

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

JEANE MARIA CUNHA MACHADO

**Avaliação da formação de sulfetos insolúveis na remediação de
solos contaminados com cádmio e zinco**

Piracicaba

2013

JEANE MARIA CUNHA MACHADO

**Avaliação da formação de sulfetos insolúveis na
remediação de solos contaminados com cádmio e zinco**

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa

Piracicaba

2013

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Machado, Jeane Maria Cunha

Avaliação da formação de sulfetos insolúveis na remediação de solos contaminados com cádmio e zinco / Jeane Maria Cunha Machado; orientador Marcos Yassuo Kamogawa. - - Piracicaba, 2013.

111 p.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Calcário 2. Composto (adubo) 3. Fertilizantes nitrogenados 4. Fitorremediação 5. Metais 6. Oxidação 7. Precipitação 8. Química do solo 9. Recuperação do solo 10. Toxicidade do solo I. Título

CDU 631.453 : (546.47/.48)

*Aos meus amados pais, Luiz Walmyr e Ivete,
Ao meu querido irmão Leandro,*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, sempre! Pela vida, saúde e por guiar meu caminho.

Ao meu orientador Marcos Yassuo Kamogawa, pela oportunidade, confiança, apoio e dedicação. Por me incentivar, compartilhar experiências, me ajudar em todos os momentos que precisei. Pela verdadeira amizade e aconselhamentos. Muito Obrigada!

Aos meus pais Luiz Walmyr Machado, Ivete da Silva Cunha Machado e ao meu irmão Leandro Luiz Cunha Machado, por todo apoio e incentivo em minhas escolhas. Pela força, paciência e compreensão quando estive ausente.

Ao Felipe Gabriel Andrino, pelo amor, carinho e companhia. Por me apoiar, incentivar e estar ao meu lado nos momentos mais difíceis. Pela paciência, dedicação e participação em mais uma etapa de minha vida.

Aos amigos e funcionários do Laboratório de Química – ESALQ; Ana Cláudia Lo Bueno Tavares, Luciana Mecatti Elias, Joze Aparecida Marciano Corrêa, Sérgio Birello Sartori, Flávio Rocha, Jeová Correia Miranda, Marcos Pinto Monteiro de Oliveira, Andréa Cristina Bogas, Paula Cabral Tamasauskas, Fernanda Souza Krupek, Lenita Maria Camargo Pacheco e Oliveira, Janaína Truffi, Rita de Cássia Leite de Castro, Helen Regina Nunes Alves, Gertrudes Cláudia Barbieri Fornazier, Felipe Gabriel Andrino e Luiz Humberto Gomes, pela deliciosa e sincera amizade, inúmeras risadas, companheirismo e pelos agradáveis momentos que passamos juntos.

Aos professores do Laboratório de Química – ESALQ; Simone Possedente de Lira, Wanessa Melchert Mattos, Arquimedes Lavorenti, Marcelo Eduardo Alves e Marcos Yassuo Kamogawa pelos ensinamentos, contribuição profissional e pela amizade.

À Prof. Dra. Sonia Maria de Stefano Piedade, pessoa especial que conheci. Pela imensa ajuda nos tratamentos estatísticos dos dados fundamentais à conclusão deste trabalho. Pela prontidão e amizade.

À Marina Colzato, pelo auxílio nas análises no ICP OES e GFAAS e pela amizade.

À Marília Ribeiro Garcia Henyei, amiga e funcionária da Seção Técnica de Biblioteca, por toda ajuda e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

À minha querida amiga e funcionária do Laboratório de Química – ESALQ, Lenita Maria Camargo Pacheco e Oliveira, pela atenção, auxílio, paciência. Pela grande amizade e ótimas risadas.

Ao Sérgio Birello Sartori, Ana Cláudia Lo Buono Tavares e Felipe Gabriel Andrino, pela enorme ajuda em minha coleta de solo debaixo daquele sol escaldante.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA e, especialmente ao Programa de Pós-Graduação, pela disposição e oportunidades concedidas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de estudo durante este mestrado.

Aos professores do CENA e da ESALQ, pelos ensinamentos e contribuição para minha formação profissional.

À toda minha família, pela estrutura e amor que sempre me proporcionaram.

Aos meus grandes amigos; Bruno Veneri Neto Quellis e Renielle Quellis Veneri; Clayton Stenico e Marcela Ribeiro Stenico; Rinaldo de Freitas Fuly e Tatiane Carregari; Lazaro Benedito de Oliveira Melo (Tico) e Cláudia Feltre, que sempre estão ao meu lado. Pelo amor, carinho, paciência e diversão. Por me fazerem acreditar que ainda existe a verdadeira amizade.

À todos os amigos e amigas que de alguma forma participaram na realização deste trabalho.

OBRIGADA!

“Não há problema que não possa ser solucionado pela paciência”

Chico Xavier

“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer”

Amyr Klink

RESUMO

MACHADO, J. M. C. **Avaliação da formação de sulfetos insolúveis na remediação de solos contaminados com cádmio e zinco.** 2013. 111 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

A preocupação com a contaminação por metais reflete na busca de metodologias de recuperação de solos. O objetivo deste trabalho foi compreender os mecanismos de formação e oxidação dos sulfetos em solos e propor uma metodologia de imobilização de metais pela formação de sulfeto insolúvel e posterior fitoextração. Três experimentos foram conduzidos em solos contaminados com Cd e Zn. O primeiro teve como objetivo definir a concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ necessária para a formação dos sulfetos metálicos. Os resultados confirmam que a adição de sulfeto reduz a disponibilidade de Cd e Zn em Argissolos Vermelho-Amarelos distróficos e que concentrações de sulfetos superiores a 30 e 60 mmol kg^{-1} , respectivamente para Cd e Zn, não melhora a capacidade de imobilização dos metais. O segundo experimento objetivou avaliar a influência da matéria orgânica, pH, tempo e ambiente na imobilização de Cd e Zn associado ao sulfeto. Foi demonstrado que a adição de matéria orgânica reduz a concentração de Cd solúvel e mantém o pH em faixa adequada às plantas. Para o Zn, a matéria orgânica não apresentou efeito significativo, prevalecendo o efeito do sulfeto. O aumento do pH, através da adição de carbonatos aumenta a imobilização do Cd e Zn em presença de sulfeto, influenciado pela formação dos respectivos hidróxidos. A exposição dos sulfetos metálicos a um ambiente oxidante reduz a imobilização de Cd e Zn devido à sua oxidação e consequente dissociação molecular. O terceiro experimento, desenvolvido em casa de vegetação, avaliou a disponibilidade de Cd e Zn e sua toxicidade em *Phaseolus vulgaris* L. (feijão), utilizando a melhor dose de sulfeto com adição de matéria orgânica para obter maior eficiência na imobilização. A produção de massa seca da planta foi superior em solos que não continham sulfeto, o que indica fitotoxicidade. Concluímos que soluções de sulfeto podem ser utilizadas para imobilização temporária de Cd e Zn em solos contaminados, entretanto sua aplicação combinada à fitorremediação necessita de maiores estudos.

Palavras-chave: Contaminação do solo. Sulfetos de cádmio. Sulfetos de zinco. Remediação. Química de solo.

ABSTRACT

MACHADO, J. M. C. **Evaluation of the insoluble sulfides formation in the remediation of contaminated soils with cadmium and zinc.** 2013. 111 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

The development of remediation of soil degraded areas methodologies reflects the concern with the metal contamination. The aim of this work was to understand the formation mechanisms and oxidation of sulfides in soils and propose a metal immobilization procedure by precipitation an insoluble sulfide and subsequent phytoextraction. Three experiments were conducted in contaminated soils with Cd and Zn. The first aimed to determine the $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ concentration necessary for the metallic sulfide formation. The results confirm that the sulfide addition reduces the Cd and Zn available in red-yellow dystrophic Argis soil and sulfide concentration above 30 and 60 mmol kg^{-1} , respectively for Cd and Zn, not improve the metals immobilizations. The second experiment evaluated the organic matter, pH, time and atmosphere influence in the Cd- and Zn-sulfide immobilization. The addition of organic matter reduces the concentration of soluble Cd and maintaining the pH in adequate range for plants. For Zn, organic matter didn't show significant effect, prevailing the sulfide effect. The increase in pH by carbonates addition increases the Cd and Zn immobilizations in the sulfide presence. The exposure of metallic sulfide to an oxidizing atmosphere reduces Cd and Zn immobilization. The third experiment, developed in greenhouse, evaluated the Cd e Zn toxicity in *Phaseolus vulgaris* L. (bean) by using the best sulfide dose and addition of organic matter. The dry matter production was higher in soils without sulfide, indication phytotoxicity. We conclude that sulfide solutions can be used for Cd and Zn temporary immobilization in contaminated soils, however the application combined with phytoremediation needs further studies.

