais pesados no solo rizosférico.....	27
4.5 Efeito de ácidos húmicos e carvão vegetal no crescimento de plantas de milho.....	28
4.6 Efeito de ácidos húmicos e carvão vegetal nos teores de metais pesados na planta.....	30
5 Conclusões	38
Referências Bibliográficas	39

ÁCIDOS HÚMICOS E CARVÃO VEGETAL ATIVADO NA REDUÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLO CONTAMINADO

Autor: Nielson Machado dos Santos

Orientadora: Dra. Adriana Maria de Aguiar Accioly

Co-Orientadores: Prof. PhD. Jorge Antonio Gonzaga Santos

Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

RESUMO

A contaminação por chumbo no município de Santo Amaro da Purificação-BA, Brasil, originou-se a partir da instalação de uma metalúrgica na década de 60. Devido ao abandono da indústria, da deposição atmosférica e do transbordamento da bacia de rejeitos ocorreu a maior contaminação urbana de Pb do mundo, ocasionando graves efeitos na saúde humana e no meio ambiente. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv), ácido húmico comercial (AHc) e carvão vegetal ativado (CV) como fontes de carbono para reduzir a toxidez de metais pesados, em plantas de milho. O experimento foi conduzido em casa de vegetação, em vasos contendo 1 kg de solo multicontaminado, coletado no município de Santo Amaro da Purificação, na camada de 0-20 cm, com teor total de Pb, Cd, Ni, Cu e Zn de 11707; 50,2; 28,4; 227,7 e 2154,5 mg kg⁻¹, respectivamente. Os vasos foram cultivados durante 43 dias com milho. As doses dos produtos foram estabelecidas com base no teor de carbono (AHv 50 dag kg⁻¹; AHc 40 dag kg⁻¹; CV 55 dag kg⁻¹), correspondendo a 0; 0,75; 1,5; 3 e 7,5 g C kg⁻¹ de solo. Os teores de metais disponíveis no solo foram extraídos por solução de Mehlich 1, DTPA pH 7,3 e CaCl₂ 10 mmol L⁻¹. Foi realizado fracionamento parcial do solo determinando-se os metais na fração trocável e na fração matéria orgânica. Avaliou-se também a disponibilidade dos metais na rizosfera e o pH do solo rizosférico e não-rizosférico. Na planta, foi determinado o teor de clorofila *a* e *b*, rendimento da parte aérea e raiz, e quantificação dos metais na parte aérea e raiz. De um modo geral a aplicação das fontes de carbono em estudo proporcionou redução nos teores disponíveis dos metais avaliados pelos diferentes extratores. No fracionamento parcial foi verificado aumento dos teores de Pb, Cd e Zn ligados a fração trocável do solo nos tratamentos com AHv e CV e Ni apenas no CV. Na fração matéria orgânica verificou-se aumento do teor de Pb e Ni

no solo quando aumentou-se as doses de carbono. A concentração de Pb, Cd, Cu e Ni, determinado por Mehlich 1, no solo rizosférico foi superior a mesma extração realizada no solo não-rizosférico, em todos os tratamentos em estudo. A adição de carbono ao solo teve forte influencia na produção de matéria seca da parte aérea e da raiz do milho, que foram aumentadas à medida que aumentaram as doses dos insumos. O conteúdo de clorofila *a* e *b* aumentaram em resposta ao aumento das doses de carbono. O maior teor de clorofila *a* foi decorrente da maior dose do AHv. Na raiz houve redução do teor de Pb, Cd e Cu; na parte aérea as fontes de carbono provocaram redução dos teores de Cd, Ni e Cu. Diante dos resultados obtidos no presente trabalho, concluiu-se que AHv e CV podem ser usados em técnicas de fitoestabilização de áreas contaminadas.

Palavras-chave: complexação, fitoestabilização, substâncias húmicas

HUMIC ACIDS AND ACTIVATED CHARCOAL REDUCTION IN THE AVAILABILITY OF HEAVY METALS IN CONTAMINATED SOIL

Autor: Nielson Machado dos Santos

Orientadora: Dra. Adriana Maria de Aguiar Accioly

Co-Orientadores: Prof. PhD. Jorge Antonio Gonzaga Santos

Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

ABSTRACT

Lead contamination in Santo Amaro, Bahia, Brazil, originated from the installation of a metallurgical industry in the 60's. Since its abandonment, atmospheric deposition, and overflow of the tailings reservoir, the highest urban Pb contamination in the world has been observed, leading to serious human health and environmental effects. This study aimed to evaluate the effect of humic acid extracted from vermicompost (AHv), commercial humic acid (AHc) and activated charcoal (CV) carbon sources to reduce the heavy metal toxicity in maize plants. The experiment was carried out in a greenhouse, in pots containing 1 kg of multicontaminated soil, collected in Santo Amaro city, in the 0-20 cm layer, with total Pb, Cd, Ni, Cu and Zn content of 11,707; 50.2; 28.4; 227.7 and 2,154.5 mg kg⁻¹ respectively. The pots were cultivated for 43 days with corn. The doses were based on carbon content (AHV - 50 dag kg⁻¹ AHC - 40 dag kg⁻¹, CV - 55 dag kg⁻¹), corresponding to 0; 0.75; 1.5; 3 and 7.5 g C kg⁻¹ of soil. The metal content available in the soil solution was extracted by Mehlich 1, DTPA pH 7,3 and CaCl₂ 10 mmol L⁻¹. The soil partial fractionation was performed and the metal fraction in the exchangeable and organic matter fraction was determined. Metal availability in the rhizosphere, and the pH of rhizosphere soil and non-rhizospheric soil, was also evaluated. In the plant, we determined the chlorophyll *a* and *b*, yield of shoot and root, and quantification of metals in shoots and roots. In general the application of carbon source study provided a reduction in the available concentration of metals measured by different extractants. In partial fractionation was found increased levels of Pb, Cd and Zn bound to exchangeable fraction of soil, the treatments with HAv and CV, and Ni only in CV. In the organic matter fraction there was an increase of Pb and Ni content according to the increased doses of the carbon. The Pb, Cd, Cu and Ni concentration determined by Mehlich 1 in the rhizospheric soil was higher than the same extraction performed in non-rhizospheric

soil for all treatments. The addition of carbon to the soil had a strong influence on dry matter production of shoot and root of maize, which were increased according to the increased doses of organic materials. The content of chlorophyll *a* and *b* increased in response to increasing doses of carbon. The highest content of chlorophyll *a* was due to higher dose of HAv. At the root decreased the content of Pb, Cd and Cu, in the shoot the carbon source caused a reduction in the levels of Cd, Ni and Cu. Results obtained in this work, it was concluded that the AHv and CV can be used in phytostabilization techniques of contaminated sites.

Key-words: complexation, phytostabilization, humic substances

1 INTRODUÇÃO

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

A contaminação por chumbo no município de Santo Amaro da Purificação-BA, originou-se a partir da instalação de uma usina metalúrgica, a Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), que operou desde 1960 até o seu fechamento em 1993. A instalação da mesma não obedeceu a nenhum projeto que considerasse aspectos inerentes à vulnerabilidade da bacia hidrográfica do rio Subaé, ao clima, à sua proximidade com a zona urbana de Santo Amaro, nem contemplava medidas de controle das emissões e resíduos tóxicos produzidos pelo processo metalúrgico (ANJOS, 1998). Segundo Sánchez (2001), o passivo ambiental deixado no local equivale a 490 mil toneladas de resíduos, sem contar com as enormes quantidades de chumbo e cádmio lançadas tanto na atmosfera como no estuário do rio Subaé.

Rabelo (2010) avaliou a contaminação remanescente no sítio urbano e no entorno da cidade de Santo Amaro da Purificação-BA, buscando identificar as contribuições provenientes da deposição de escória e das antigas emissões atmosféricas geradas pela COBRAC nos valores de concentração de chumbo e cádmio detectados no solo superficial. Observou valores médios de 1011 e 7,28 mg kg⁻¹ de Pb e Cd, respectivamente, com valores máximo de 2420 mg kg⁻¹ de Pb em solo superficial de quintais de residências no entorno da fábrica.

Carvalho et al. (2003) avaliando o níveis de chumbo no sangue de 47 crianças, na faixa etária de 1 a 4 anos, que moravam no entorno da fundição da COBRAC distantes até 1 km, observaram que o nível médio de chumbo no sangue foi de 17,1 ± 7,3 mg/dL. Segundo os mesmos autores é considerado como intoxicação relevante pelo chumbo, uma concentração do metal no sangue superior a 9 mg/dL.

Com isso, se faz necessário medidas que visem atenuar ou corrigir o impacto causado por esses agentes contaminantes, para reduzir os efeitos danosos à saúde, garantindo a funcionalidade dos ecossistemas e evitar a expansão da contaminação.

Dentre os processos que podem atenuar os impactos maléficos causados por esses agentes contaminantes, destaca-se a fitoestabilização, que consiste no uso de plantas e amenizantes para imobilizar contaminantes no sistema solo-planta, visando reduzir a biodisponibilidade destes e prevenir a sua entrada nas águas subterrâneas ou na cadeia alimentar (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000; ANDRADE et al., 2007).

Entre os amenizantes que podem ser utilizados em um programa de fitoestabilização estão às substâncias húmicas (SH) que constituem a parte mais estável do carbono presente na matéria orgânica do solo (MOS) e são determinantes no conceito de desenvolvimento sustentável devido a sua influência na manutenção da qualidade do solo (PICCOLO, 1996). O efeito da adição de materiais orgânicos na disponibilidade de metais pesados depende de vários fatores, entre eles, a natureza da matéria orgânica, a degradabilidade, o teor de sais, o efeito no pH do solo e o potencial redox, assim como o tipo de solo onde será inserido o metal em questão (ROSS, 1994; SHUMAN, 1999).

Outro amenizante que apresenta características desejáveis para aplicação em um programa de fitoestabilização é o carvão vegetal, que consiste na carbonização da madeira, caracterizada pela decomposição térmica parcial da mesma em ambientes fechados, na ausência ou na presença de quantidades controladas de oxigênio, envolvendo uma série de transformações físicas e químicas extremamente complexas (CARVALHO, 1997).

Nesse contexto, esse trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de ácido húmico extraído de vermicomposto, ácido húmico comercial e carvão vegetal ativado como fontes de carbono para reduzir a toxidez de metais pesados para plantas de milho em solo multicontaminado do município de Santo Amaro da Purificação-BA.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O Caso de contaminação de Santo Amaro da Purificação-BA

A contaminação em Santo Amaro da Purificação ocorreu basicamente pela falta de cuidados com os resíduos gerados (escória resultante do processo metalúrgico) os quais tiveram diversos usos inadequados como, por exemplo: a doação de escória de forma negligente e irresponsável para a população, que a utilizou na reforma ou construção de casas e escolas, para a pavimentação de ruas, etc. Desta forma, como consequência da exposição à contaminação houve a manifestação de diversos problemas de saúde entre a população e antigos funcionários da usina, como casos de câncer e defeitos congênitos. Vale destacar que já em 1961, um ano após a instalação da metalúrgica, surgiram as primeiras preocupações – veiculadas em jornal de ampla circulação no município na época – a respeito dos efeitos nocivos decorrentes da possível poluição, sobretudo os pecuaristas da região, que se mostraram alarmados pelo elevado grau de mortandade de gado e suínos (ANJOS, 2003). Até os dias atuais, os problemas relacionados à contaminação ainda persistem no local e carecem de providências que visem sanar os danos gerados.

Rabelo (2010) avaliou a contaminação remanescente no sítio urbano e no entorno da cidade de Santo Amaro da Purificação, buscando identificar as contribuições provenientes da deposição de escória e das antigas emissões atmosféricas geradas pela COBRAC nos valores de concentração de chumbo e cádmio detectados no solo superficial. Observou teores máximos de Pb e Cd no solo+escoria de 14888 e 12 mg kg⁻¹ respectivamente, nos quintas de residências no entorno da fábrica.

Magna (2011) avaliou as concentrações de chumbo e cádmio presentes em alimentos vegetais e gramíneas cultivadas nos quintais das residências do entorno da fábrica da COBRAC no município de Santo Amaro. As espécies que apresentaram teor mensurável de chumbo correspondem às ervas aroeira (*Schinus molle* L.), cidreira (*Lippia alba* Mill.), boldo do Chile (*Peumus boldus* Molina) e alumã (*Vernonia bahiensis* Tol), com teores médios de 32,8; 19,9; 16,8 e 15,6 mg kg⁻¹ ,

respectivamente. As demais espécies avaliadas (banana, acerola, manga, goiaba, limão, cana e laranja) apresentaram valores abaixo do limite de detecção que foi de 4 mg kg^{-1} para o Pb e de 2 mg kg^{-1} para o Cd. Vale ressaltar que o teor dos metais foi determinado na parte comestível de cada espécie. Para as gramíneas, capim de burro (*Eleusine indica*) e capim braquiária (*Brachiaria decumbens*) observou valores médios de Pb de 253,3 e 18,5 mg kg^{-1} , respectivamente, alcançado valor máximo de 820 mg kg^{-1} para o capim de burro. Os teores de Cd ficaram abaixo do limite de detecção.

Algumas medidas necessitam ser tomadas visando a descontaminação da área ou que atenuem a contaminação reduzindo os riscos à saúde humana. Dentre as técnicas que podem ser utilizadas na área, a remediação com plantas associada com a aplicação de amenizantes pode ser utilizada.

2.2 Remediação de solos contaminados

A remediação de solos contaminados consiste na aplicação de um conjunto de práticas ou processos que visem à atenuação ou correção do impacto de agentes contaminantes para garantir a funcionalidade do ecossistema, bem como evitar a expansão da contaminação (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000).

Os procedimentos para remediação de solos contaminados podem ser classificados em dois grupos em função dos princípios da metodologia empregada: a) técnicas de engenharia, como escavação e disposição em local adequado, lavagem, tratamento térmico ou eletrolítico do solo, vitrificação, recobrimento com camada asfáltica e ainda sua mistura com materiais solidificantes, como, por exemplo, cimento, b) técnicas de biorremediação das quais se destaca a fitorremediação, envolvendo técnicas biológicas e químicas, como por exemplo, a fitoextração e a fitoestabilização, que implicam no uso de plantas e sua microbiota associada (VANGRONSVELD e CUNNINGHAM, 1998).