Key-words: Soil contamination. Cadmium sulfide. Zinc sulfide. Remediation. Soil chemistry.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1 Técnicas de remediação do solo.....	20
2.2 Remediação de solo contaminado com cádmio e zinco.....	22
2.3 Imobilização de cádmio e zinco por aditivos.....	23
2.4 Precipitação de metais utilizando sulfeto.....	24
2.5 Fitoextração de metais.....	25
REFERÊNCIAS.....	28
3 USO DE SULFETO DE AMÔNIO PARA IMOBILIZAÇÃO TEMPORÁRIA DE CÁDMIO E ZINCO EM SOLO CONTAMINADO.....	31
Resumo.....	31
Abstract.....	32
3.1 Introdução.....	33
3.2 Material e Métodos.....	34
3.2.1 Descrição da metodologia e caracterização química do solo.....	34
3.2.2 Instalação do experimento.....	37
3.2.3. Análise estatística.....	39
3.3 Resultados e Discussão.....	39
3.3.1 Estudo para definição da concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ necessária para a formação de CdS e ZnS.....	39
3.3.2 Avaliação teórica do sulfeto no solo.....	41
3.3.3 Avaliação do agente extrator mais adequado para a determinação da fração solúvel após a formação dos sulfetos metálicos.....	46
3.4 Conclusões.....	51
Referências.....	51
4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA, pH, TEMPO E AMBIENTE NA IMOBILIZAÇÃO DE CÁDMIO E ZINCO EM SOLO CONTAMINADO UTILIZANDO SULFETO DE AMÔNIO.....	54
Resumo.....	54

Abstract.....	55
4.1 Introdução.....	56
4.2 Material e Métodos.....	57
4.2.1 Instalação do experimento.....	57
4.2.2 Análise estatística.....	59
4.3 Resultados e Discussão.....	59
4.3.1 Estudo dos parâmetros tempo, ambiente, matéria orgânica e variação do pH na solubilização do CdS.....	59
4.3.2 Resultados do efeito da matéria orgânica na concentração de Cd e no índice de pH.....	60
4.3.2.1 Efeito da adição de sulfeto.....	60
4.3.2.2 Efeito do tempo de incubação.....	61
4.3.2.3 Efeito do ambiente.....	61
4.3.2.4 Efeito da adição de matéria orgânica.....	61
4.3.3 Resultados do efeito do fertilizante nitrogenado na concentração de Cd e no índice de pH.....	64
4.3.3.1 Efeito da adição de sulfeto.....	64
4.3.3.2 Efeito do tempo de incubação.....	64
4.3.3.3 Efeito do ambiente.....	64
4.3.3.4 Efeito da adição de fertilizante.....	65
4.3.4 Resultados do efeito do calcário na concentração de Cd e no índice de pH.....	68
4.3.4.1 Efeito da adição de sulfeto.....	68
4.3.4.2 Efeito do tempo de incubação.....	68
4.3.4.3 Efeito do ambiente.....	68
4.3.4.4 Efeito da adição do calcário.....	69
4.3.5 Discussão da adição de matéria orgânica, fertilizantes e calcário na concentração de Cd e índice de pH.....	71
4.3.6 Estudo dos parâmetros tempo, ambiente, matéria orgânica e variação do pH na solubilização do ZnS.....	72
4.3.7 Resultados do efeito da matéria orgânica na concentração de Zn e no índice de pH.....	73
4.3.7.1 Efeito da adição de sulfeto.....	73

4.3.7.2 Efeito do tempo de incubação.....	73
4.3.7.3 Efeito do ambiente.....	74
4.3.7.4 Efeito da adição de matéria orgânica.....	74
4.3.8 Resultados do efeito do fertilizante nitrogenado na concentração de Zn e no índice de pH.....	77
4.3.8.1 Efeito da adição de sulfeto.....	77
4.3.8.2 Efeito do tempo de incubação.....	77
4.3.8.3 Efeito do ambiente.....	77
4.3.8.4 Efeito da adição de fertilizante.....	77
4.3.9 Resultados do efeito do calcário na concentração de Zn e no índice de pH.....	80
4.3.9.1 Efeito da adição de sulfeto.....	80
4.3.9.2 Efeito do tempo de incubação.....	80
4.3.9.3 Efeito do ambiente.....	80
4.3.9.4 Efeito da adição do calcário.....	80
4.3.10 Discussão da adição de matéria orgânica, fertilizantes e calcário na concentração de Zn e índice de pH.....	83
4.3.11 Estudo dos sulfetos metálicos em função do tempo de incubação.....	83
4.3.11.1 Efeito na concentração de Cd e índice de pH com adição de matéria orgânica.....	83
4.3.11.2 Efeito na concentração de Cd e índice de pH sem adição de matéria orgânica.....	85
4.3.11.3 Efeito na concentração de Zn e índice de pH com adição de matéria orgânica.....	86
4.3.11.4 Efeito na concentração de Zn e índice de pH sem adição de matéria orgânica.....	88
4.4 Conclusões.....	89
Referências.....	90
5 AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE CÁDMIO E ZINCO E TOXIDEZ EM PLANTAS DE FEIJÃO.....	92
Resumo.....	92
Abstract.....	93
5.1 Introdução.....	94

5.2 Material e Métodos.....	95
5.2.1 Instalação do experimento.....	95
5.2.2 Análise estatística.....	97
5.3 Resultados e Discussão.....	97
5.3.1 Sintomas de toxicidade na planta de feijão.....	97
5.3.1.1 Presença do metal.....	97
5.3.1.2 Presença do sulfeto.....	99
5.3.2 Teor de macro e micronutrientes disponível na planta de feijão cultivada em solo contaminado com cádmio.....	103
5.3.2.1 Ausência de sulfeto em solo contaminado com cádmio.....	103
5.3.2.2 Presença de sulfeto em solo contaminado com cádmio.....	104
5.3.3 Teor de macro e micronutrientes disponível na planta de feijão cultivada em solo contaminado com Zn.....	106
5.3.3.1 Ausência de sulfeto em solo contaminado com zinco.....	106
5.3.3.2 Presença de sulfeto em solo contaminado com zinco.....	106
5.4 Conclusões.....	109
Referências.....	109
6 CONCLUSÕES GERAIS.....	111

1 INTRODUÇÃO

A contaminação, o caráter tóxico e acúmulo ambiental de metais potencialmente tóxicos é uma preocupação mundial, pois compromete a biosfera e a segurança alimentar, aumentando o risco à saúde pública. A industrialização somada à atividade agrícola (mineração, metalurgia, queima de combustíveis, galvanoplastia, aplicação de lodo de esgoto e fertilizantes, etc.), está entre as principais causas de contaminação do solo por metais (DONG et al., 2010).

O solo possui capacidade de acumular poluentes, que se excedida, pode transferi-los a outros compartimentos como águas subterrâneas e vegetação. Os metais são exemplos desses, com poder de se acumularem ao longo do tempo (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

A fertilidade e nutrição do solo estão relacionadas com o tipo e a concentração dos metais presentes, isto é, Zn, Cu e Se são essenciais para o crescimento das plantas e organismos, mas em altas concentrações possuem caráter tóxico. Metais não essenciais como Pb e Cd, podem ser tolerados em baixas concentrações e, da mesma forma, serem nocivos em altas concentrações (SKORDAS; KELEPERTSIS, 2005).

Elementos como cádmio e zinco são exemplos destes metais. A contaminação por cádmio advém de fontes como mineração e fundição; poluição atmosférica causada por indústrias metalúrgicas; incineração de recipientes plásticos e baterias, nos quais o cádmio é aplicado como pigmentos; baterias níquel-cádmio, uso do metal em ligas e revestimentos metálicos, aplicação de lodo de esgoto no solo, queima de combustíveis fósseis e outros resíduos industriais como aqueles gerados pela galvanoplastia. Possui como característica ser acumulados por plantas e animais e, seu consumo pelo homem pode atingir concentrações tóxicas, causando danos à saúde como lesões nos rins, fígado, pulmões cérebro, testículos, sistema nervoso e dores nos ossos (SPERANSKAYA, 2008). É um elemento cancerígeno associado ao câncer de pulmão, próstata, pâncreas e rim (VALKO; MORRIS; CRONIN, 2005). O cádmio tem maior mobilidade em solos e, portanto, maior disponibilidade para as plantas em relação a outros metais (ALLOWAY, 1990).

Atividades como mineração, lodos de esgoto na agricultura, agroquímicos (fertilizantes e pesticidas) são as principais fontes de contaminação do solo por zinco (ALLOWAY, 1990). Existem relatos de toxicidade aguda por zinco, porém é raro e pode acontecer pela ingestão de alimentos e bebidas contaminados por zinco resultantes de recipientes galvanizados (DUNCAN et al., 1992). Sintomas como gosto metálico, náusea, vômito, letargia, cansaço, diarreia, dor e febre são exemplos de toxicidade aguda, no entanto é mais comum a toxicidade crônica (100-300 mg dia⁻¹) e pode retardar a função de imunidade (PRASAD et al., 1999). É um elemento fitotóxico e, portanto, a principal preocupação está nos efeitos sobre a produtividade das culturas e da fertilidade do solo (ALLOWAY, 1990).

Visando estabelecer padrões de qualidade do solo, controle da contaminação e gerenciamento de áreas contaminadas sob investigação, a CETESB (2005) publicou os valores orientadores que apontam a qualidade do solo e de água subterrânea. Os valores são definidos como VRQ (valor de referência de qualidade que define o solo como limpo), VP (valor de prevenção que pode alterar a qualidade do solo) e VI (valor de intervenção que aponta riscos potenciais à saúde humana). Esses valores para cádmio e zinco são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores orientadores da CETESB para Cd e Zn em solos

	Solo				
	Referência de Qualidade	Prevenção	Intervenção Agrícola	Intervenção Residencial	Intervenção Industrial
	mg kg ⁻¹				
Cd	<0,5	1,3	3	8	20
Zn	60	300	450	1000	2000

Em áreas sob intervenção é comum o uso de reagentes como carbonatos e hidróxidos para reduzir a toxidez e mobilidade dos metais. No entanto, estes reagentes elevam o pH do solo acima da faixa de ótimo desempenho das plantas, limitando o uso da estratégia de fitorremediação. Visando contornar esta limitação, este trabalho se propôs avaliar a formação de sulfetos metálicos, alternativamente às imobilizações convencionais. O uso dos sulfetos se justifica pelos seguintes argumentos: são formados a uma faixa de pH que permite o cultivo das plantas

remediadoras; a imobilização é temporária, no qual a oxidação gradual do sulfeto metálico permite o crescimento inicial das plantas e posteriormente disponibiliza o metal permitindo uma extração com maior eficiência e, conseqüentemente, reduz o tempo de remediação, considerado uma das principais limitações da técnica.

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi propor uma metodologia de imobilização de cádmio e zinco em solos pela formação de sulfetos metálicos insolúveis. Foi avaliado parâmetros como doses de aplicação da solução de sulfeto, condições do solo (índice de pH, matéria orgânica, ambiente aeróbio e anaeróbio) e o desenvolvimento de plantas em solos com sulfetos, visando estratégias de fitorremediação.

Trabalhos precipitando sulfetos diretamente no solo são inexistentes na literatura. Compreender o comportamento químico dos sulfetos metálicos em solo contribuirá com a segurança ambiental, aumentando a compreensão dos mecanismos envolvidos, na deposição de lodos de reatores anaeróbios, sedimentos de rios, e outros resíduos contendo sulfetos metálicos sob o solo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Técnicas de remediação do solo

O termo “remediação”, segundo CETESB (2004), é direcionado à aplicação de remédios para tornar uma área, que está contaminada, numa condição saudável ou curá-la. Diferentemente de “recuperação” e “restauração” que visa readquirir uma condição para um determinado uso.

Os diversos métodos de remediação são classificados em *in situ*, no qual o tratamento/contenção do contaminante é efetuado no próprio solo sem movimentá-lo; *on site*, no qual o material contaminante é removido e tratado em estações instaladas no próprio local; ou *ex situ* com remoção do material por escavações/bombeamento para posterior tratamento/contenção (CETESB, 2004; BOSCOV, 2008).

Para impedir a mobilidade dos contaminantes e reduzir sua permeabilidade, pode ser aplicada a técnica de isolamento ou contenção. Barreiras físicas são usadas para contenções verticais, que reduzem o movimento da água subterrânea através da área contaminada; contenções horizontais, que restringem o movimento do contaminante para baixo; ou até mesmo membranas sintéticas para reduzir a infiltração da água. Uma alternativa para reduzir a mobilidade do contaminante é a solidificação com uso de monômeros líquidos que polimerizam, a pozolana, betume, cinzas e cimento, que pode ser feita *in situ* ou após a escavação, *ex situ*. O contaminante é encapsulado para que suas reações químicas se estabilizem (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

A caracterização do tamanho das partículas e do nível de contaminação é um parâmetro importante para o processo de separação mecânica. Esta estratégia tem sido utilizada no processamento de minério, na qual as partículas maiores e isentas de contaminação podem ser separadas das menores e poluídas que, segundo Mulligan, Yong e Gibbs (2001) é usada com o objetivo de reduzir o volume de solo contaminado que será tratado em outro método. Os contaminantes do solo também podem ser separados por volatilização, na técnica denominada separação pirometalúrgica. Após evaporação do metal, a 200-700 °C, este pode ser recuperado

ou imobilizado. É utilizada para mercúrio devido sua facilidade em se transformar na forma metálica nesta temperatura.

Tratamentos químicos também têm sido utilizados e podem ser realizados *in situ* por injeção. Reações de oxidação, com precipitação ou solubilização de metais utilizam reagentes químicos como permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, hipoclorito ou gás de cloro; reações de neutralização ajustam o pH de solos ácidos ou básicos; reações de redução envolvem adição de metais alcalinos como sódio, sais de sulfeto e sulfato ferroso (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001). Esses tratamentos químicos geralmente são utilizados como pré-tratamento, por exemplo, para a solidificação. A oxidação, por exemplo, é utilizada na conversão de As(III) em As(V) sendo uma espécie menos tóxica e a redução pode ser aplicada na conversão do Cr(VI) e Cr(III).

Processos eletrocinéticos podem ser usados *in situ* ou no solo escavado e implica na passagem de uma corrente elétrica de baixa intensidade entre catodo e anodo no solo. Os ânions se movem em direção ao eletrodo positivo e cátions, para o eletrodo negativo. Os contaminantes são removidos por galvanoplastia ou pela precipitação nos eletrodos (com uso uma resina de troca iônica ou pelo bombeamento do resíduo).

Apesar de serem métodos limitados, os processos bioquímicos que, utilizam micro-organismos na extração de metais (biolixiviação, dissolução de sulfetos pela oxidação; biosorção, adsorção de metais em células de algas ou bactérias) também são utilizados. Os micro-organismos podem oxidar ou reduzir os metais contaminantes, por exemplo, Cr(VI) pode ser oxidado a Cr(III) que é menos tóxico e de menor mobilidade. As bactérias redutoras de sulfato formam sulfetos metálicos que são precipitados insolúveis permitindo que os metais não se movam nos solos e em águas subterrâneas.

Além dos micro-organismos, as plantas possuem a capacidade de captar metais no processo chamado fitorremediação. Segundo CETESB (2004), a fitorremediação é uma técnica emergente que através das plantas consegue degradar, extrair, conter ou imobilizar contaminantes do solo. O método é considerado limitado para contaminações de pequena profundidade. A fitoextração pode ser usada em solos contaminados para extrair metais. A fitoestabilização tem o objetivo de excretar componentes das plantas para diminuir o pH e formar complexos metálicos. As plantas após serem contaminadas devem ser destinadas

adequadamente, uma vez que, plantas são mais fáceis de serem dispostas do que os solos. A desvantagem desta técnica está no tempo de remediação e deve ser empregada utilizando culturas de crescimento rápido (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001). A Tabela 2 resume algumas das técnicas de remediação de solos.

Tabela 2 – Resumo de algumas das técnicas aplicadas para remediação de solos (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001)

Técnica	Objetivo
Isolamento ou contenção	Barreiras físicas; solidificação reduzem a mobilidade dos contaminantes
Separação mecânica	Processo de seleção por tamanho que reduz o volume de solo contaminado que será tratado em outro método
Separação pirometalúrgica	Separação dos contaminantes do solo por elevação da temperatura
Tratamento químico por injeção	Usado como pré-tratamento à solidificação, convertendo o contaminante em espécie menos tóxica
Processos eletrocinéticos	Aplicação de corrente elétrica para remover o contaminante por galvanoplastia ou por precipitação nos eletrodos
Processos bioquímicos	Extração de metais utilizando micro-organismos
Fitorremediação	Uso de plantas para degradar, extrair, conter ou imobilizar os contaminantes

2.2 Remediação de solo contaminado com cádmio e zinco

No trabalho de Juwarkar et al. (2007) foi removido 92 % de cádmio em 36 horas, por lavagem do solo utilizando biosurfactante (di-rhamnolipid). O uso da biorremediação não afetou a comunidade microbiana do solo, nem sua estrutura, evidenciando a redução da toxicidade do metal na microflora do solo.