A fitorremediação é definida como o uso de plantas para remover, conter ou tornar inofensivos os contaminantes ambientais. Esta definição se aplica a todos os processos biológicos, físicos e químicos influenciados pelas plantas que auxiliam na remediação de substratos contaminados (CUNNINGHAM & BERTI, 1993). Essa técnica de remediação ocorre por meio dos seguintes mecanismos: a) absorção e

acumulação dos metais pesados nos tecidos das plantas (fitoextração); b) adsorção dos metais no sistema radicular ou incorporação dos metais à lignina da parede vegetal e/ou húmus do solo precipitando os metais sob formas insolúveis e, conseqüentemente, imobilizando esses contaminantes (fitoadsorção); c) liberação para o solo de compostos que podem imobilizar os metais pesados (fitoestabilização); d) estimulação da biorremediação por fungos ou outros microrganismos localizados no sistema solo-raiz (rizorremediação) (JORGE, 2009).

Dentre os processos de fitorremediação, a fitoestabilização consiste no uso de plantas para imobilizar contaminantes no sistema solo-planta visando reduzir a biodisponibilidade deste e prevenir a sua entrada nas águas subterrâneas ou na cadeia alimentar (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000). A fitoestabilização pode ser empregada conjuntamente com amenizantes para a redução da mobilidade e disponibilidade dos metais pesados podendo também ser conhecida como fitoestabilização química (ANDRADE et al., 2007). Entre os amenizantes mais usados para a redução da mobilidade e solubilidade de metais pesados estão os calcários, materiais orgânicos, superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas (ACCIOLY et al., 2004; SANTOS 2005 b; OLIVEIRA 2009). Alguns desses são os mesmos insumos utilizados na agricultura, contudo as taxas de aplicações necessárias para tornar os contaminantes menos biodisponíveis são maiores do que as doses utilizadas para fertilizar ou realizar a correção da acidez do solo.

Os amenizantes podem converter formas solúveis de metais pesados para formas geoquimicamente mais estáveis resultando em uma redução da biodisponibilidade e toxidez desses elementos para as plantas, propiciando, em muitos casos, uma imobilização durável e efetiva dos metais (SANTOS et al., 2007; ACCIOLY et al., 2004).

Accioly et al., (2009), avaliando o efeito do silicato de cálcio na amenização da toxidez de metais pesados para *Eucalyptus camaldulensis* em solos com diferentes graus de contaminação, concluíram que a aplicação de silicato de cálcio tem efeito amenizante da toxidez de zinco e cádmio em *Eucalyptus camaldulensis* e diminui os teores destes metais na parte aérea das plantas.

Accioly et al., (2004) avaliaram os efeitos de doses elevadas de calcário em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com Zn e Cd no

crescimento de mudas de *Eucalyptus camaldulensis*. Segundo os autores o calcário exerceu ação amenizante na toxidez de Zn e Cd no solo reduzindo a disponibilidade destes elementos no solo e conseqüente redução na absorção Zn e Cd pela planta, beneficiando o crescimento de mudas de *Eucalyptus camaldulensis*.

Os compostos orgânicos mais utilizados em programas de recuperação de áreas degradadas por metais pesados incluem, dentre outros, esterco animal, resíduo vegetal, compostos de lixo, torta de mamona, “húmus de minhoca”, lodo de esgoto, etc. Tais variedades de matéria orgânica apresentam entre si características distintas e desvantagens semelhantes como, por exemplo, baixos teores de carbono orgânico e nutrientes, custo elevado, possível presença de constituintes patogênicos e existência, em alguns casos, de elevados teores de metais tóxicos (caso específico de alguns lodos de esgoto) (SANTOS, 2005a). Neste sentido, o ácido húmico e o carvão vegetal ativado constituem materiais orgânicos com alto teor de grupos funcionais (carboxílicos e fenólicos) apresentando características favoráveis para utilização de tais produtos em programas de fitoestabilização de áreas contaminadas por metais pesados.

Santos (2005a) avaliando o comportamento químico do Cd e Zn presentes no resíduo de uma usina produtora de metal primário zinco, após tratamentos com dois amenizantes (resíduo industrial alcalino de silicato de cálcio e um resíduo orgânico do biodigestor de uma cervejaria), concluiu que o aumento do pH e a adição de matéria orgânica causaram redução na biodisponibilidade de Zn e Cd pela associação desses elementos a frações químicas mais estáveis no resíduo estudado.

Janos et al. (2010) estudou seis tipos de amenizantes (dois carvões vegetais, com alto conteúdo de ácido húmico; dois derivados de ácidos húmicos disponíveis comercialmente, humato de K e humato de Fe; e dois materiais inorgânicos, cinza e zeólita natural), na redução da disponibilidade de Cd, Cu, Pb e Zn em um solo contaminado, avaliando a redistribuição dos metais nas frações do solo após a aplicação dos amenizantes. Concluíram que doses relativamente baixas dos amenizantes foram eficientes em alterar o fracionamento dos metais no solo em estudo. O humato de K foi eficiente na imobilização de Cd e Pb. O teor de Cu apresentou maior redução no tratamento com os amenizantes inorgânicos. As doses

dos amenizantes em estudo não foram eficientes na redução da disponibilidade de Zn.

2.3 Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas (SH) constituem a parte mais estável do carbono presente na matéria orgânica do solo (MOS) e são determinantes no conceito de desenvolvimento sustentável devido à sua influência na manutenção da qualidade do solo (PICCOLO, 1996). A visão tradicional sugere que as SH sejam produzidas pela polimerização dos resíduos de origem vegetal transformados, formando produtos macromoleculares de elevada massa molecular química e biologicamente recalcitrante. Entretanto, de acordo com a conformação em solução, as SH foram consideradas como uma mistura de compostos heterogêneos de massa molecular relativamente baixa, formando agregados estabilizados principalmente por interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio (PICCOLO, 2001).

As substâncias húmicas podem ser separadas quimicamente em três frações de acordo a sua solubilização em meio álcali ou ácido: (1) fração ácidos fúlvicos – cor amarelo-parda e solúvel em qualquer valor de pH da solução; (2) fração ácidos húmicos – cor castanho-escura e solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido; (3) fração humina – insolúvel e que permanece ligada a matriz mineral do solo (STEVENSON, 1994).

A figura 1 apresenta algumas características das substâncias húmicas. Estruturalmente, há uma grande semelhança entre os ácidos húmicos e os ácidos fúlvicos, diferenciando-se apenas na massa molecular e no conteúdo de grupos funcionais. As huminas não são representadas na figura porque este componente consiste, segundo Stevenson (1986), em ácidos húmicos intimamente ligados à fração mineral que não podem ser separados.

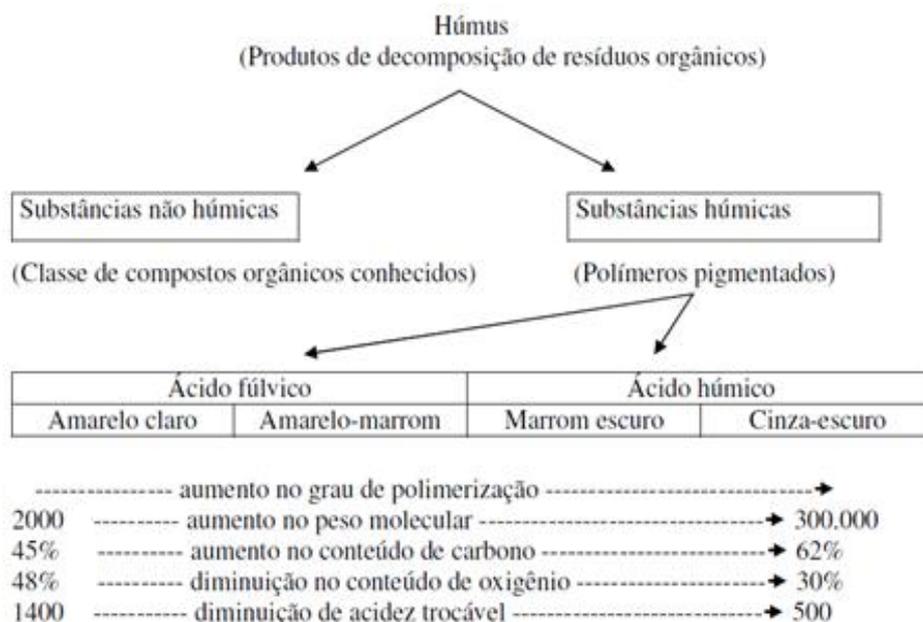


Figura 1. Classificação e propriedades das SH (modificado de Stevenson, 1986).

A presença de grupos funcionais distintos, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, faz com que as SH assumam um comportamento polieletrólítico e atuem como agentes complexantes de vários íons metálicos (ROCHA e ROSA, 2003), além de adsorverem diversos poluentes orgânicos, como pesticidas (MESSIAS, 1998), diminuindo a toxidez desses materiais no ambiente.

Metais complexados por ácidos fúlvicos são mais disponíveis às raízes das plantas e biota do solo que ácidos húmicos, formando complexos solúveis e insolúveis em água com os íons metálicos e óxidos-hidróxidos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

A propriedade da matéria orgânica de complexar metais é dada pela mistura de ligantes polifuncionais que são altamente heterogêneos. Figuram entre os principais grupos, os carboxílicos e os fenólicos, cuja capacidade de combinar-se com metais é elevada (RANGSIVEK & JEKEL, 2008). Estima-se que de 85 a 90% das cargas negativas do húmus são devidas a esses dois grupos funcionais (OLIVEIRA, 2005).

A alta capacidade de complexação de metais pelas substâncias húmicas deve-se a presença em grande quantidade de grupos funcionais oxigenados presentes nessas substâncias.

Embora a ligação entre os elementos químicos e a matéria orgânica possa ser vista como troca iônica entre H^+ de grupos funcionais e os íons, o alto grau de seletividade mostrado pelas substâncias húmicas por certos elementos sugere que eles coordenam diretamente com aqueles grupos funcionais formando complexos de esfera interna (ALLOWAY, 1995).

A reação de sorção entre um metal e o material orgânico resulta numa estreita associação ao nível molecular entre o metal e um ou mais grupos funcionais no material húmico ou ligantes (átomo, grupo funcional ou molécula que está ligado a um átomo central de um composto de coordenação). A sorção inclui metais na nuvem difusa perto dos grupos funcionais periféricos ionizados e metais formando complexos de esfera externa e interna, evidenciando que a natureza da ligação numa reação de sorção vai de ligação puramente eletrostática a fortemente covalente (CAMARGO et al., 2001).

Devido a sua alta reatividade os processos e reações que envolvem a matéria orgânica do solo são importantes para se compreender o comportamento das substâncias e compostos contaminantes ou poluentes do solo podendo apresentar um efeito benéfico ou maléfico, pois afeta o destino dos metais no solo e nas águas.

A complexação de íons metálicos pelas substâncias húmicas pode reduzir a atividade desses elementos na solução do solo atenuando sua capacidade de produzir efeitos tóxicos ou de contaminar águas superficiais e subterrâneas. Por outro lado, as substâncias húmicas podem também servir como transportadores de metais tóxicos formando complexos estáveis, porém, solúveis, o que incrementa o seu transporte em águas (MEURER et al., 2006).

Clemente e Bernal (2006) avaliaram ácidos húmicos extraídos de um composto e de turfa na amenização para remediação de dois solos (um ácido e um calcário) contaminados por metais, através do seu efeito na disponibilidade de metais pesados nos solos e sua estabilidade microbiana. Observaram que uma média de 95% do carbono orgânico oriundo dos ácidos húmicos foram resistentes a degradação microbiológica em ambos os solos. Assim o efeito dos ácidos húmicos sobre a disponibilidade de metais pode ser de longa duração, quando comparado a adição de compostos facilmente degradáveis. Em relação à disponibilidade de

metais concluíram que a adição de ácidos húmicos causaram a imobilização de Zn e Pb no solo ácido e um ligeiro aumento de Zn, Cu e Pb no solo calcário.

Halim et al., (2003), estudaram a influência de material húmico na amenização de dois solos com pH distintos e a potencial disponibilidade de metais pesados para fitoextração. Concluíram que a potencial disponibilidade ambiental de metais de um solo contaminado pode ser controlada pela aplicação de substância húmica, pois apesar da diferença de pH dos dois solos (6,7 e 7,9) que pode ter diversificado a reatividade do ácido húmico adicionado, a disponibilidade de metais extraído com ácido acético a 2,5% foi geralmente reduzida.

2.4 Carvão vegetal ativado

A carbonização da madeira é caracterizada pela decomposição térmica parcial da mesma em ambientes fechados na ausência ou na presença de quantidades controladas de oxigênio envolvendo uma série de transformações físicas e químicas extremamente complexas (CARVALHO, 1997).

A ativação do carvão vegetal visa aumentar o número de grupos funcionais contendo oxigênio. A oxidação química de material carbonáceo é um método frequentemente usado na preparação de trocadores iônicos a base de carbono. Dentre os tratamentos oxidantes, o uso do ácido nítrico é o método mais amplamente empregado para aumentar a acidez total em um tratamento oxidante em base úmida. No entanto, a área superficial pode diminuir por causa da modificação química. A estabilidade dos planos basais grafíticos é alta, portanto grupos de oxigênios superficiais são localizados nas bordas dos planos basais que são as estruturas mais fracas estruturalmente no carvão e a oxidação progride lentamente para dentro dos planos basais (SHIM et al., 2001).

Trompowsky (2006) avaliou compostos semelhantes ao ácido húmico oriundo de carvão vegetal produzido usando duas espécies de eucalipto em sete diferentes temperaturas de carbonização, realizando ensaios de adsorção com três cátions e um organoclorado em concentrações semelhantes às encontradas em efluentes de branqueamento da polpa de celulose. Concluiu que o carvão de eucalipto produzido na temperatura de carbonização de 450°C teve uma pequena capacidade de

adsorver os íons e uma alta capacidade de sorver o organoclorado. O mesmo carvão após uma oxidação branda com ácido nítrico teve uma capacidade de adsorver os íons, indicando a incorporação de grupos hidrofílicos na sua estrutura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido em casa de vegetação da Embrapa Mandioca e Fruticultura, localizada em Cruz das Almas-BA, no período de 23 de setembro a 09 de novembro de 2011, com plantas de milho em vasos com solo contaminado por metais pesados.