Utilizando o processo eletrocinético para remediação de cádmio, zinco e níquel com agentes quelantes como NTA, DTPA e DCyTA para melhorar a extração dos metais, Giannis et al. (2010) concluíram que os complexos quelatos foram

eficientes na dessorção de metais, em pH alto (cerca de 12), com ânion quelato-metal migrando para o anodo. Os metais na forma de cátions dissolvidos, em pH baixo (cerca de 1,5 a 2), migraram para o catodo. Os metais também se acumularam no meio da célula. Para tanto, realizaram uma especiação durante o processo eletrocinético com o objetivo de compreender a distribuição dos metais em cinco frações do solo e verificaram que as formas dos metais (hidróxidos, trocáveis e carbonatos) podem ser alteradas com variações das condições físico-químicas ao longo da célula. Após o tratamento, o cádmio se apresentou nas frações trocáveis, o níquel ligado a óxidos de ferro e manganês e o zinco, imobilizado como óxidos de ferro e manganês e carbonatos.

Uma investigação foi realizada por Lothenbach et al. (1999) sobre a influência do tempo (4 a 60 semanas) e subsequente acidificação na ligação de zinco e cádmio por montmorilonita modificada por alumínio. Uma remobilização parcial do metal adsorvido ocorreu quando adicionado ácido clorídrico, devido a redução do pH. Entretanto, com o aumento do tempo a adsorção de zinco na Al-montmorilonita (preparada com solução de AlCl_3) e ^{13}Al -montmorilonita (preparada com solução de ^{13}Al) aumentou. Esses minerais possuem a capacidade fornecer um pH maior do que somente a montmorilonita e foram adequados para serem utilizados como agentes de ligação na imobilização do zinco, por adsorção e incorporação.

Com o objetivo de remediar solo arenoso contaminado com metais, entre eles, cádmio e zinco, Varennes, Goss e Mourato (2006) aplicaram um polímero de poliácrlato insolúvel e demonstraram que tal polímero fornece um novo método de remediação *in situ* de solo com textura grosseira contaminado por metais, ainda que não obtiveram respostas como a duração da remediação e a migração do polímero para as camadas mais profundas do solo.

2.3 Imobilização de cádmio e zinco por aditivos

A adsorção de metais é um dos processos de baixo custo empregado em tratamentos para remoção de íons contaminantes. A aplicação de fosfatos, segundo Matusik, Bajda e Manecki (2008), é um dos reagentes mais baratos para imobilização desses íons. Os fosfatos convertem os metais móveis na forma de fosfatos metálicos estáveis, além de ocorrerem ao longo de quase toda faixa de pH.

Neste trabalho, os autores observaram diferentes fontes de fosfatos na imobilização de cádmio em meio aquoso, entre pH 4 e 9 e diferentes tempos de reação e concluíram que o pH possui maior influência na remoção do metal, com mais de 99 % de imobilização entre pH 6,75 a 9.

Segundo Alvarez-Ayuso e Garcia-Sanchez (2003), a sepiolita, mineral prontamente disponível, também possui capacidade de sorção e baixo custo. Em seu trabalho, os autores avaliaram a eficácia deste mineral em reduzir cádmio e zinco em solo contaminado por atividades de mineração. Cádmio é mais solúvel que zinco em condições ácidas, e a sepiolita adsorve primeiramente o cádmio. A capacidade máxima de sorção foi verificada em pH 6 e reduzida com o aumento das concentrações de H^+ . A sepiolita foi capaz de reduzir as concentrações dos metais solúveis e trocáveis em 84 % para Cd e 99 % para Zn.

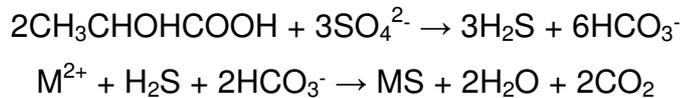
A cal é um aditivo usado frequentemente para neutralização de solos ácidos, principalmente com o objetivo de reduzir a toxicidade de alumínio e manganês às plantas, mas também, é utilizada na imobilização de metais em solos para redução de sua disponibilidade, por exemplo, cádmio. Bolan et al. (2003) verificaram que com este aditivo, a adsorção de cádmio aumenta devido à elevação do pH, reduzindo a fitotoxicidade causada pelo metal. No entanto, a calagem em sua taxa mais elevada pode resultar no aumento de Cd^{2+} em solução. A adição de cal eleva o pH, como também, a concentração de Ca^{2+} , resultando em competição por sítios de adsorção.

2.4 Precipitação de metais utilizando sulfeto

A utilização de sulfeto na precipitação de metais diretamente no solo é inexistente na literatura. Entretanto, precipitações realizadas em soluções, como águas residuárias e efluentes, fornecem bons indicativos dos principais efeitos.

A precipitação de metais como ferro, ouro e cobre foi realizada em águas residuárias sintéticas através de bactérias redutoras de sulfato (SRB) utilizando dois processos: pulverização de gás sulfídrico biogênico e mistura de um sobrenadante contendo sulfeto adquirida a partir de um bioreator redutor de sulfato. As bactérias realizavam a redução de sulfato a ácido sulfídrico que precipitava os metais com eficiência de 96 a 100 % (BHAGAT et al., 2004). A equação geral descrevendo a

reação entre ácido sulfídrico e íon metálico para formação de sulfeto é descrita por Brüser, Lens e Trüper (2000):



A precipitação de metais utilizando sulfetos, por implicar em menores concentrações de efluentes, é superior à precipitação por hidróxidos em águas residuárias. Porém, como sua aplicação é dificultada pelo controle da dosagem, Veeken et al. (2003) desenvolveram um eletrodo específico de sulfeto para controlar sua adição. Foi possível obter como resultados concentrações muito baixas de metais no efluente devido ao controle da adição. Com a seletividade da precipitação, os sedimentos de sulfetos metálicos podem ser reutilizados. Os metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, foram reduzidos a concentrações na ordem de ppb, em pH 6.

Em seu trabalho, Kaksonen, Riekkola-Vanhanen e Puhakka (2003) estudaram biofilme redutor de sulfato e processos de suspensão para tratamento de efluente contendo sulfato, zinco e ferro e adicionaram suplemento de lactato de Zn e Fe que enriqueceu as SRB em suspensão e no biofilme. Os sulfetos metálicos Fe₂S, ZnS e FeS foram os precipitados principais. Foi acumulado nos reatores cerca de 78 a 86 % de zinco e ferro, 14 a 23 % dos metais foram lavados como precipitados e 0,05 a 0,15 %, permaneceram solúveis. Assim, como a maioria dos metais precipitou nos reatores e nos ajustadores de nível de água, são fáceis de serem separados por gravidade. Além de precipitar os metais como sulfeto, este processo de redução de sulfato suplementado com lactato, neutraliza a acidez do efluente.

2.5 Fitoextração de metais

Sabendo-se que o solo proporciona nutrientes essenciais para as plantas assim como, elementos tóxicos, e que a fitoextração é um método de remediação de solos contaminados Nalla, Hardaway e Sneddon (2012) estudaram o uso de *Spartina alterniflora* (capim-marinho) e sua capacidade na remoção de metais como cobre, crômio, ferro, chumbo e zinco. Obtiveram evidências claras de que o aumento

do tempo auxilia na acumulação dos metais nas raízes e parte aérea. As taxas de fitoextração variaram entre 10,1 mg m⁻² para Cr a 908,7 mg m⁻² para Fe na planta, demonstrando sua capacidade em remover metais do solo.

Em seu trabalho, Bosiacki e Zielezinski (2011) investigaram espécies de gramíneas como fitoextratoras de níquel. O objetivo foi determinar a espécie que acumulava maiores quantidades de metal assim como, se as doses de níquel apresentavam efeitos no crescimento destas. Como resultado, concluíram que as espécies de gramíneas *Poa pratensis* L. e *Festuca arundinacea* Schleb podem ser utilizadas para remediação de solos contaminados com níquel, pois foram as que apresentaram maior capacidade de acumular o metal.

Segundo Iqbal et al. (2012), a concentração de metais no solo pode ser controlada pela combinação de imobilizadores com a fitorremediação, na medida em que, podem ser importantes para o estabelecimento de plantas fitorremediadoras expostas a Cd e Zn, como também, para o controle da lixiviação desses metais nas raízes quando a biomassa ainda é reduzida e a taxa de extração é baixa. Neste trabalho, os autores cultivaram *Salix smithiana* (salgueiro) em solos contendo ambos os metais, cádmio e zinco. Os tratamentos eram constituídos de: sem aditivos, cascalho de lodo e lama vermelha, enxofre para atingir pH 3,5 e a combinação da imobilização do metal com acidificação do solo. O elemento enxofre foi utilizado para que a acidificação do solo fosse lenta e constante e para solubilização de Cd e Zn. Tal acidez foi produzida por oxidação microbiana do enxofre a ácido sulfúrico em condições aeróbicas.

Em solos não tratados, a eficiência de remoção foi 0,06 % de Cd e 0,34 % de Zn. Entretanto, nos tratamentos com emprego do S, a extração melhorou em aproximadamente 50 % devido à solubilidade dos metais, pois esta técnica aumentou a eficiência de extração na medida em que controla o metal na zona da raiz e a fitotoxicidade. Neste trabalho, os autores mostraram que maiores estudos são necessários para, por exemplo, aumentar o tempo entre a imobilização e remobilização dos metais.

Rebele e Lehmann (2011) estudaram a *Artemisia vulgaris* (erva-de-são-joão), hiperacumuladora de metais em áreas contaminadas, na extração de cádmio e distribuição do metal nos tecidos. Verificaram que esta planta é tolerante ao metal, indicando-a para fitorremediação, na medida em que acumulou cerca de 70 % nas

partes aéreas. Ademais, a *Artemisia vulgaris* possui facilidade no cultivo e na colheita.

Com o objetivo de verificar a adequação de *Tagetes erecta* L. (cravo-de-defunto) na remediação de solos contaminados e em quais órgãos a planta acumula maiores quantidades de metais, Bosiacki (2009) estudou o cultivo desta planta em substrato contaminado com Cd e Pb. Maiores teores de Cd foram encontrados nas folhas de todos os cultivares estudados. Os colmos, foram os órgãos que mais concentraram o Pb. Desta forma, o autor pôde recomendar *Tagetes erecta* L. como fitorremediadora de metais.

A fitoextração também foi estudada por Bryson e Barker (2007). Os autores avaliaram a capacidade de extração de Zn de solos, por *Brassica juncea* Czern (mostarda indiana) e *Festuca arundinacea* Schreb. (festuca-alta), como também a capacidade de fertilizantes nitrogenados em afetar a extração Zn por solventes e a acumulação pelas plantas. Foi verificado que ambas acumulam Zn, porém a festuca é mais eficiente, germinando e tolerando concentrações de até 1000 mg kg⁻¹. O fertilizante provocou decréscimo no pH do solo, que provavelmente, aumentou a dissolução de Zn e melhorou o potencial de fitoextração. A festuca, segundo o autor, pode ser utilizada como fitorremediadora e, apesar de ser uma técnica de remediação lenta, a adição de fertilizante pode ajudar na solubilização de Zn.

A rápida evolução industrial e a disposição inadequada dos resíduos gerados ocasionaram o aumento gradativo de metais tóxicos presentes no solo que afetam a fauna, flora e outros compartimentos do meio ambiente. As técnicas de remediação, que buscam habilitar o solo contaminado para outro uso ou até mesmo saná-lo, possuem limitações que devem ser solucionadas. A possibilidade de usar o sulfeto na precipitação de metais em solos contaminados e no auxílio para a fitoextração é interessante, na medida em que busca reduzir as limitações das técnicas atuais, assim como aumentar a eficiência na recuperação do solo pela utilização de duas técnicas em conjunto. O entendimento do comportamento dos sulfetos em solos, e sua interação com as plantas remediadoras são desejáveis, e sinaliza como uma nova estratégia de remediação.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. London: Blackie, 1990. 339 p.

ALVAREZ-AYUSO, E.; GARCIA-SANCHEZ, A. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 305, n. 1-3, p. 1-12, 2003.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. D.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. D. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Parte II - Aplicações. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 2, cap. 16, p. 249-312.

BHAGAT, M. et al. Precipitation of mixed metal residues from wastewater utilising biogenic sulphide. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 17, n. 7-8, p. 925-932, 2004.

BOLAN, N. S. et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 251, n. 2, p. 187-198, 2003.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

BOSIACKI, M. Phytoextraction of cadmium and lead by selected cultivars of *Tagetes erecta* L. Part II. Contents of Cd and Pb in plants. **Acta Scientiarum Polonorum-Hortorum Cultus**, Bydgoszcz, Polonia, v. 8, n. 2, p. 15-26, 2009.

BOSIACKI, M.; ZIELEZINSKI, L. Phytoextraction of nickel by selected species of lawn grasses from substrates contaminated with heavy metals. **Acta Scientiarum Polonorum-Hortorum Cultus**, Bydgoszcz, Polonia, v. 10, n. 3, p. 155-173, 2011.

BRYSON, G. M.; BARKER, A. V. Phytoextraction of zinc by Indian mustard and tall fescue. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 38, n. 3-4, p. 315-335, 2007.

BRÜSER, T.; LENS, P. N. L.; TRÜPER, H. G. The biological sulphur cycle. In: LENS, P. N. L.; POL, L. H. (Ed.). **Environmental technologies to treat sulphur pollution**. London, UK: IWA Publishing, 2000. p. 47-86.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo: CETESB, 2004. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-s/7-manual>>. Acesso em: 10 set. 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.gov.br/media/files/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 10 set. 2012.

DONG, X. et al. A novel approach for soil contamination assessment from heavy metal pollution: A linkage between discharge and adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 175, n. 1-3, p. 1022-1030, 2010.

DUNCAN, M. W. et al. Zinc, a neurotoxin to cultured neurons, contaminates cycad flour prepared by traditional guamanian methods. **Journal of Neuroscience**, Baltimore, v. 12, n. 4, p. 1523-1537, 1992.

GIANNIS, A. et al. Application of sequential extraction analysis to electrokinetic remediation of cadmium, nickel and zinc from contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 184, n. 1-3, p. 547-554, 2010.

IQBAL, M. et al. Sulfur-aided phytoextraction of Cd and Zn by *Salix smithiana* combined with *in situ* metal immobilization by gravel sludge and red mud. **Environmental Pollution**, London, v. 170, p. 222-231, 2012.

JUWARKAR, A. A. et al. Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 68, n. 10, p. 1996-2002, 2007.

KAKSONEN, A. H.; RIEKKOLA-VANHANEN, M. L.; PUHAKKA, J. A. Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. **Water Research**, New York, v. 37, n. 2, p. 255-266, 2003.

LOTTHENBACH, B. et al. Immobilization of zinc and cadmium by montmorillonite compounds: Effects of aging and subsequent acidification. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 33, n. 17, p. 2945-2952, 1999.

MATUSIK, J.; BAJDA, T.; MANECKI, M. Immobilization of aqueous cadmium by addition of phosphates. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 152, n. 3, p. 1332-1339, 2008.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 60, n. 1-4, p. 193-207, 2001.

NALLA, S.; HARDAWAY, C. J.; SNEDDON, J. Phytoextraction of selected metals by the first and second growth seasons of *Spartina alterniflora*. **Instrumentation Science & Technology**, Monticello, NY, v. 40, n. 1, p. 17-28, 2012.

PRASAD, A. S. et al. Effect of zinc supplementation on incidence of infections and hospital admissions in sickle cell disease (SCD) (vol 61, pg 194, 1999). **American Journal of Hematology**, New York, v. 62, n. 2, p. 127-127, 1999.

REBELE, F.; LEHMANN, C. Phytoextraction of Cadmium and Phytostabilisation with Mugwort (*Artemisia vulgaris*). **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 216, n. 1-4, p. 93-103, 2011.

SKORDAS, K.; KELEPERTSIS, A. Soil contamination by toxic metals in the cultivated region of Agia, Thessaly, Greece. Identification of sources of contamination. **Environmental Geology**, Heidelberg, v. 48, n. 4-5, p. 615-624, 2005.

SPERANSKAYA, O. The problem of environmental contamination by cadmium, lead and Mercury in Russia and Ukraine: a survey. In: INTERGOVERNMENTAL FORUM ON CHEMICAL SAFETY. Global Partnerships for Chemical Safety, 2008. **Contributing to the 2020 goal**. Moscow: ECO-ACCORD 2008. Disponível em: <http://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum6/eco_accord_en.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2012.

VALKO, M.; MORRIS, H.; CRONIN, M. T. D. Metals, toxicity and oxidative stress. **Current Medicinal Chemistry**, San Francisco, v. 12, n. 10, p. 1161-1208, 2005.

VARENNES, A. de; GOSS, M. J.; MOURATO, M. Remediation of a sandy soil contaminated with cadmium, nickel, and zinc using an insoluble polyacrylate polymer. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 37, n. 11-12, p. 1639-1649, 2006.

VEEKEN, A. H. M. et al. Selective precipitation of heavy metals as controlled by a sulfide-selective electrode. **Separation Science and Technology**, New York, v. 38, n. 1, p. 1-19, 2003.