O material de solo utilizado no experimento foi coletado próximo à área da fábrica da COBRAC, às margens da via férrea no município de Santo Amaro da Purificação-BA, na camada de 0-20 cm. O material de solo foi seco ao ar, destorroado e peneirado em malha de 4 mm. Foram retiradas subamostras que foram peneiradas em malha de 2 mm para caracterização química e física (Tabela 1). Todas as amostras foram analisadas no Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas e no Laboratório de Física do Solo da Embrapa Mandioca e Fruticultura. As análises químicas incluíram as determinações de cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), e alumínio (Al^{3+}) trocáveis, extraídos em solução de cloreto de potássio 1 mol L^{-1} , sendo quantificados o Ca^{2+} e Mg^{2+} por espectrofotometria de absorção atômica e o Al^{3+} por titulometria; $\text{H}+\text{Al}$ extraído em solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dosados por titulometria; fósforo disponível por colorimetria; sódio (Na^+), e potássio (K^+) trocáveis extraídos em solução de Mehlich 1 dosados por fotometria de chama; carbono orgânico determinado pelo método Walkley-Black e pH em água. A caracterização física incluiu: análise granulométrica pelo método do densímetro, densidade das partículas pelo método do balão volumétrico e retenção de umidade a 0,1 e 15 atm pelo método da câmara de Richards (1940). Todas as análises foram realizadas conforme Embrapa (1999) e Embrapa (1997). A extração dos teores totais dos metais pesados do solo utilizado no experimento (Tabela 1) foi de acordo ao método preconizado pela USEPA, 3050b (1996).

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

Propriedades	Solo
pH (em água)	7,6
P (mg dm ⁻³)	40
K ⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,26
Na ⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,29
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	9,6
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,7
Ca ²⁺ + Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	11,3
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,0
H+Al ⁽¹⁾ (cmol _c dm ⁻³)	0,0
S ⁽²⁾ (cmol _c dm ⁻³)	11,85
CTC ⁽³⁾ (cmol _c dm ⁻³)	11,85
C.O ⁽⁴⁾ (g kg ⁻¹)	15,7
V ⁽⁵⁾ (%)	100
Pb (mg kg ⁻¹)	11399
Cd (mg kg ⁻¹)	50,2
Ni (mg kg ⁻¹)	28,4
Zn (mg kg ⁻¹)	2154,5
Cu (mg kg ⁻¹)	227,7
Areia (g kg ⁻¹)	743
Silte (g kg ⁻¹)	154
Argila (g kg ⁻¹)	103
Dp ⁽⁶⁾ (kg dm ⁻³)	2,71
Retenção de Água- UG	
0,1 atm (%)	14,2
15 atm (%)	6,3
Água disponível (%)	7,9

H+Al⁽¹⁾=acidez potencial; S⁽²⁾ = soma de bases; CTC⁽³⁾ = capacidade de troca catiônica; C.O⁽⁴⁾=carbono orgânico; V⁽⁵⁾= saturação por bases; Dp⁽⁶⁾=densidade das partículas.

3.1 Extração de Ácido Húmico de vermicomposto

O vermicomposto de esterco de curral foi gentilmente fornecido pelo Núcleo de Desenvolvimento de Insumos Biológicos para a Agricultura (NUDIBA-UENF).

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

Para a obtenção do ácido húmico, o vermicomposto foi seco em estufa a 40°C em seguida macerado em almofariz. A extração foi efetuada na proporção vermicomposto: solução de 1:10. Inicialmente foi realizado um pré-tratamento com HCl 0,1 mol L⁻¹, objetivando-se separar materiais orgânicos leves. O extrato foi agitado por uma hora e posteriormente decantado por duas horas, descartando-se o sobrenadante.

O precipitado foi diluído com NaOH 0,5 mol L⁻¹, homogeneizando-se por quatro horas utilizando uma mesa agitadora horizontal. Depois de decantar por 12h, o extrato foi centrifugado a 4000 rpm durante 10 min e em seguida o precipitado (fração humina) foi descartado. O sobrenadante, substância húmica (ácido húmico + fúlvico), foi acidificado com HCl 6 mol L⁻¹ até atingir pH 1 e o extrato ficou em repouso para decantação por 24h, sendo centrifugado posteriormente a 4000 rpm durante 10 min. O sobrenadante (ácido fúlvico) foi descartado, sendo o ácido húmico (precipitado) reservado para posterior purificação.

Para a purificação, o ácido húmico foi transferido para sacolas de papel celofane tipo PT 35 gr que foram submetidas à diálise com água deionizada em recipiente coletivo de 20 L. A água foi trocada três vezes ao dia até que a condutividade da água da diálise não aumentasse em 2 µs cm⁻¹ uma hora após a troca. Após a diálise o ácido húmico foi liofilizado.

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

3.2 Produção do carvão vegetal ativado

Para a produção do carvão vegetal ativado foram utilizados blocos de madeira (5 x 5 x 15 cm) de *Eucalypto sp.* que foram carbonizados em forno num ambiente livre de oxigênio por 8 h com temperatura de 350 °C. Após o processo de

carbonização, o carvão foi triturado, macerado em almofariz e depois tamisado em peneira de 100 mesh.

Para ativação, o carvão já peneirado foi mantido em refluxo na presença de HNO_3 4,4 mol L^{-1} , por 4 h contabilizadas após ebulição, permanecendo em repouso por 12 h. A filtração foi realizada a vácuo utilizando papel filtro faixa azul. O material sólido foi transferido para sacolas de papel celofane tipo PT 35 gr e submetidas à diálise com água deionizada em recipiente coletivo de 20 L. A água era trocada três vezes ao dia até que a condutividade da água da diálise não aumentasse em 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$ uma hora após a troca. Após a diálise o carvão foi levado à estufa a 40 °C até atingir peso constante.

3.3 Instalação e condução do experimento

O ensaio foi realizado em casa de vegetação em vasos preenchidos com 1 kg de solo. Foram plantadas três sementes de milho, híbrido 1051 da Agrocere, por vaso. Uma semana após o plantio foi realizado o desbaste deixando apenas uma planta por vaso. A umidade do solo foi mantida a 80% da capacidade máxima de retenção, sendo realiza pesagens diárias dos vasos e, posterior, reposição com água deionizada.

As doses das três fontes de carbono utilizadas no experimento foram estabelecidas de acordo com experimento preliminar. As doses dos produtos foram estabelecidas com base no teor de carbono (Ácido Húmico do vermicomposto- AHv 50 dag kg^{-1} de ácido húmico; Ácido Húmico comercial- AHc 40 dag kg^{-1} de ácido húmico; Carvão Vegetal- CV 55 dag kg^{-1} de carvão vegetal), correspondendo a 0; 0,75; 1,5; 3 e 7,5 g C kg^{-1} de solo. O teor de carbono do AHv foi determinado pelo método Walkley-Black modificado (EMBRAPA, 1999) para o CV o teor de carbono foi mensurado em um analisador elementar (Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Analyzer) e para o AHc considerou-se o teor fornecido pelo fabricante. A fertilização das plantas foi realizada aplicando uma solução contendo 200, 200 e 150 mg kg^{-1} de N, P, K, respectivamente, na forma de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e K_2SO_4 . A aplicação foi parcelada em duas vezes: a primeira realizada dez dias após a germinação das sementes e a segunda uma semana depois.

3.4 Coleta e análises das plantas

Ao final de 43 dias de cultivo as plantas foram coletadas rente ao solo, ocorrendo separação entre: parte aérea e raiz. As raízes foram lavadas abundantemente em água corrente, depois em água deionizada. Em seguida, foram colocadas para secar em estufa de aeração forçada a 60°C até atingir peso constante, quando foram pesadas para obtenção da massa seca da parte aérea e da raiz. Após a secagem a parte aérea e as raízes foram trituradas em moinho tipo Wiley e submetidas a digestão nitro-perclórica para determinação de Pb, Cd, Ni, Cu e Zn.

Com base nos teores dos elementos e na produção de matéria seca foram calculadas as quantidades acumuladas dos metais pesados nas raízes e folhas. Por meio das quantidades acumuladas foi calculado o índice de translocação dos metais de acordo a Abichequer & Bohnen (1998), pela seguinte fórmula:

$$IT = \frac{QApa}{QAT} \times 100$$

sendo: IT= Índice de translocação (%)

QApa= Quantidade acumulada na parte aérea (mg por vaso)

QAT= Quantidade acumulada total na planta (mg por vaso)

Com o intuito de entender o efeito dos metais pesados no estresse ocasionado nas plantas, foi avaliado o teor de clorofila *a* e *b*. Para tal análise, foi coletado o terço médio de uma folha por planta. Tais frações das folhas foram envoltas em papel alumínio e colocadas em caixa de isopor com gelo e transportadas para o laboratório quando foram congeladas. No dia seguinte, 200 mg das amostras foram trituradas na presença de acetona a 80%, em seguida o extrato foi filtrado em tecido de náilon fino e o volume completado para 25 ml com acetona 80%. O extrato foi centrifugado por 15 minutos a 1000 rpm, depois o teor de clorofila foi determinada por espectrofotometria, segundo o método descrito por Arnon (1949).

3.5 Coleta e análise química do solo

Foram coletadas amostras dos vasos após o experimento, para análise dos metais pesados pelos extratores Mehlich 1, DTPA e CaCl_2 . A extração dos teores totais dos metais pesados foi de acordo com método preconizado pela USEPA 3050b (USEPA, 1996).

Os metais pesados disponíveis foram extraídos por solução de Mehlich 1 (0,05 mol L^{-1} de HCl + 0,025 mol L^{-1} de H_2SO_4), conforme Embrapa (1999); por DTPA pH 7,3 (0,005 mol L^{-1} de DTPA + 0,1 mol L^{-1} de trietanolamina + 0,01 mol L^{-1} de CaCl_2), conforme Raij et al. (2001) e por CaCl_2 10 mmol L^{-1} . Para a extração com CaCl_2 10 mmol L^{-1} , utilizou-se relação solo:solução de 1:10, agitada por 2 horas, em um tubo de centrífuga com capacidade para 50 mL. Em seguida, amostra foi centrifugada por 10 minutos a 1600 rpm e o sobrenadante filtrado em papel de filtragem rápida, conforme Novozamsky et al. (1993).

Foram também coletadas amostras do solo rizosférico, através da coleta do solo que ficou aderido a raiz, para determinação do pH em água e dos metais pesados extraídos por Mehlich 1.

Também foi realizado fracionamento parcial do solo, determinando-se os metais ligados as frações trocável e matéria orgânica do solo. O fracionamento foi utilizado para determinar em qual fração do solo, predominantemente, os metais estavam após aplicação das fontes de carbono avaliadas.

O fracionamento do solo foi realizado de acordo com o método preconizado por Shuman (1985). Esse fracionamento separa os metais da fração trocável e ligados a matéria orgânica, conforme descrito abaixo:

Fração Trocável (Tr) – Cinco gramas de TFSA e 20 mL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1 mol L^{-1} foram agitados por duas horas em um tubo de centrífuga. Posteriormente, amostra foi centrifugada, o sobrenadante filtrado e 20 mL de água deionizada adicionada ao tubo. A amostra sofreu outra agitação, por 3 min, e foi centrifugada e filtrada. Os dois sobrenadantes foram combinados para análise.

Fração Matéria Orgânica (MO) – Dez mililitros de NaClO 5-6 dag L^{-1} , pH 8,5 (ajustado imediatamente antes do uso), foram adicionados ao tubo de centrífuga e a

amostra aquecida em banho-maria a 100 °C, durante 30 min, agitada ocasionalmente. Em seguida, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante filtrado. Esse procedimento foi repetido duas vezes e os três filtrados combinados. Após adição de 10 mL de água deionizada, a amostra precipitada no tubo de centrifuga foi agitada por 3 min, centrifugada, filtrada e o filtrado adicionado ao extrato de NaClO das extrações anteriores.

3.6 Delineamento experimental e análises estatísticas

O experimento constou de fatorial 3x5, composto por três fontes de carbono (Ácido Húmico do vermicomposto, Ácido Húmico comercial e Carvão Vegetal ativado) e cinco doses de carbono (0; 0,75; 1,5; 3,0 e 7,5 g C kg⁻¹ de solo) , com três repetições, e foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância, Teste de Tukey a 5 % de significância para comparação das médias dos tratamentos e análise de regressão para as doses. Para a regressão também foram realizadas análises de variância para os componentes da equação. As análises foram realizadas no software Sisvar (FERREIRA, 2008).

A correlação linear de Pearson foi realizada com o auxílio do software SAS (SAS INSTITUTE, 2003).

4 Resultados e Discussão

4.1 Efeito dos ácidos húmicos e carvão vegetal no pH do solo

Os valores do pH do solo rizosférico e não-rizosférico, em decorrência da aplicação de ácidos húmicos (comercial e extraído de vermicomposto) e carvão vegetal, encontram-se na figura 2.

O tratamento AHc foi o único que proporcionou aumento do pH do solo. Os tratamentos AHv e CV provocaram a acidificação do solo (Figura 2). Esse efeito possivelmente foi decorrente do processo de diálise, utilizado na preparação do AHv e CV, no qual o procedimento adotado para o término da purificação não deve ter

seu eficiente para retirada de todo o H^+ . Esse efeito fica evidente ao se observar a maior acidificação do solo decorrente do CV (pH=6,2) em comparação ao AHV (pH=6,6), pois a ativação do CV foi realizada com HNO_3 concentrado.