3 USO DE SULFETO DE AMÔNIO PARA IMOBILIZAÇÃO TEMPORÁRIA DE CÁDMIO E ZINCO EM SOLO CONTAMINADO

Resumo

Estudos avaliando a precipitação de metais diretamente no solo parecem ainda não terem sido realizados, e visando avaliar o potencial desta estratégia na remediação de solos contaminados, o objetivo deste estudo foi compreender a formação de precipitados de sulfetos de baixa solubilidade em solos contaminados com Cd e Zn. Foi utilizado um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico contaminado com 20 mg kg^{-1} de Cd e 2000 mg kg^{-1} de Zn. Foi avaliado o emprego da solução de sulfeto de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$), nas concentrações de 30 mmol kg^{-1} para Cd e 60 mmol kg^{-1} para Zn. Esta concentração foi denominada “dose inicial”. As demais doses foram de 2, 3 e 4 vezes a “dose inicial”. Os vasos contendo solos contaminados ou não foram distribuídos segundo um delineamento experimental inteiramente casualizado com 5 tratamentos e 3 repetições, totalizando 15 parcelas para cada metal. Os solos foram homogeneizados e incubados por 20 dias. Para identificar o extrator mais adequado aos sulfetos metálicos, as concentrações disponíveis de Cd e Zn foram extraídas com solução de Mehlich 1, KCl 1 mol L^{-1} e CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados das concentrações dos metais Cd e Zn e índice de pH foram avaliados pelo programa SAS utilizando a análise da variância (ANOVA) e o teste de Tukey ao nível de 5 % de significância. Concluímos que $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ é eficiente na redução da disponibilidade de Cd e Zn na dose de 30 mmol kg^{-1} para Cd e 60 mmol kg^{-1} para o Zn, sendo o CaCl_2 o extrator mais adequado para avaliar a fração disponível dos metais.

Palavras-chave: Precipitação de sulfetos metálicos. Sulfetos de cádmio. Sulfetos de zinco. Imobilização.

Abstract

Studies evaluating the in situ precipitation of metals contaminated soil appear not have been conducted yet, and to evaluate the potential of this remediation strategy the objective of this study was to understand the sulfide precipitates formation in Cd and Zn contaminated soils. We used a contaminated red-yellow dystrophic Argisoil with 20 mg kg⁻¹ Cd and 2000 mg kg⁻¹ Zn. The use of ammonium sulfide solution ((NH₄)₂S) in concentrations of 30 mmol kg⁻¹ for Cd and 60 mmol kg⁻¹ for Zn was evaluated. This concentration is called "initial dose". The other doses were 2, 3 and 4 times the "initial doses". Pots with contaminated soil or not were distributed according to a completely randomized design with 5 treatments and 3 repetitions, totaling 15 pots for each metal. The soils were homogenized and incubated for 20 days. To identify the best sulfide extractor, the available Mehlich 1 solution, KCl 1 mol L⁻¹ and CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. The results of metal concentrations Cd and Zn and pH index were analyzed by SAS program, using analysis of variance and Tukey's test to compare means of treatments at a significance level of 5 %.

Key-words: Metallic sulfide precipitation. Cadmium sulfide. Zinc sulfide. Immobilization.

3.1 Introdução

A imobilização dos metais, presentes em solos contaminados, na forma de precipitados insolúveis de sulfeto pode minimizar algumas limitações como elevação do pH do solo, quando comparado a utilização de hidróxidos para precipitação (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001; LEE et al., 2009); restrição da técnica na contaminação com múltiplos metais, quando se aplica amenizantes, como fosfatos (HETTIARACHCHI; PIERZYNSKI; RANSOM, 2001), zeólitas (LIN et al., 1998) e compostos orgânicos (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001; ZHANG et al., 2010).

Os sulfetos de modo geral são formados a uma faixa de pH inferior aos hidróxidos, entre 5,5-6,5, permitindo que a precipitação dos metais solúveis ocorra em pHs adequados ao cultivo das plantas remediadoras e a formação do precipitado não altera significativamente o pH do solo (BHAGAT et al., 2004). Entretanto, quanto à utilização do sulfeto, a segurança ambiental e operacional é de grande importância. Seu uso deve ser cuidadoso, principalmente em meios ácidos que promovem a produção do ácido sulfídrico (H_2S). Os solos brasileiros de modo geral, apresentam caráter ácido, o que pode promover a evolução do ácido sulfídrico, reduzindo a eficiência de imobilização (VOGEL, 1981), efeito este ainda não demonstrado na literatura.

Trabalhos presentes na literatura demonstram que a utilização de sulfeto é eficiente na precipitação de metais em água residuárias e efluentes. Entretanto, estudos da aplicação de sulfeto em solo contaminado por metais são inexistentes.

Neste sentido, este experimento teve o propósito de avaliar o comportamento dos sulfetos no solo, especificamente, a formação de seus precipitados insolúveis, sulfeto de cádmio e sulfeto de zinco, para que a concentração desses metais presentes no solo seja controlada e reduzida e que possam auxiliar no estabelecimento de procedimentos para possível remediação dos contaminantes.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Descrição da metodologia e caracterização química do solo

O solo utilizado foi um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico de textura arenosa/média, A moderado, sem cobertura vegetal contendo 5,23 % de argila, 9,27 % de silte e 85,50 % de areia. Coletado da camada 0-20 cm de profundidade no campus ESALQ/USP em Piracicaba-SP (25°42'55" S, 47°37'12" W).

As determinações das concentrações totais e frações disponíveis dos nutrientes, carbono orgânico, nitrogênio e pH foram determinadas no solo seco a 60 °C e partículas menores que 1 mm.

A concentração total (pseudo total) dos nutrientes foi determinada pelo método SW-3051a (USEPA), utilizando 0,5000 g de solo, 10 mL de ácido nítrico concentrado, purificado por sistema de subebulição, e aquecido em forno de micro-ondas com frascos fechados, modelo Ethos One (Milestone). Foi utilizado programa de aquecimento com rampa de 5,5 minutos para atingir a temperatura de 175°C, mantida por mais 4,5 minutos em patamar. Para validar a metodologia de decomposição das amostras, foi utilizado um material de referência padrão San Joaquin Soil, SRM-2709a (Tabela 3) que fornece as concentrações dos metais analisadas pelos laboratórios participantes do programa de monitoramento da USEPA e que utilizaram o método SW-3050b para quantificação da concentração pseudo total dos metais (NIST, 2009).

Foram quantificados as concentrações de K, P, Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, Mg, Mo e Al (Tabela 4) por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado, com visão radial e axial do plasma (ICP OES) modelo iCAP 6300 (Termo Scientific) e Cd (Tabela 4) por espectrofotometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GFAAS), utilizando um HGA 900 (Perkin Elmer).

Para a determinação das concentrações das frações disponíveis dos nutrientes do solo (Tabela 4) foi utilizado 10 g de solo e 50 mL da solução HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ (Mehlich 1), agitada por 5 minutos a 250 rpm em agitador circular, e deixada em repouso por uma noite para decantação (NELSON; MEHLICH; WINTER, 1953; SILVA, 2009).

Sódio e potássio no extrato foram quantificados por espectrometria de emissão atômica em chama, utilizando fotômetro modelo B262 (Micronal). Cálcio, Mg, Cu, Fe, Mn, Al, Zn e Cd foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS), utilizando um AA240FS (Varian). Espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis modelo B342II (Microcanal) foi utilizado para quantificação de fósforo. Este foi determinado pela leitura da intensidade da cor do complexo fosfomolibdico (azul), produzido pela redução do molibdato com o ácido ascórbico. Foi adicionado em balão volumétrico de 50 mL, 10 mL do extrato, 5 mL de solução sulfobismuto molibdica e 1 mL de ácido ascórbico 3% (m/v). Após 30 minutos, foi efetuada a determinação da intensidade de cor em 640 nm (BRAGA; DEFELIPO, 1974).

Para a determinação do carbono orgânico, Tabela 5, utilizou-se o método proposto por Ciavatta, Antisari e Sequi (1989), para solos e fertilizante. Uma massa de 1,00 g de solo foi transferida para erlenmeyer de 250 mL, 20 mL da solução de dicromato de potássio $0,33 \text{ mol L}^{-1}$, 26 mL de ácido sulfúrico concentrado e aquecido em chapa elétrica com sistema de refluxo por 10 minutos. Após resfriamento, a solução foi transferida para balão volumétrico de 100 mL ajustando o volume com água destilada. Uma alíquota de 10 mL desta solução foi transferida para erlenmeyer contendo 50 mL de água e 3 gotas do indicador difenilamina sulfonato de bário e titulada com solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A concentração de nitrogênio total, Tabela 5, foi determinada pelo método Kjeldahl em extratos de digestão sulfúrica, utilizando liga de Raney (ALCARDE; CHITOLINA, 1991). Uma massa de 0,5000 g de solo foi digerida em frasco Kjeldahl de 100 mL com 0,4 g de liga de Raney e 10 mL da solução de H_2SO_4 $9,00 \text{ mol L}^{-1}$ + K_2SO_4 $0,57 \text{ mol L}^{-1}$. Após oxidação da matéria orgânica, o conteúdo foi destilado em presença de NaOH 50 % (m/v), sendo recebido em solução de ácido bórico a 4 % (m/v) com mistura de indicadores. Posteriormente, foi titulada com solução padronizada de H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

O pH em água, em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl 1 mol L^{-1} (Tabela 5) foram determinados com uso de phmetro modelo 12 (Corning Scientific Instruments), utilizando uma relação solo:extrator de 1:2,5 (SILVA, 2009).