O pH do solo rizosférico apresentou valores muito próximo ao do solo não rizosférico (Figura 2). Esse fato pode ser decorrente do estágio fenológico em que as plantas foram coletadas, antes da fase reprodutiva, quando a liberação de íons H^+ ainda é pequena decorrente da menor absorção de nutrientes ocorrida nesse estágio fisiológico quando comparado a fase reprodutiva da planta. Souza et al. (2010), estudando variações na absorção de B, Cu, Fe, Mn e Zn ao longo do ciclo inicial de crescimento de plantas de soja, como consequência de mudanças ocorridas no pH da rizosfera, induzidas pela fixação do N_2 e pelo pH inicial do solo, observaram que acidificação do solo rizosférico iniciou a partir dos 36º dia após a emergência, coincidindo com o início da mudança de fase vegetativa para a reprodutiva na soja, fase de maior atividade rizosférica.

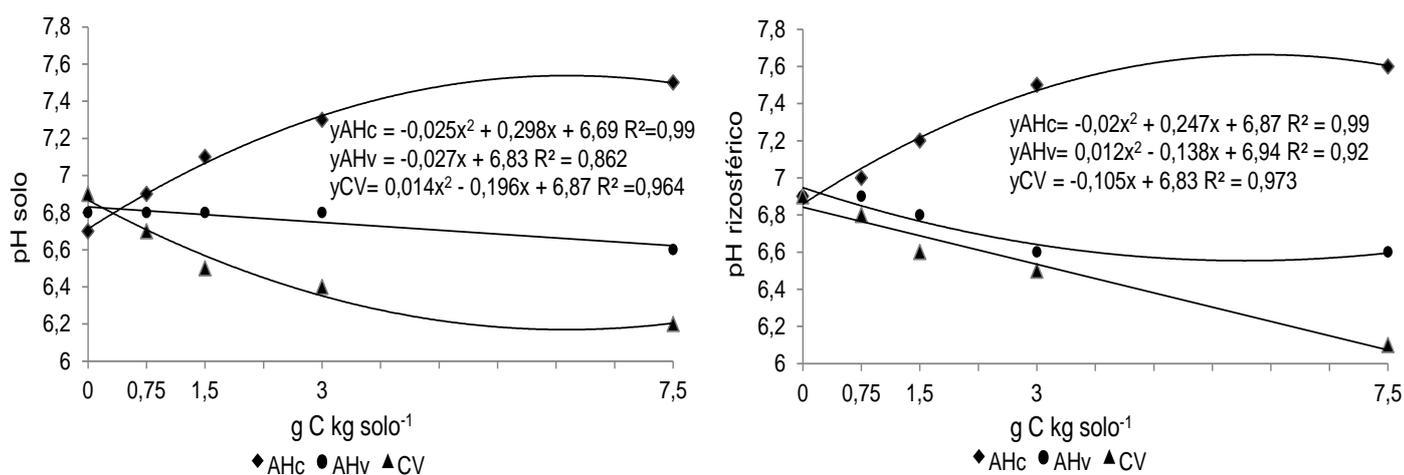


Figura 2. Valores de pH do solo e solo rizosférico em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV).

4.2 Teores de metais pesados no solo

Os teores totais dos metais pesados no solo encontram-se na tabela 2. Observa-se que os teores totais de Pb, Cd e Zn, estão acima dos valores de intervenção industrial preconizado pelo CONAMA (2009), que é de 900, 20 e 2000 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente. Esses dados indicam que a área apresenta riscos a saúde

humana e ao desenvolvimento dos demais organismos vivos. A concentração de Ni, encontra-se abaixo do valor de referência (30 mg kg^{-1}), indicando que a área não representa problema para o referido metal, pois seus valores estão abaixo do teor máximo considerado de ocorrência natural. Os valores de Cu estão acima do valor de intervenção agrícola (200 mg kg^{-1}).

Tabela 2. Teores totais de chumbo, cádmio, cobre, níquel e zinco, no solo em função da aplicação de ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV) ao solo.

Elemento	Tratamentos		
	AHc	AHv	CV
		mg kg^{-1}	
Pb	10560 a	11929 b	12633 b
Cd	41,42 a	48,75 b	45,6 ab
Cu	183,3 a	199,0 a	194,2 a
Ni	15,65 a	16,17 a	16,56 a
Zn	2067,6 a	2151,1 a	2070,8 a

Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

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

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

Os teores disponíveis de Pb apresentaram interação significativa para as doses dentro de cada fonte de carbono. Na extração realizada com Mehlich 1 e CaCl_2 , só foi observada significância estatística no desdobramento das doses para o ácido húmico extraído do vermicomposto (AHv) e o carvão vegetal ativado (CV).

Para o extrator DTPA foi observada significância para o desdobramento das doses em todas as fontes de carbono em estudo (Figura 3).

A adição do AHv reduziu o teor de Pb extraído com Mehlich 1 em 60%, passando de $181,9 \text{ mg kg}^{-1}$ (controle) para $72,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ($7,5 \text{ g C kg solo}^{-1}$). Para a extração realizada com o CaCl_2 a redução foi de 89%, diminuindo de 15 mg kg^{-1} (controle) para $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ($7,5 \text{ g C kg solo}^{-1}$). No caso do extrator DTPA a redução foi menos pronunciada passando de $1581,7$ para $839,9 \text{ mg kg}^{-1}$ quando aplicado 0 e $7,5 \text{ g C kg solo}^{-1}$, respectivamente, o que equivale a uma redução de 47% (Figura 3).

Os diferentes teores de Pb determinados por cada extrator são decorrentes dos distintos princípios de extração. As soluções diluídas de ácidos fortes, como por exemplo, o Mehlich 1, removem os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos. O CaCl_2 extrai preferencialmente os metais dos pontos de troca iônica do solo (ABREU et al, 2002). O extrator DTPA extrai por reação de complexação os metais ligados a fração matéria orgânica (GAIVIZZO, 2001).

O DTPA apresentou uma maior capacidade de extração de Pb que o CaCl_2 e Mehlich 1. Segundo Kabata- Pendias & Pendias (2001), o Pb é o metal que apresenta, no solo, a maior afinidade por compostos orgânicos. O DTPA, por atuar como agente complexante, pode competir pelo Pb com os compostos orgânicos do solo, extraindo, em razão desse comportamento, maiores teores desse elemento do solo, em relação à solução ácida de Mehlich 1 (SILVA, et al., 2006).

Verificou-se significância para a interação doses x tratamentos para o Cu (Figura 3). Na análise dos desdobramentos das doses dentro de cada tratamento, observou-se significância para o AHc e AHv na extração com DTPA e Mehlich 1. O tratamento com CV apresentou significância apenas para o DTPA. O solo tratado com AHc apresentou ajuste linear negativo para o teor de Cu nos extratores DTPA e Mehlich 1.

Foi observada redução de 30% dos teores de Cu extraído com Mehlich 1 para os solos que foram tratados com AHc e AHv (Figura 3). Já para o extrato com DTPA a redução nos três tratamentos foi menor na faixa dos 20%. O extrator CaCl_2 não foi eficiente na predição dos teores de Cu do solo.

Esses resultados corroboram com Santos e Rodellas (2007), que estudaram a aplicação de turfa, solomax e um concentrado a base de substâncias húmicas, todos comerciais, na redução da disponibilidade de metais pesados para a mostarda. Os autores comparando os teores dos metais extraídos no tratamento controle com aqueles referentes à maior dose de material orgânico, observaram que o concentrado a base de substâncias húmicas promoveu maior redução de Cu e Pb (24%).

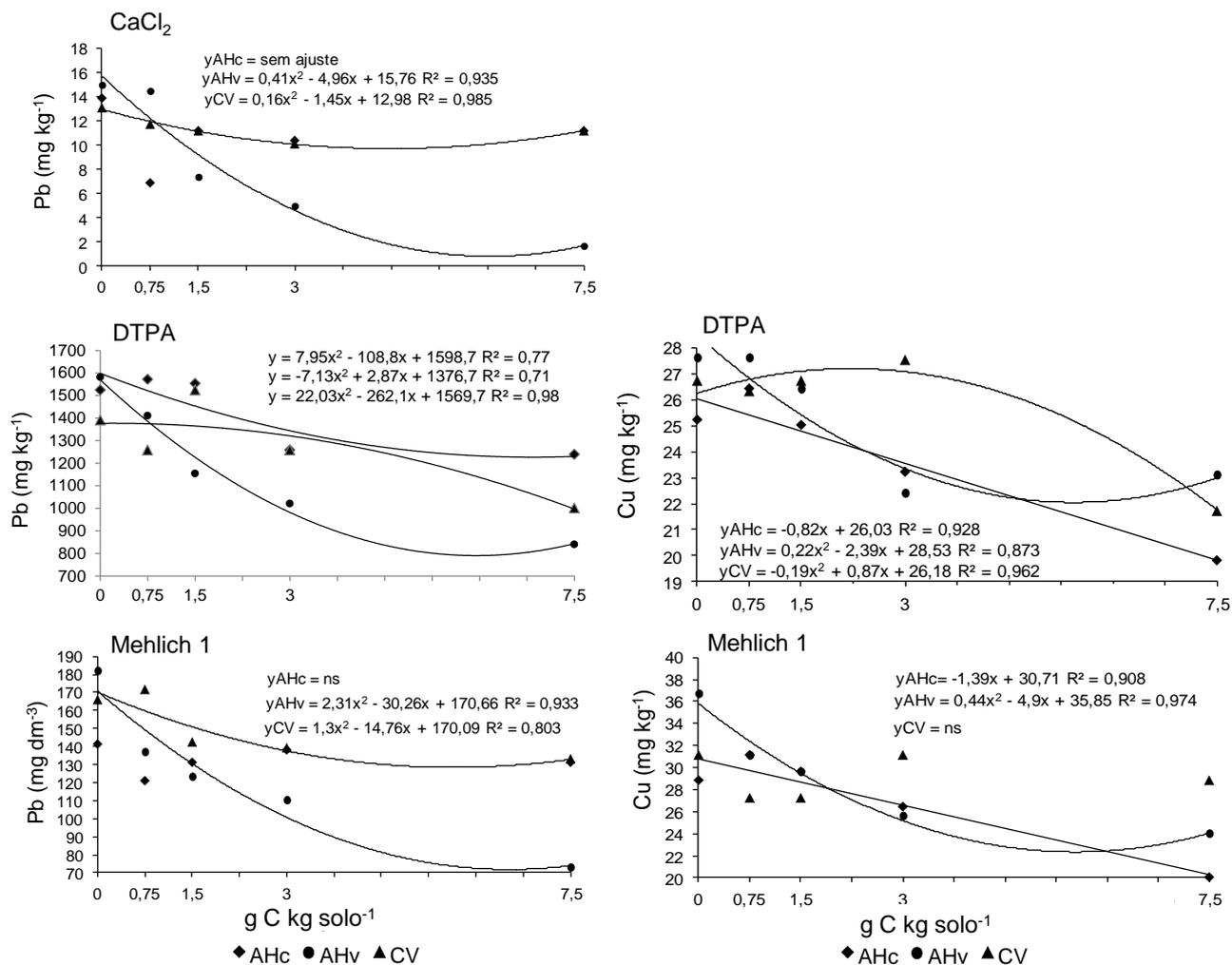


Figura 3. Teores de chumbo e cobre no solo extraídos por CaCl₂, DTPA e Mehlich 1 em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV). (ns) não significativo.

A concentração de Cd disponível no solo apresentou significância para a interação das doses com os tratamentos (Figura 4). Para o desdobramento das

doses dentro de cada tratamento observou significância estatística para os tratamentos AHv e CV quando utilizado o extrator DTPA, para o Mehlich 1 apenas AHv apresentou significância. Os teores de Cd obtidos pelo CaCl_2 apresentaram significância para o desdobramento das doses para todos os materiais em estudo.

Verificou-se para o Zn significância estatística para a interação das doses dentro de cada nível de tratamento (Figura 4). Para os extratores DTPA e CaCl_2 , observou-se significância para o desdobramento das doses dentro dos tratamentos AHv e CV, obtendo para ambos ajuste linear positivo. O desdobramento das doses dentro do AHc obteve significância apenas para o teor de Zn extraído com DTPA e Mehlich 1.

O teor de Ni apresentou significância para a interação das doses com os tratamentos, apenas para o extrator DTPA, obtendo ajuste linear positivo para todas as fontes de carbono (Figura 4).

Foi observado aumento dos teores de Zn, Cd e Ni extraído por DTPA no solo a medida que aumentaram as doses do AHv e CV (Figura 4). Quando realizou-se a extração com o CaCl_2 este efeito foi observado apenas para Zn e Cd. Esse comportamento parece estar relacionado à redução do pH do solo ocasionada pela aplicação do AHv e CV.

Magalhães et al. (2011), avaliando a remediação de um solo contaminado com Cd e Zn, proveniente de escavações mediante as técnicas de imobilização química, utilizando como agentes amenizantes os resíduos industriais Escória de Aciaria e Carepa de Laminação, observaram redução dos teores de Cd e Zn na ordem de 20 e 2 % respectivamente, no valor total na fração disponível do solo, com a aplicação de 6% de Escória de Aciaria. Estes autores creditaram essa redução ao aumento do pH do solo.

Reis (2002) estudando o comportamento do Ni adicionado ao solo como sal solúvel e o comportamento do mesmo adicionado através de biossólido, observou que com a aplicação de 42 kg ha^{-1} de NiCl_2 o teor de Ni na fração solúvel era de $4,49 \text{ mg L}^{-1}$ para um pH do solo de 4,65. Com o aumento do pH do solo para 7,17 o teor de Ni na fração solúvel reduziu para $0,25 \text{ mg L}^{-1}$.