Tabela 3 – Concentrações dos metais no material de referência “San Joaquin Soil-2709a”, analisados pelos laboratórios participantes do programa de monitoramento da USEPA e os resultados do mesmo material digerido em micro-ondas e quantificados por ICP OES

Metais	Valor certificado mg kg⁻¹	Valor determinado mg kg⁻¹	λ
Na	460 - 610	*****	*****
K	2600 - 4000	3946,421 ± 84,819	766,4
P	*****	504,218 ± 0,990	185,9
Cu	24 - 28	26,519 ± 0,099	324,7
Fe	22000 - 26000	31146,368 ± 9,774	261,1
Mn	380 - 450	415,114 ± 0,000	257,6
Zn	69 - 87	80,128 ± 0,933	202,5
Ca	12000 - 14000	15852,939 ± 60,787	184,0
Mg	9700 - 11000	12448,820 ± 93,301	280,2
Cd	0,33 - 0,66	0,326 ± 0,015	228,8
Mo	*****	0,410 ± 0,014	202,0
Al	13000 - 17000	22575,010 ± 494,777	396,1

Tabela 4 – Concentrações (pseudo) totais de metais no solo extraídos pelo método da USEPA SW-3051a e frações disponíveis extraídos com solução de Mehlich 1

Metais	USEPA SW-3051a		Mehlich 1	
	mg kg⁻¹	λ	mg kg⁻¹	λ
Na	*****	*****	6,000 ± 2,000	*****
K	282,210 ± 34,602	766,4	25,000 ± 2,000	*****
P	120,146 ± 1,365	185,9	0,002 ± 0,0002	640,0
Cu	7,295 ± 0,022	324,7	2,367 ± 0,076	324,8
Fe	11527,506 ± 139,721	261,1	262,700 ± 14,800	372,0
Mn	122,335 ± 3,811	257,6	78,400 ± 1,249	279,5
Zn	13,561 ± 0,472	202,5	4,433 ± 0,058	213,9
Ca	319,430 ± 29,571	184,0	229,900 ± 20,630	422,7
Mg	173,979 ± 5,133	280,2	83,050 ± 2,520	285,2
Cd	0,042 ± 0,004	228,8	0,000 ± 0,000*	228,8
Mo	0,130 ± 0,042	202,0	*****	*****
Al	8017,133 ± 1026,733	396,1	285,872 ± 4,883	309,3

*Valor inferior ao limite de detecção de 0,0006 mg L⁻¹ do FAAS.

Tabela 5 – Valor de pH, concentração de carbono orgânico e nitrogênio total do solo

Determinação	Solo
pH água	5,7
pH CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹	5,1
pH KCl 1 mol L ⁻¹	4,8
Carbono orgânico (g kg ⁻¹)	7,450 ± 0,226
Nitrogênio total (mg kg ⁻¹)	985,50 ± 15,80

3.2.2 Instalação do experimento

Uma massa de 300 g de solo seco e peneirado, foi transferida para sacos plásticos e adicionado 20 mg kg⁻¹ de Cd e 2000 mg kg⁻¹ de Zn, concentrações estas indicadas como intervenção industrial de acordo com os valores orientadores da CETESB (2005). Ambos os metais foram adicionados a partir do sal de cloreto.

Ao solo foi adicionada uma solução de sulfeto de amônio ((NH₄)₂S), nas concentrações de 30 mmol kg⁻¹ para Cd e 60 mmol kg⁻¹ para Zn. Estas concentrações foram definidas considerando a somatória das concentrações dos cátions do solo que podem formar sulfeto metálico e a concentração adicionada de metal. Esta concentração foi denominada de “dose inicial”. As demais doses foram de 2, 3 e 4 vezes a “dose inicial”. O delineamento experimental é inteiramente casualizado com 5 tratamentos e 3 repetições, totalizando 15 parcelas para cada metal avaliado.

Os solos foram homogeneizados e incubados por 20 dias, mantendo-se a umidade em 100 % da capacidade de campo, determinada em 7,17 % (m/m). Nestas amostras foram determinadas as concentrações disponíveis (fração solúvel) dos metais e índice de pH. A sequência de análise e os ensaios realizados podem ser visualizados na Figura 1.

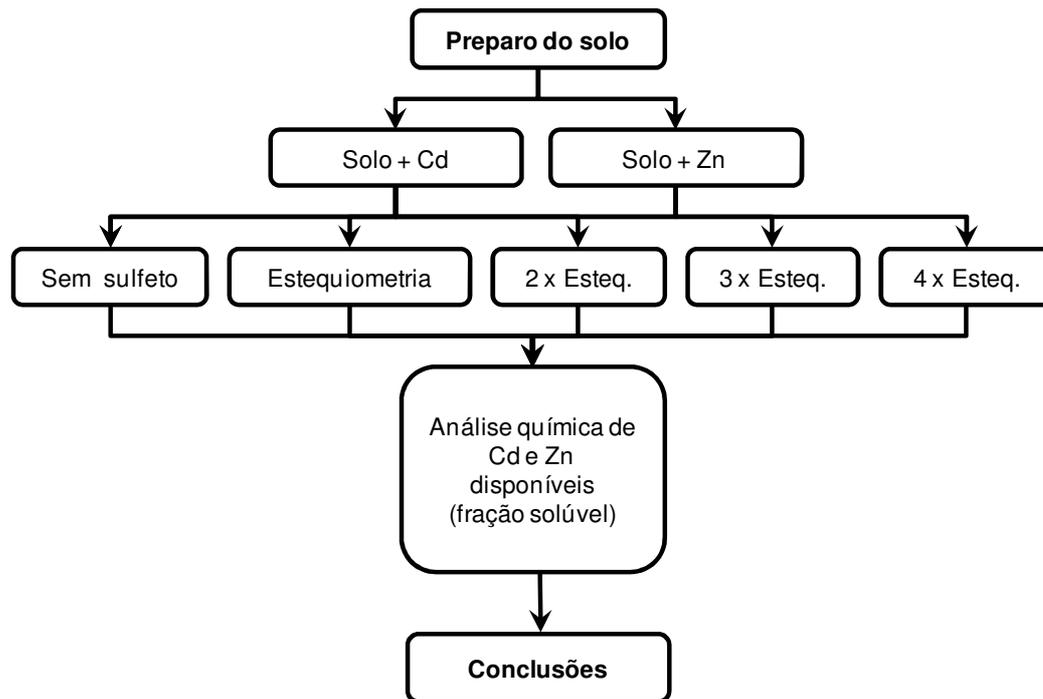


Figura 1 – Fluxograma do experimento para avaliação da dose de sulfeto aplicada ao solo

Após o período de incubação, os solos foram secos em estufa (60 °C) e peneirados a 1 mm. As concentrações disponíveis de Cd e Zn das amostras foram extraídas com solução de Mehlich 1, KCl 1 mol L⁻¹ e CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ para identificar o extrator mais adequado aos sulfetos metálicos. O procedimento de extração utilizado foi o mesmo para os três extratores, mantendo-se a relação solo:extrator em 1:5 (SILVA, 2009; HOUBA et al., 2000).

A análise química de macro e micronutrientes e dos metais Cd e Zn disponíveis foi realizada por espectrometria de emissão atômica em chama, utilizando fotômetro modelo B262 (Micronal) (Na e K), espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis modelo B342II (Microcanal) (P) e espectrofotômetro de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) modelo AA240FS (Varian) (Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, Mg, Cd e Al). Medidas de pH em água das amostras também foram realizadas numa relação solo:extrator de 1:2,5 (SILVA, 2009).

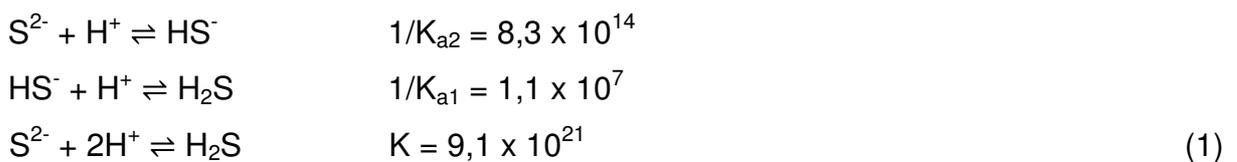
3.2.3. Análise estatística

Os resultados das concentrações de Cd e Zn (mg kg^{-1}) e índice de pH no solo incubado por 20 dias com doses crescentes de sulfeto de amônio foram analisados pelo programa SAS (2008) utilizando a análise da variância (ANOVA) e o teste de Tukey para comparação das médias dos tratamentos ao nível de 5 % de significância.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Estudo para definição da concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ necessária para a formação de CdS e ZnS

Nas condições experimentais temos dois processos de equilíbrio químico ocorrendo, o equilíbrio ácido-base e a formação de compostos pouco solúveis. O equilíbrio ácido-base representado abaixo é um processo espontâneo favorecendo a geração do H_2S (Equação 1).