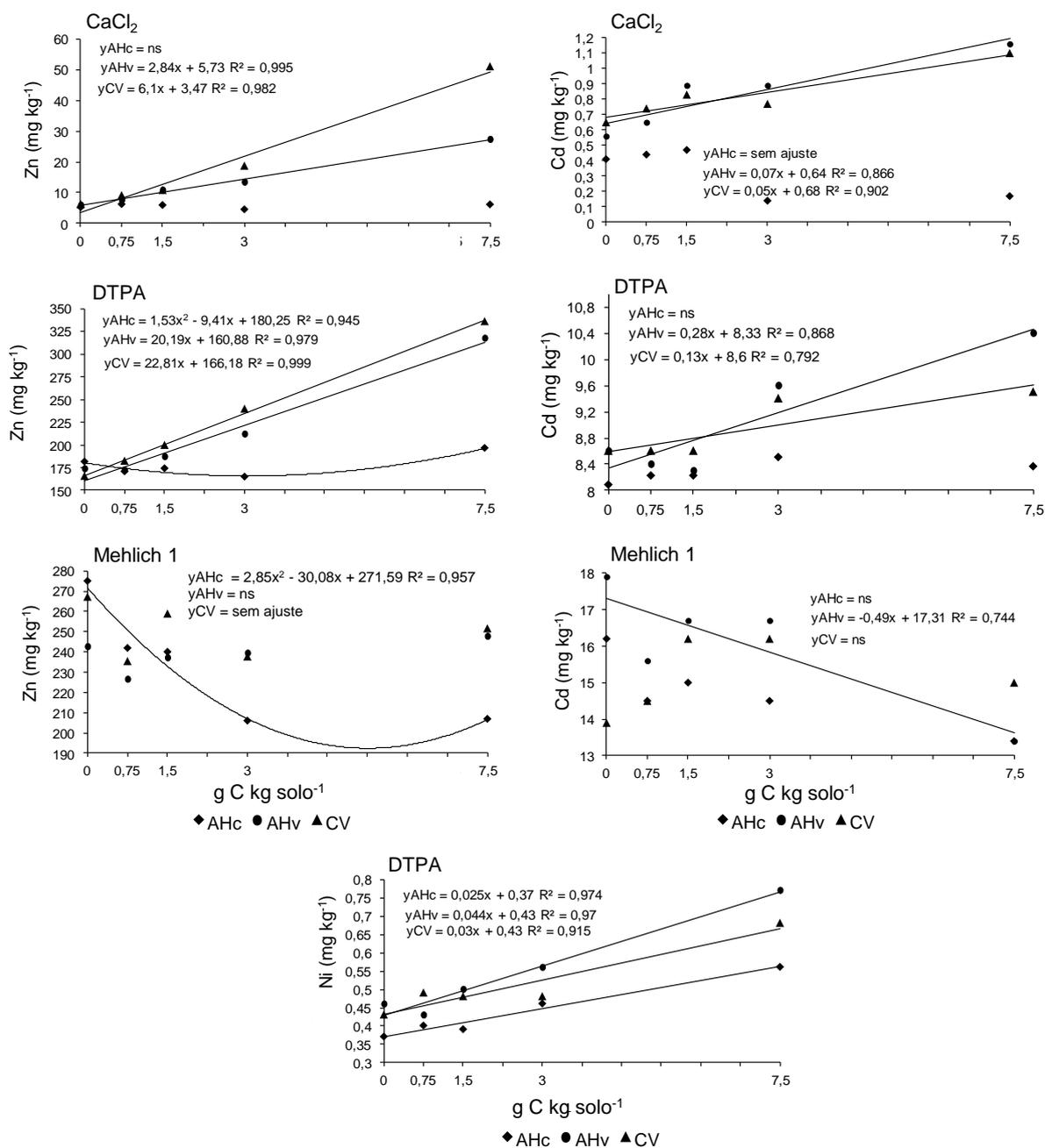


Figura 4. Teores de zinco, cádmio e níquel no solo extraídos por CaCl₂, DTPA e Mehlich 1 em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV). (ns) não-significativo.

O extrator CaCl₂ não foi eficiente na determinação do Ni e Cu no solo. A solução extratora Mehlich 1 demonstrou uma maior capacidade de extração de Zn, Cd, Ni e Cu em comparação com as demais soluções em estudo. Essa maior capacidade extratora do Mehlich 1 é decorrente da sua maior acidez, ocasionando

uma elevada solubilização de formas dos elementos que não foram complexadas pelo DTPA e nem trocadas pelo CaCl_2 . O extrator Mehlich 1 tem recebido diversas críticas quanto à possibilidade de extrair formas de nutrientes não disponíveis ligados a sítios de adsorção específica e, em decorrência de sua acidez elevada, extrair Zn ligado a hidróxidos e carbonatos e, portanto, não disponíveis às plantas (NASCIMENTO et al., 2002).

As correlações entre o teor de Pb nas plantas e os teores no solo obtido pelos diferentes extratores foram positivas e altamente significativas ($p < 0,01$) (Tabela 3), indicando semelhança na eficácia dos métodos químicos em avaliar a redução da disponibilidade do Pb. Apesar do DTPA ter apresentado uma ligeira superioridade entre os métodos de extração avaliados, vários autores (RIBEIRO-FILHO et al., 2001; SANTOS et al., 2002; ANDRADE et al. 2009) não encontraram correlação significativa entre os teores de chumbo na planta e os teores no solo extraído com DTPA.

A baixa correlação entre o teor de Zn na planta e no solo determinado por Mehlich 1 (Tabela 3) evidencia a sua capacidade de extrair formas de Zn não disponíveis às plantas, corroborando com os resultados encontrados por BORTOLON e GIANELLO (2009), que observaram baixa correlação (0,32*) entre o Zn absorvido pelo milho e os teores determinados pelo solução Mehlich 1. As soluções extratoras DTPA e CaCl_2 apresentaram alta correlação entre o teor de Zn na planta e o teor no solo, demonstrando que ambos extratores são eficientes na predição da disponibilidade de Zn para a planta.

Tabela 3. Coeficientes de correlação linear simples entre os teores disponíveis no solo de Pb, Cd, Ni, Zn e Cu extraídos por Mehlich 1, DTPA e CaCl_2 com os teores dos respectivos elementos determinados na parte aérea do milho.

	Pb	Cd	Ni	Zn	Cu
Mehlich 1	0,69***	0,15 ^{NS}	0,004 ^{NS}	0,36*	0,35*
DTPA	0,78***	-0,57***	-0,27 ^{NS}	0,77***	0,47***
CaCl_2	0,65***	-0,37**	-	0,81***	-

*, **, *** e ^{NS}: Significativos a 5, 1 e 0,1 %, respectivamente e Não-significativo.

4.3 Fracionamento parcial de metais pesados no solo

No fracionamento parcial foi verificado aumento dos teores de Pb, Cd e Zn ligados a fração trocável do solo com o aumento das doses de AHv e CV, e para o Ni esse efeito foi visualizado apenas no tratamento com CV (Figura 5). Essa maior disponibilidade parece estar relacionada com a acidificação do solo oriunda da aplicação dessas fontes de carbono, conforme discutido anteriormente.

Na fração matéria orgânica foi verificado aumento do teor de Pb e Ni quando foram aumentadas as doses de carbono independente da fonte. Para o Cd esse aumento foi verificado apenas para os tratamentos AHc e CV, e para o Zn e Cu apenas o CV proporcionou este efeito (Figura 5). Esse comportamento evidencia que com aumento do teor de carbono no solo, a formação de complexo organometal é favorecida, diminuindo a fitodisponibilidade destes metais no solo, reduzindo com isso os riscos deles entrarem na cadeia trófica. Esses dados corroboram com os obtidos por Clemente e Bernal (2006), que ao aplicarem 1,1 g de C orgânico por 100 g de solo, oriundo de um ácido húmico isolado de composto de folhas de oliva, obtiveram na fração matéria orgânica um aumento do teor Pb na ordem de 26,5 % em relação ao controle. Para o Zn o aumento foi de 15,5% e para o Cu de 85,8%, em 28 semanas de incubação.

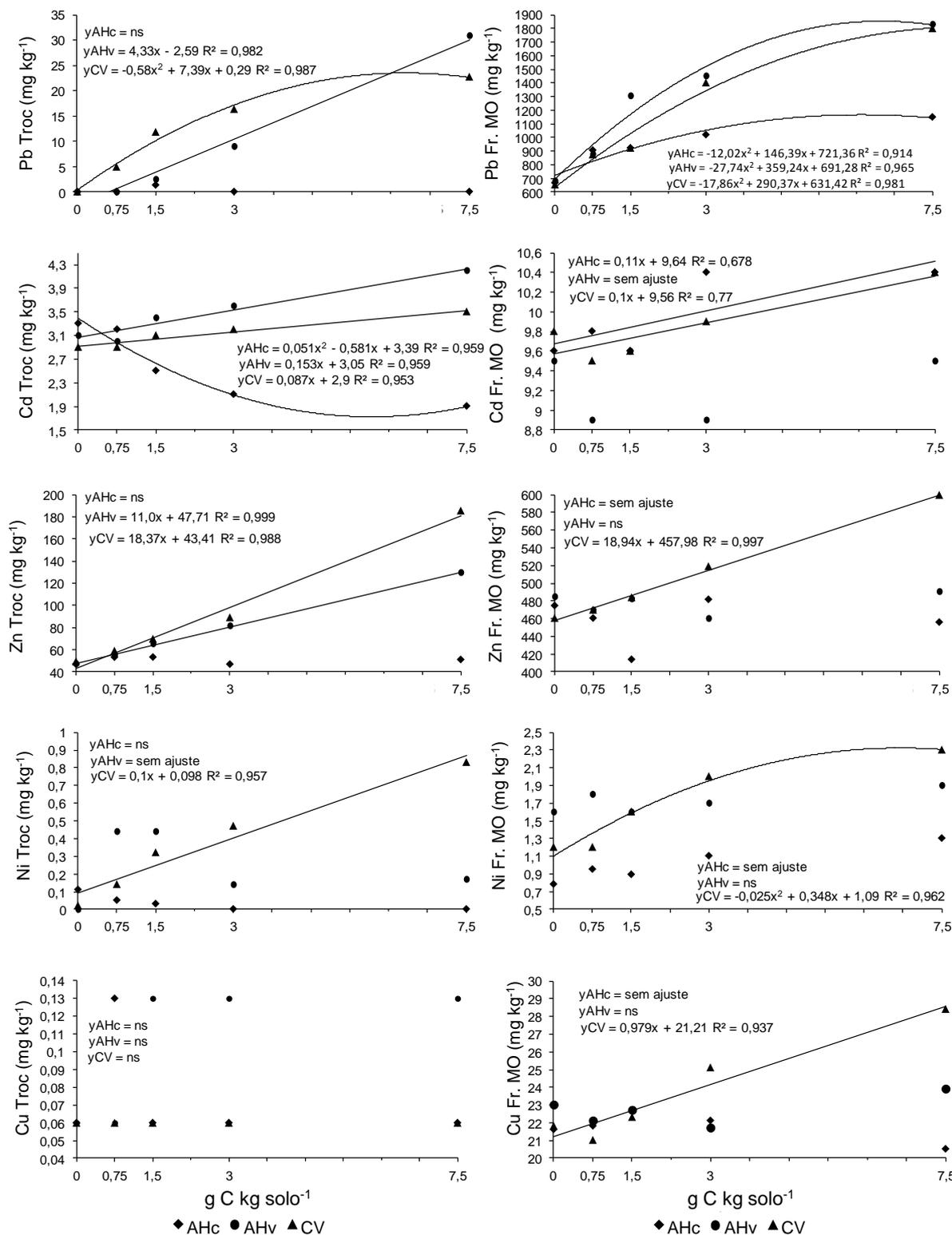


Figura 5. Teores de Pb, Cd, Zn, Ni e Cu nas Frações Trocável (Troc) e Matéria orgânica (Fr. MO) em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV). (ns) não-significativo.

4.4 Metais pesados no solo rizosférico

A concentração de Pb, Cd, Cu e Ni, determinado por Mehlich 1, no solo rizosférico foi superior a mesma extração realizada no solo que não estava em contato com a região rizosférica, em todos os tratamentos em estudo (Figura 6). Essa maior disponibilidade dos elementos na rizosfera é decorrente dos exsudatos das raízes, que dentre outros componentes possuem ácidos orgânicos de baixo peso molecular que proporcionam a solubilização de metais ligados a algumas frações minerais do solo. Kim et al. (2010) investigou a influência da mostarda da índia e girassol, na solubilização e especiação de solos com diferentes graus de contaminação. Os autores verificaram que o cultivo de ambas as espécies aumentou a solubilização, na rizosfera, do Cu, Pb e Zn em aproximadamente 10, 3 e 4 vezes, respectivamente, quando comparado ao solo controle.

A concentração de Zn foi maior no solo não-rizoférico, para o tratamento com AHv e CV, quando comparado com o solo rizosférico. A maior concentração de Zn no solo não rizosférico possivelmente seja decorrente do seu método de transporte no solo ser por difusão, o que provoca uma redução de sua concentração no solo rizosférico quando comparado ao não rizosférico, devido à absorção pelas raízes. Liu et al. (2011) estudando as características da rizosfera de um solo contaminado com zinco e cádmio após repetidas fitoextração com hiperacumuladora, observaram que a concentração de Zn e Cd no solo rizosférico foi significativamente menor que no solo não rizosférico.

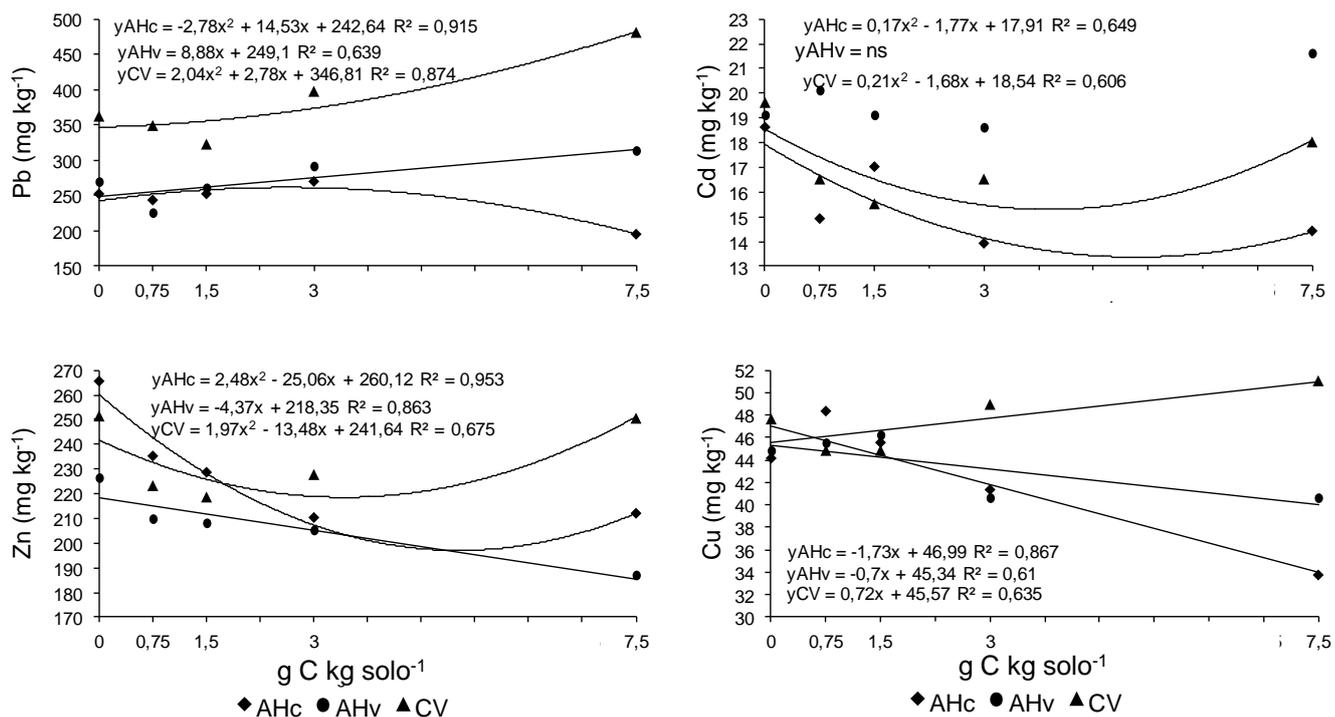


Figura 6. Teores de chumbo, cádmio, zinco e cobre, no solo rizosférico extraído por Mehlich 1 em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV). (ns) não-significativo.

4.5 Efeito de ácidos húmicos e carvão vegetal no crescimento de plantas de milho

A adição de carbono ao solo teve forte influência na produção de matéria seca da parte aérea e da raiz do milho. A produção de matéria seca foi significativamente menor no tratamento controle (0 g C kg solo⁻¹), em comparação às maiores doses dos produtos. A maior produção de matéria seca da parte aérea e da raiz foi obtida nas plantas tratadas com AHv, obtendo um aumento da ordem de 34,3 e 50% para a parte aérea e raiz, respectivamente, em relação ao controle (Figura 7). Esse resultado reflete a maior capacidade que o AHv teve em reduzir o teor disponível dos metais, diminuindo com isso os teores na planta. A adição de 7,5 g C kg solo⁻¹ oriundo do AHc provocou um aumento de 25,3% na produção de matéria seca da parte aérea e 34,5% para matéria seca de raiz, quando comparado ao controle. Para o CV o aumento da produção de massa seca da parte aérea foi de 24,5% e 37,8%

para a raiz, quando comparado a maior dose com o controle. Walker et al. (2003), avaliando o efeito de dois amenizantes orgânicos (estrume fresco e um composto maduro), na biodisponibilidade de metais pesados em dois solos contaminados, observaram que o maior rendimento de fitomassa para o rabanete foi proveniente do solo amenizado com estrume. Os autores atribuem esse maior rendimento aos menores teores de Pb, Cu e Zn no tecido foliar das plantas cultivadas no solo que recebeu o estrume em relação as plantas controle.

Outro fenômeno que possivelmente contribuiu para o maior rendimento de massa seca da raiz nas plantas tratadas com o AHv, é o efeito que os ácidos húmicos apresentam como promotores do crescimento vegetal. Canellas et al. (2002) estudando os efeitos de ácidos húmicos isolados de vermicomposto no desenvolvimento de raízes laterais e na atividade da H-ATPase na membrana plasmática, observaram uma elevada proliferação de raízes laterais em plantas de milho. O ácido húmico também estimulou a atividade da H-ATPase na membrana plasmática o que estimula o alongamento celular.

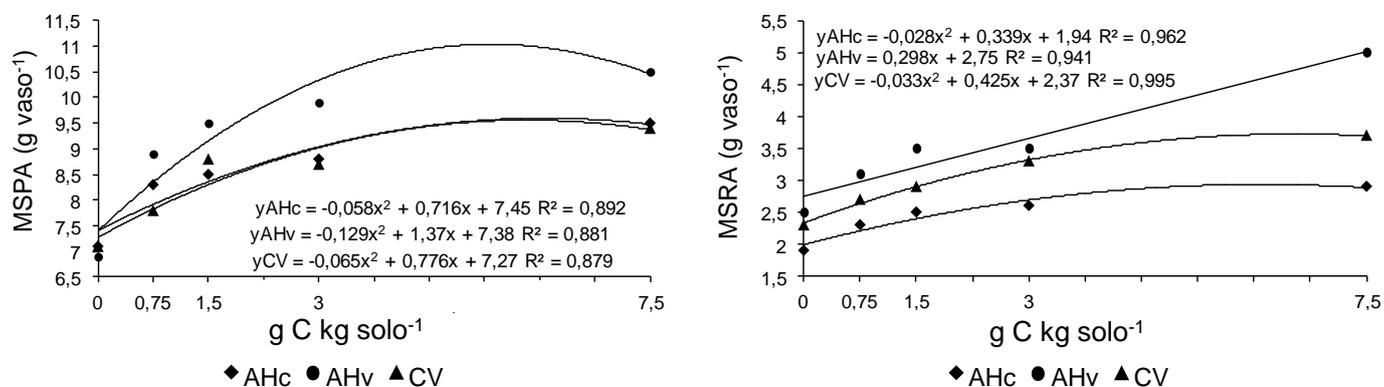


Figura 7. Produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) e matéria seca da raiz (MSRA) de *Zea mays* em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV).

Na figura 8 encontram-se os resultados relativos aos conteúdos de clorofila *a* e *b*. Os resultados indicam que o conteúdo de clorofila *a* e *b* aumentaram em função do aumento das doses de carbono. O maior teor de clorofila *a* foi decorrente da maior dose do AHv, o que denota que a redução da disponibilidade dos metais pesados pelas fontes de carbono em estudo, diminuíram o estresse causado por

esses elementos na planta de milho, acarretando numa diminuição nos danos causados ao aparato fotossintético da planta. Santos et al., (2011), determinando a indução da resposta antioxidante, conteúdo de clorofila e de pigmentos fotoprotetores em amostras de *B. decumbens* cultivadas e que foram submetidas a diferentes concentrações de Cd e Zn, observaram que o conteúdo de clorofila *a + b* decresceu do controle para os tratamentos e relacionaram o sintoma de clorose com o elevado conteúdo de metal nas folhas o que correspondeu a um decréscimo em ambas as concentrações de clorofila *a* e *b*, confirmando que o Zn e o Cd foram danosos ao aparato fotossintético da planta.

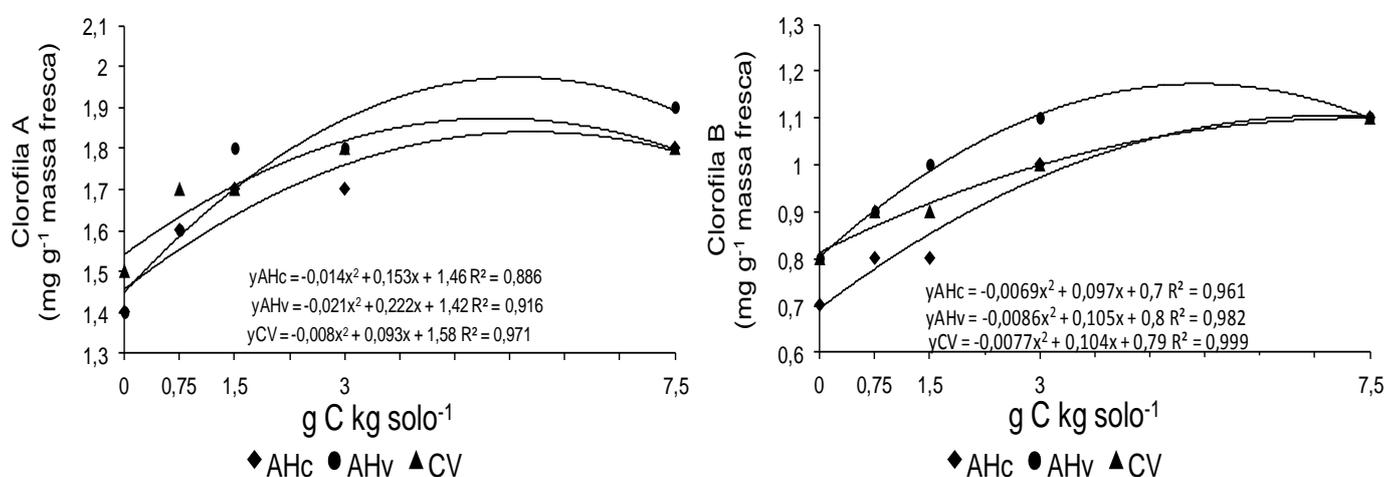


Figura 8. Teor de clorofila *a* e *b* em plantas de milho, em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV).

4.6 Efeito de ácidos húmicos e carvão vegetal nos teores de metais pesados na planta

Os teores de Cd, Cu e Ni na parte aérea do milho ficaram abaixo da faixa determinada por Kabata-Pendias e Pendias (2001), como excessiva ou tóxica para as plantas (Tabela 4). Os teores de Pb e Zn apresentaram-se na faixa considerada tóxica.

Tabela 4. Teores médios de chumbo, cádmio, cobre, níquel e zinco, na parte aérea de milho em função da aplicação de ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV) ao solo.

Elemento	Teor tóxico ou excessivo ⁽¹⁾	Tratamentos		
		AHc	AHv	CV
		mg kg ⁻¹		
Pb	30-300	36,2 c	28,8 a	33,4 b
Cd	5-30	3,38 b	2,78 a	3,42 b
Cu	20-100	0,47 a	0,76 ab	1,09 b
Ni	10-100	1,71 a	2,23 b	2,41 b
Zn	100-400	154,9 a	178,9 b	206,8 c

Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. ⁽¹⁾Fonte Kabata-Pendias e Pendias (2001)

O teor de Pb na parte aérea do milho, apresentou significância para a interação das doses com as fontes de carbono. Em decorrência da aplicação das doses de carbono, verificou-se redução do teor de Pb na parte aérea do milho. A adição de 7,5 g C kg solo⁻¹ oriundo do AHv proporcionou redução de 84,8% no teor de Pb na parte aérea do milho, quando comparado com o controle (Figura 9). O solo tratado com CV apresentou uma atenuação de 75% no teor de Pb na parte aérea, quando comparado a sua maior dose com o controle. O AHc diminuiu o teor de Pb na parte aérea em 58%. Estes dados corroboram com Singha et al. (2010), que avaliaram a aplicação de fertilizante orgânico (a base de esterco) e inorgânico (NPK), isoladamente e combinados, na redução da disponibilidade de metais pesados em solo contaminado e posterior cultivo de beterraba. Os autores observaram que a maior redução nos teores disponíveis no solo de Pb, Ni, Cu e Cr foi decorrente do tratamento com fertilizante orgânico. A taxa de redução foi de 7,93; 18,23; 9,58 e 7,18 % para Pb, Ni, Cu e Cr, respectivamente. A atenuação dos teores disponíveis dos metais no solo acarretaram numa menor absorção dos metais pela planta de beterraba. Foi observada redução de 9; 9; 17 e 14% para Pb, Ni, Cu e Cr, respectivamente, quando aplicado o fertilizante orgânico ao solo.

O teor de Cd na parte aérea não apresentou efeito significativo entre a interação das doses sobre os tratamentos, apresentando significância apenas para o efeito doses. O modelo linear negativo foi o que melhor se ajustou aos dados. Com o aumento do teor de carbono, independente da fonte, o teor de Cd na parte aérea do milho foi reduzido (Figura 9).

Com relação ao teor de Zn na parte aérea do milho, verificou-se interação significativa para o desdobramento das doses dentro de cada tratamento. Para os solos tratados com AHc e AHv, não foi possível ajuste de um modelo matemático com significado biológico. O solo tratado com CV apresentou ajuste linear positivo.

A concentração de Zn na parte aérea do milho aumentou em função do aumento das doses do AHv e CV (Figura 9). O CV apresentou incremento de 33,9% na concentração de Zn na parte aérea, o AHv aumento 9,2% em relação ao controle. O AHc provocou redução do teor de Zn de 29% quando comparado ao solo controle. O maior teor de Zn encontrado na parte aérea da planta, nos tratamentos CV e AHv, é decorrente da maior disponibilidade do Zn no solo quando da aplicação dessas fontes de carbono (Figura 4), o que provocou uma maior absorção do elemento pela raiz, e maior translocação para a parte aérea.

O teor de Ni na parte aérea apresentou interação significativa para os parâmetros doses x tratamentos (Figura 9). Para o tratamento AHc o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o quadrático, para o CV o modelo linear negativo e para o AHv não foi possível ajuste de um modelo matemático com significado biológico.

Na parte aérea do milho foi observada redução do teor de Ni, em decorrência do aumento das doses de carbono nas diferentes fontes em avaliação (Figura 9). Os teores de Ni na parte aérea do milho foram reduzidos em 58,6% quando se adicionou 7,5 g C kg solo⁻¹ oriundo do AHc, para o AHv e CV a redução foi de 44,8 e 46,6% respectivamente, quando comparado ao controle.

Para o Cu não foi observado interação significativa entre as doses e os tratamentos em estudo, apresentando significância estatística somente para a regressão das doses, não sendo possível ajuste de um modelo matemático com significado biológico.

Os tratamentos avaliados promoveram a redução do Cu na parte aérea em decorrência do aumento das doses (Figura 9). Com a aplicação de 7,5 g C kg solo⁻¹ verificou-se uma redução 91,7% no teor de Cu na parte aérea do milho.

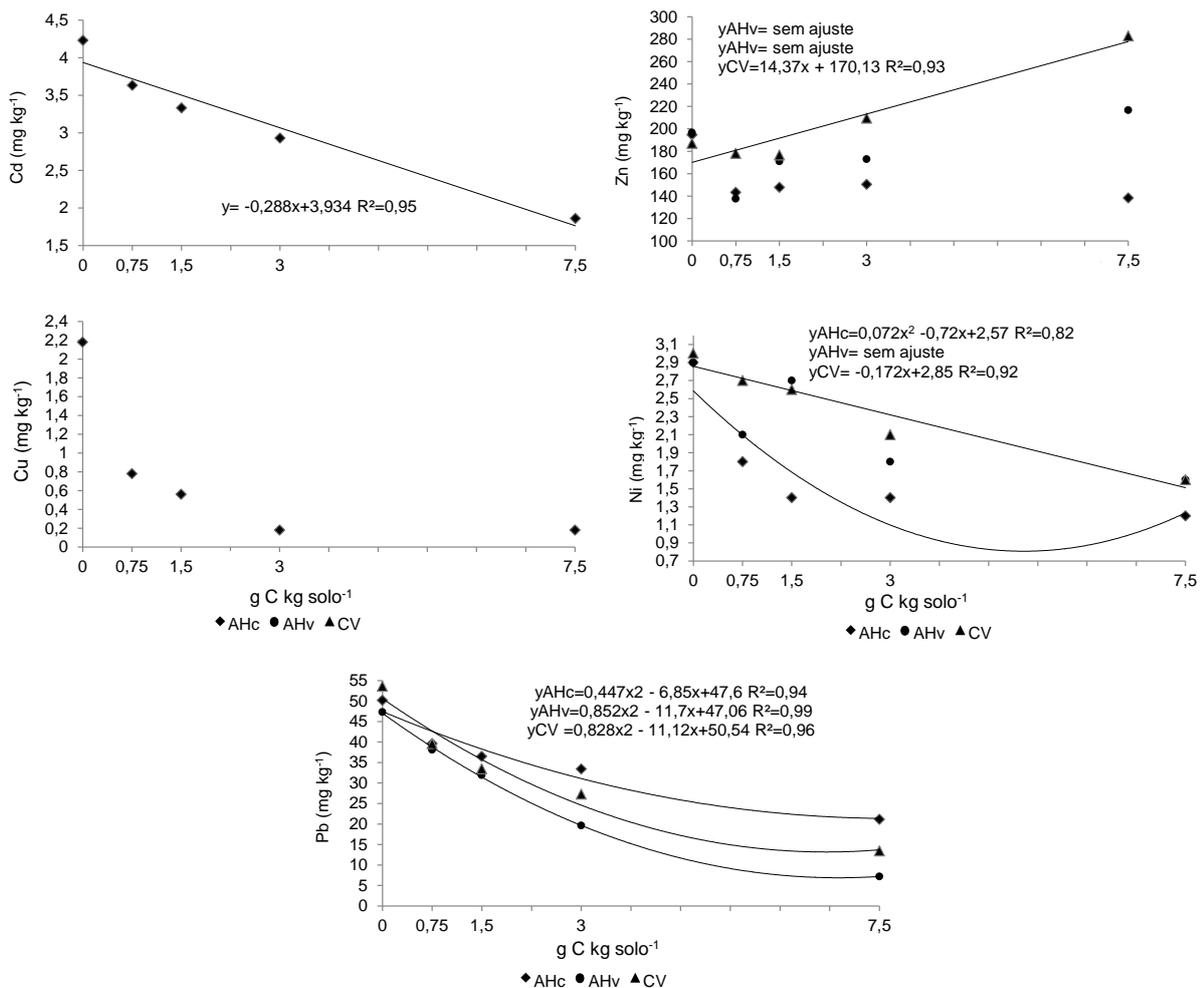


Figura 9. Teores de cádmio, zinco, cobre, níquel e chumbo na parte aérea de milho em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV).

Com a redução da disponibilidade do Pb e Cu no solo, decorrente da aplicação das doses de carbono, verificou-se redução do teor desses elementos na parte aérea do milho e aumento da produção de fitomassa (Figura 10), . A redução dos teores disponíveis do Pb e Cu no solo, e conseqüentemente na parte aérea do milho, é desejável para a técnica de remediação de áreas poluídas. A passagem desses metais para formas menos disponíveis, atenuam os riscos de bioacumulação na cadeia trófica, por reduzir a absorção pelas plantas.

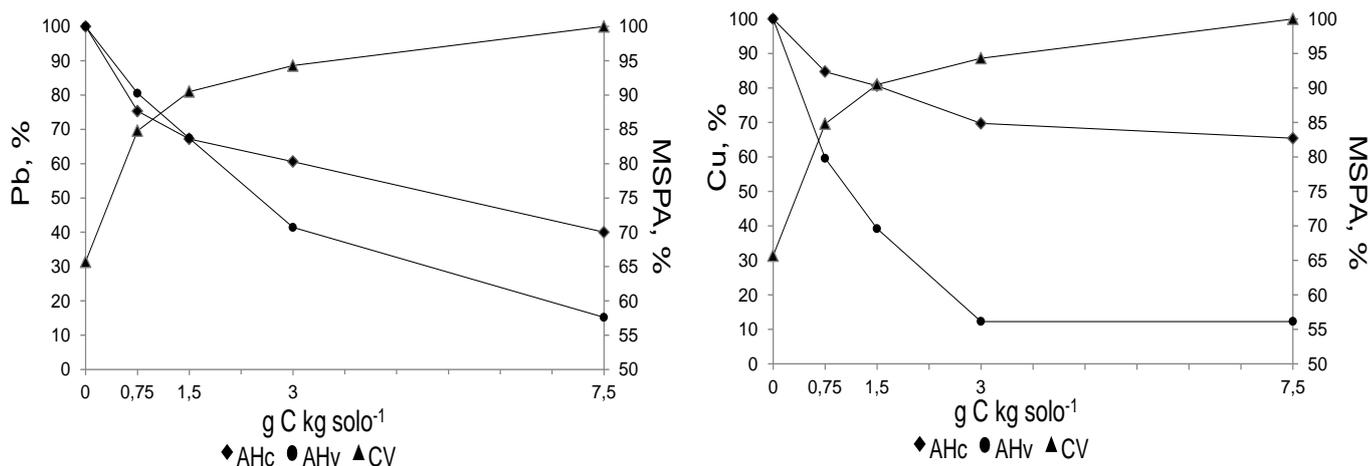


Figura 10. Teores relativos de chumbo e cobre, no solo extraído por Mehlich 1 (◆), na parte aérea do milho (●) e matéria seca relativa da parte aérea do milho(▲), em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv). Em relação aos teores relativos de Pb e Cu, 0 g C kg solo⁻¹ = 100%; e quanto a matéria seca relativa da parte aérea, 7,5 g C kg solo⁻¹ = 100%.

Verificou-se redução do teor de Pb, Cd e Cu na raiz, em relação ao aumento das doses para todos os tratamentos em avaliação, com exceção do Cu para AHv, que apresentou ligeiro aumento (Figura 11). A aplicação do AHv e CV promoveram elevação do teor de Zn nas raízes do milho.

A interação entre os fatores estudados (doses x fontes de carbono) apresentou efeito significativo para o teor de Pb na raiz. O modelo linear negativo foi o que apresentou o ajuste mais satisfatório para os tratamentos com AHc e CV, enquanto que o AHv apresentou ajuste quadrático.

Os teores de Pb na raiz do milho foram reduzidos em 52 %, quando se adicionou 7,5 g C kg solo⁻¹ oriundo do AHv (Figura 11). O CV provocou uma redução de 31% para a maior dose e AHc tornou o teor de Pb na raiz 27,6% menor, quando em comparação entre sua maior e menor dose .A redução dos teores de Pb na raiz refletem a diminuição da disponibilidade do elemento no solo, em decorrência da aplicação das fontes de carbono, Viana (2011), avaliando o uso de amenizantes orgânicos (solomax e turfa) como mitigadores da toxicidade de metais pesados presentes no solo contaminado devido ao descarte de sucata automobilística em plantas de pinhão-manso, observou que aplicação de doses de solomax promoveu decréscimo de 47,82% na concentração de Pb na raízes das plantas.

Observou-se para o teor de Cu na raiz significância na interação das doses com os tratamentos. O AHc apresentou ajuste quadrático, enquanto que para as demais fontes de carbono não foi possível ajuste de um modelo matemático com significado biológico (achei estranho esse termo que vc decidiu usar...significado biológico).

Na raiz verificou-se que o teor de Cu reduziu com o aumento das doses do AHc (Figura 11). A maior dose do CV apresentou tendência de redução do teor de Cu na raiz do milho quando comparado com a testemunha. A aplicação do AHc reduziu em 49,4 % o teor de Cu na raiz, passando de 136,3 para 69 mg kg⁻¹ (doses 0 e 7,5 g C kg solo⁻¹, respectivamente).

O teor de Cd na raiz não apresentou interação significativa entre as doses e os tratamentos. Observou-se significância apenas para a regressão das doses independente do tratamento. Com o aumento das doses de carbono verificou-se redução do teor de Cd na raiz (Figura 11).

Verificou-se efeito significativo do desdobramento das doses em cada tratamento para os teores de Zn na raiz. Para o AHv e CV, foi verificado ajuste linear positivo e para o AHc ajuste quadrático.

O teor de Zn na raiz aumentou à medida que aumentaram as doses de AHv e CV (Figura 11). Para o tratamento AHc foi observada redução nos teores de Zn nas raízes. Estes resultados estão de acordo ao aumento do teor disponível de Zn no solo decorrente da aplicação do AHv e CV (Figura 4). Observa-se a partir desses dados que os extratores DTPA e CaCl₂ são mais sensíveis a variação do pH do solo, apresentando uma maior eficiência que o Mehlich 1, na determinação de formas disponíveis de Zn para o milho. Cunha et al. (2008) observaram que o aumento do pH do solo para 6, diminuiu o teor de Zn extraído por Mehlich 1 quando comparado ao solo sem calagem, e o teor de Zn determinado por DTPA foi maior em relação ao Mehlich 1. Os autores atribuíram esse comportamento ao o aumento da afinidade do Zn pelos sítios de adsorção específica no solo, o que diminuiu a capacidade extratora das soluções.

Para o teor de Ni na raiz não foi observado efeito significativo da interação entre as doses e os tratamentos. Apresentou apenas efeito significativo para o efeito das doses, independente da fonte de carbono. Não foi possível ajuste de um modelo matemático com significado biológico para os teores desse metal nas raízes.

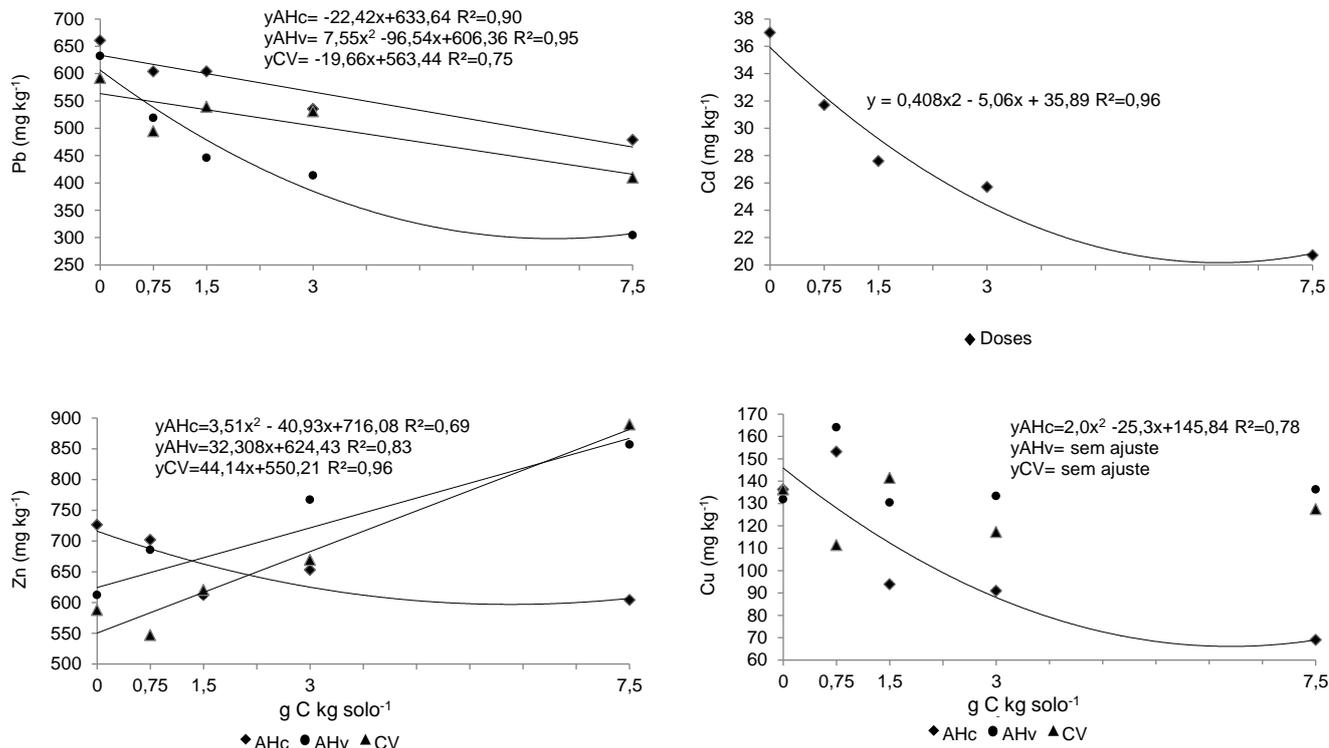


Figura 11. Teores de chumbo, cádmio, zinco e cobre, na raiz de milho em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV).

O índice de translocação é a relação percentual entre o conteúdo de metal presente na parte aérea e o contido na planta (raiz + parte aérea). Quanto maior o valor deste índice, maior a quantidade de metal translocada para a parte aérea da planta.

Os valores percentuais do índice de translocação dos metais em estudo encontram-se na figura 12. Para o Pb, Cd, Zn, Ni e Cu não foi observada significância para a interação das doses com os tratamentos, apresentando significância estatística apenas para o efeito doses, independente da fonte de carbono. Analisando o efeito da adição de carbono ao solo no índice de translocação, verifica-se para o Pb, Cd, Zn, Ni e Cu redução do índice em relação ao aumento das doses de carbono oriundo das diferentes fontes. Para a técnica de fitoestabilização é desejável que o índice de translocação seja reduzido, diminuindo com isso os riscos dos metais pesados entrarem na cadeia trófica e provocarem sérios danos ao equilíbrio dos ecossistemas e à saúde pública.

Karami et al.(2011) estudaram a aplicação de um composto e de “biochar” (biomassa carbonizada) na redução da disponibilidade no solo e absorção de Pb e Cu por plantas de azevém perenes. Os autores verificaram que a aplicação combinada do composto com o biochar, reduziu o coeficiente de transferência do Pb e Cu para plantas de azevém em relação ao controle. O coeficiente do Cu foi $< 0,1$ e para o Pb $< 0,01$.

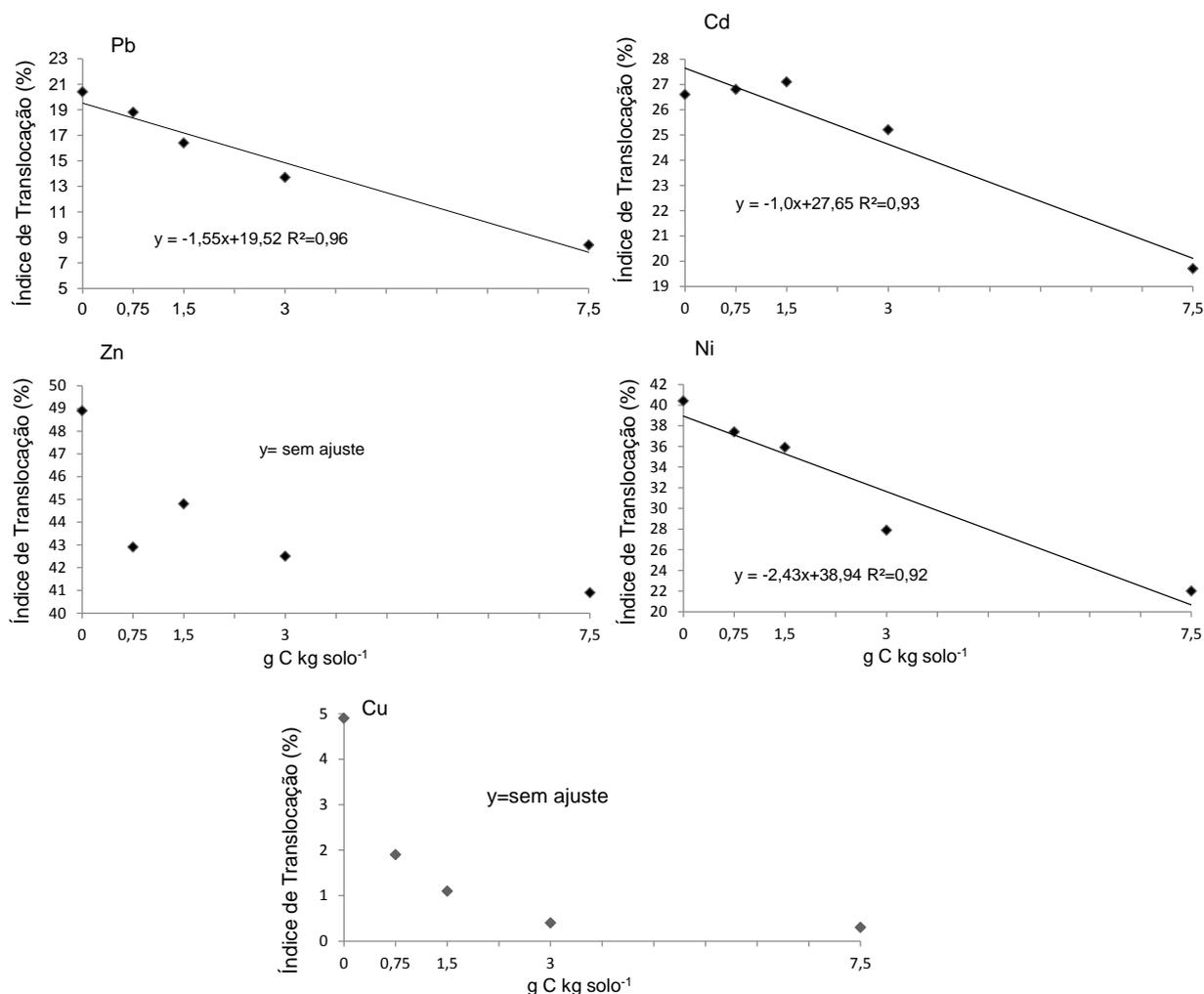


Figura 12. Índice de translocação de chumbo, cádmio, zinco, níquel e cobre em plantas de milho em função de doses de carbono aplicadas ao solo via ácido húmico comercial (AHc), ácido húmico extraído de vermicomposto (AHv) e carvão vegetal ativado (CV).

5 CONCLUSÕES

- De maneira geral a aplicação do ácido húmico comercial, do ácido húmico extraído de vermicomposto e do carvão vegetal ativado, reduziu a disponibilidade de metais pesados no solo, e conseqüentemente a sua absorção pelo milho, indicando os potenciais desses materiais para uso em técnicas de fitoestabilização de solos contaminados.
- As fontes de carbono promoveram aumento do teor de Pb e Ni na fração matéria orgânica.
- As fontes de carbono em estudo reduziram os teores de Pb, Cd, Ni e Cu na parte aérea do milho. Para o Zn apenas o AHc proporcionou redução do teor deste elemento na parte aérea do milho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABICHEQUER, A.D.; BOHNEN, H. Eficiência de absorção, translocação e utilização de fósforo por variedades de trigo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.22, p.21-26, 1998.

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

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N.; MOREIRA, F.M.S. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. R. Bras. Ci. Solo, v. 28, p. 775-783, 2004.

ACCIOLY, A. M. A.; SOARES, C. R. F. S.; SIQUEIRA, J. O. Silicato de cálcio como amenizante da toxidez de metais pesados em mudas de eucalipto. Pesq. agropec. bras., Brasília, v.44, n.2, p.180-188, fev. 2009

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2.ed. London: Blackie Academic, 1995. 368 p.

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

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

ANJOS, J. A. S. A. Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados - estudo de caso. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1998.

ANJOS, J. A. S. A. Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: O caso da Plumbum em Santo Amaro da

Purificação/BA. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2003.

ARNON, D. I. Copper enzymes in isolated chloroplasts polyphenoloxidase in *Beta vulgaris*. Plant physiology. v. 24 n.1, 1949.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Disponibilidade de cobre e zinco em solos do sul do Brasil. R. Bras. Ci. Solo, v. 33 p.647-658, 2009.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.van; ABREU, C.A. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPQ; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap.5, p. 89-117.

CANELLAS, L.P.; OLIVARES, F.L.; FAÇANHA, A.L.O.; FAÇANHA, A.R. Humic acids isolated from earthworm compost enhance root elongation, lateral root emergence, and plasma membrane H⁺-ATPase activity in maize roots. Plant Physiol., v. 130, p. 1951-1957, 2002.

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

CARVALHO, F. M.; NETO, A. M. S.; TAVARES, T. M.; COSTA, A. C. A.; CHAVES, C. R.; NASCIMENTO, L. D.; REIS, M. A. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. Rev Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health 13(1), 2003.

CLEMENTE, R.; BERNAL, M. P. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids. Chemosphere v.64, p.1264–1273, 2006.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de Dezembro de 2009. Brasília-Brasil.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. M. M.; ACCIOLY, A. M. A.; SILVA, A. J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. R. Bras. Ci. Solo, v.32, p.1319-1328, 2008.

CUNNINGHAM, S.; BERTI, W. R. The remediation of contaminated soils with green plants; an overview. *In vitro celular and development biologyplant*, v.29, p.207-212, 1993.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de análises de solo. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212p.

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

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

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

HALIM, M.; CONTE, P.; PICCOLO, A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. *Chemosphere* v. 52, p. 265–275, 2003.

JANOŠ, P.; VÁVROVÁ, J.; HERZOGOVÁ, L.; PILAŘOVÁ, V. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma* v.159 p.335–341, 2010.

JORGE, R. A. B. Torta de filtro e turfa na mitigação de solo contaminado por metais pesados e boro e o uso do nabo forrageiro como fitoextratora. Dissertação (Mestrado). *Agricultura Tropical e Subtropical*, Instituto Agronômico de Campinas, 2009.

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

KARAMIA, N.; CLEMENTE, R.; JIMÉNEZC, E. M.; LEPP, N. W.; BEESLEY, L. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. *Journal of Hazardous Materials* v.191, p.41–48, 2011.

KIM, K. R.; OWENS, G.; NAIDU, R.; KWON, S. L. Influence of plant roots on rhizosphere soil solution composition of long-term contaminated soils. *Geoderma* v.155, p.86–92, 2010.

LIU, L.; WU, L.; LI, N.; LUO, Y.; LI, S.; LI, Z.; HAN, C.; JIANG, Y.; CHRISTIE, P. Rhizosphere concentrations of zinc and cadmium in a metal contaminated soil after repeated phytoextraction by *Sedum plumbizincicola*. *International Journal of Phytoremediation*, v.13 p.750–764, 2011.

MAGALHÃES, M. O. L.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N. Uso de resíduos industriais na remediação de solo contaminado com cádmio e zinco. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 21, n. 2, p. 219-227, abr.-jun. 2011.

MAGNA, G. A. M. Análise da exposição por chumbo e cádmio presentes em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro – BA caso do passivo ambiental da COBRAC. Dissertação (Mestrado). Engenharia Ambiental Urbana, Universidade Federal da Bahia, 2011.

MELO, E. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; SANTOS, A. C. Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 30 p.1051-1060, 2006.

MESSIAS, R.A. Estudo de adsorção, dessorção e biodegradação de simazina e 2,4 – D incorporador em turfas e poliuretana. Dissertação (Mestrado), Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.

MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: *Fundamentos de química do solo*. 3ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 117 – 162, 2006.

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

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

OLIVEIRA, J.B. Pedologia aplicada. 2 ed., Piracicaba: FEALQ, 2005. 574p.

OLIVEIRA, M. L. J. Superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas para remediação de metais pesados em solo contaminado. Tese (Doutorado). Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo, 2009.

PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G. Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acids. *European J. of Soil Sci.* v. 47. p. 319 – 328, 1996.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*, v. 166, nº 11, p. 810–832, 2001.

RABELO, S. T. Estudo das rotas remanescentes de contaminação por chumbo e cádmio no município de Santo Amaro-BA. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2010.

RANGSIVEK, R.; JEKEL, M.R. Natural organic matter (NOM) in roof runoff and its impact on the Fe⁰ treatment system of dissolved metals. *Chemosphere*, v.71, n.1, p.18-29, 2008.

REIS, T. C. Distribuição e biodisponibilidade do níquel aplicado ao solo como NiCl₂ e biossólido. Tese (Doutorado), Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo, 2002.

RIBEIRO-FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURTI, N.; SIMÃO, J. B. P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 25 p. 495-507, 2001.

RICHARDS, L. A. (1940). A pressure membrane extraction apparatus for soil suction. *Soil science* 51, p. 377-386.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H. Substancias húmicas aquáticas. Interação com espécies metálicas. Sao Paulo, Editora UNESP, 2003.

ROSS, S.M. The meaning of metal toxicity in soil-plant systems In: ROSS, S.M., ed. *Toxic metals in soil-plant systems*. New York, Wiley, p.27-61, 1994.

SÁNCHEZ, L. E. Desengenharia: O Passivo Ambiental na Desativação de Empreendimentos Industriais. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2001.

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

SANTOS, G. C. G. Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico. Dissertação (Mestrado). Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo. 2005 a.

SANTOS, F. S. Remediação da contaminação com metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos da produção de zinco. Tese (Doutorado). Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 2005 b.

SANTOS, G. C. G.; RODELLA, A. A. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de *brassica juncea*. *R. Bras. Ci. Solo*, v.31, p.793-804, 2007.

SANTOS, F. S.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N.; GARBISU, C.; BARRUTIA, O.; BECERRIL, J. M. Resposta antioxidante, formação de fitoquelatinas e composição de pigmentos fotoprotetores em *Brachiaria decumbens* Stapf submetida à contaminação com Cd e Zn. *Quim. Nova*, v. 34, n. 1, p.16-20, 2011.

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

SHIM, J. W.; PARK, S. J.; RYU, S. K. Effect of modification with HNO and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*, v. 39, p. 1635-1642, 2001.

SHUMAN, L.M. Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils. *J. Environ. Qual.*, v.28, p.1442-1447, 1999.

SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140:11-22. 1985.

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

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C.; TREVIZAM, A. R. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. Pesq. agropec. bras., Brasília, v.42, n.4, p.527-535, abr. 2007.

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

SOUZA, L. H.; NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; VILLANI, E. M. A. Efeito do pH do solo rizosférico e não rizosférico de plantas de soja inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum* na absorção de boro, cobre, ferro, manganês e zinco. R. Bras. Ci. Solo, v. 34 p.1641-1652, 2010.

STEVENSON, F. J. Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients. New York: John Wiley, 1986, 380 p.

STEVENSON, F.J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2nd ed. New York: Wiley, 1994, 496p.

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

TROMPOWSKY, P. M. Síntese e caracterização de substâncias semelhantes aos ácidos húmicos de carvão de eucalipto, e sua interação com diclorofenol, cálcio, manganês e alumínio. Dissertação (Mestrado). Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 2006.

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

VANGROSVELD, J.; CUNNINGHAM, S.D. Introduction to the concepts. In: VANGROSVELD, J.; CUNNINGHAM, S.D. (Ed.). Metal-contaminated soils: in situ inactivation and phytoremediation. Berlin: Springer, 1998. p. 1-15.

VIANA, E. M. Fitoextração em solo contaminado com metais pesados. Tese (Doutorado). Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo, 2011.

WALKER, D. J.; CLEMENTE, R.; ROIG, A.; BERNAL, M. P. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environmental Pollution* v.122, p.303–312, 2003.

ZEITOUNI, C. F. Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um latossolo vermelho amarelo distrófico. Dissertação (Mestrado). Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agronômico de Campinas, 2003.