Entretanto, o equilíbrio de formação de CdS e ZnS é preferencial à formação do ácido sulfídrico, com constantes de equilíbrio na ordem de $1,26 \times 10^{26}$ para o Cd (Equação 2) e $4,0 \times 10^{21}$ para o Zn (Equação 3). Valores estes que favorecem a precipitação e não a volatilização. Possível perda por volatilização poderá ocorrer se a concentração de sulfeto adicionado estiver em excesso.



Estes cálculos teóricos foram comprovados empiricamente. Em momento algum dos experimentos realizados, foi observada a evolução de ácido sulfídrico após a adição de sulfeto ao solo, confirmando a hipótese de formação de sulfetos. Maiores discussões são abordadas no próximo item.

Neste sentido, as concentrações de macro (K, Ca, Mg, Na) e micronutrientes (Cu, Fe, Mn, Zn, Cd e Pb) disponíveis e a concentração de Cd e Zn adicionada ao solo é apresentado na Tabela 6. A somatória destas concentrações foi utilizada para definição da dose inicial da solução de sulfeto de amônio adicionada.

Tabela 6 – Somatória das concentrações dos macro e micronutrientes disponíveis no solo e concentração de Cd e Zn adicionada (add), expressas em mmol kg^{-1}

Metais	mg kg^{-1}	mmol kg^{-1}
Na	6,000 ± 2,000	0,2
K	25,000 ± 2,000	0,6
Cu	2,367 ± 0,076	0,0
Fe	262,700 ± 14,800	4,7
Mn	78,400 ± 1,249	1,4
Zn	4,433 ± 0,058	0,1
Ca	229,900 ± 20,630	5,7
Mg	83,050 ± 2,520	3,4
Cd	0,000 ± 0,000*	0,0
Al	285,872 ± 4,883	10,6
Cd_{add}	20,000	0,2
Zn_{add}	2000,000	30,6

*Valor inferior ao limite de detecção de $0,0006 \text{ mg L}^{-1}$ do FAAS.

A concentração total de macro + micronutrientes + Cd_{add} foi de aproximadamente $26,9 \text{ mmol kg}^{-1}$ e, macro + micronutrientes + Zn_{add} foi de $57,3 \text{ mmol kg}^{-1}$. Entretanto, como existem outros cátions no solo que não foram determinados e poderiam formar precipitado de sulfeto, foi decidido considerar um acréscimo para que se garantisse a precipitação dos metais de interesse (Cd e Zn). Portanto, a dose inicial S foi de 30 mmol kg^{-1} para Cd e 60 mmol kg^{-1} para Zn. As demais doses utilizadas no estudo foram de 2, 3 e 4 vezes dose inicial S.

3.3.2 Avaliação teórica do sulfeto no solo

Nas Figuras 2 e 3 é possível observar os resultados das concentrações de Cd e Zn (mg kg^{-1}) solúveis no solo e o índice de pH nas diferentes doses de sulfeto de amônio adicionada. As letras maiúsculas indicam o teste de Tukey realizado ao nível de 5 % de significância.

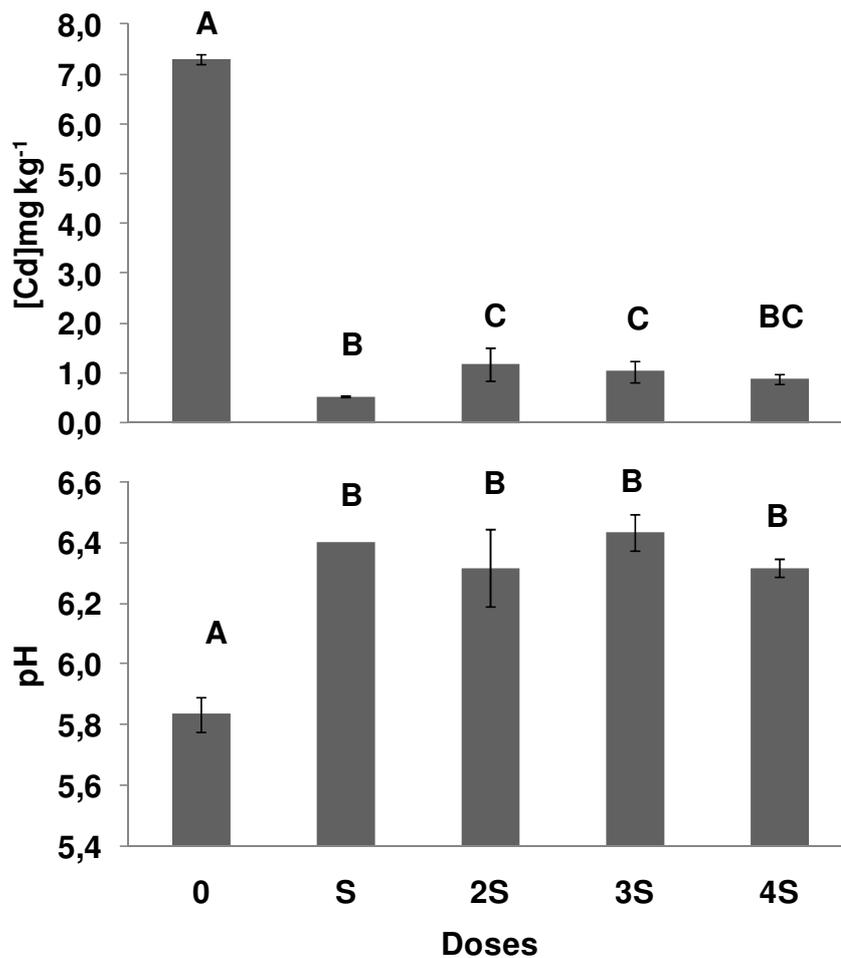


Figura 2 – Concentração de Cd extraídos com CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e índice de pH no solo contaminado com 20 mg kg^{-1} de Cd e doses da solução de sulfeto de amônio. Concentração S de 30 mmol kg^{-1} . Solo incubado por 20 dias. Letras iguais não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

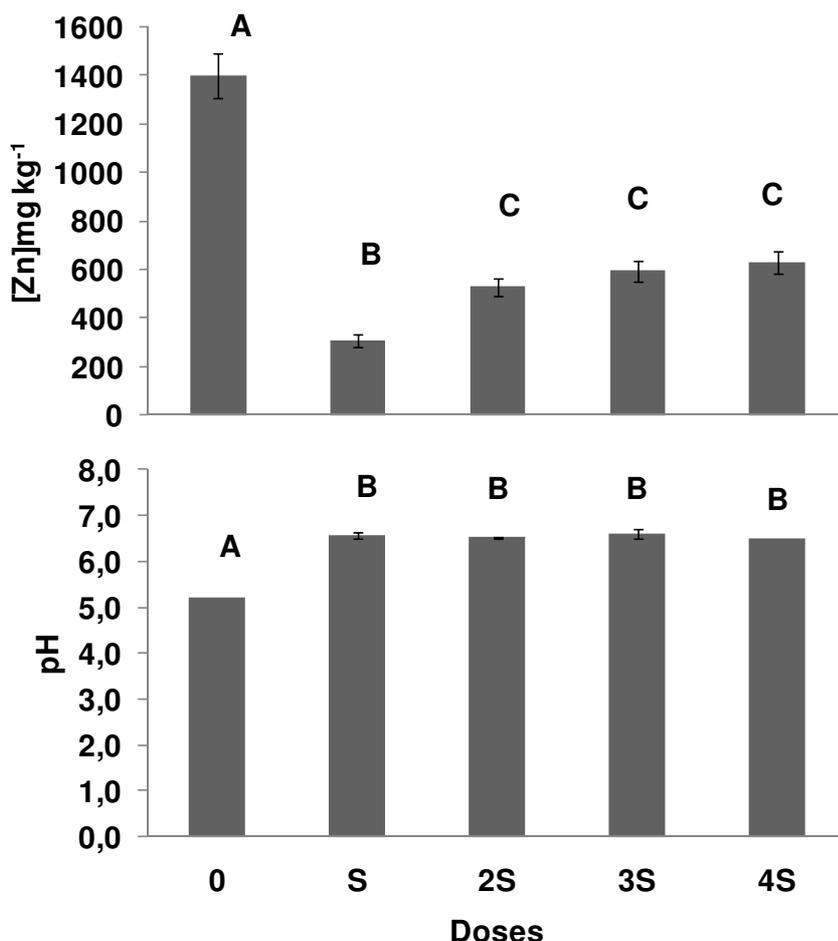


Figura 3 – Concentração de Zn extraídos com CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e índice de pH no solo contaminado com 2000 mg kg^{-1} de Zn e doses da solução de sulfeto de amônio. Concentração S de 60 mmol kg^{-1} . Solo incubado por 20 dias. Letras iguais não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

O índice de pH, tanto para solo contaminado com Cd quanto para Zn, foi em média 6,5 quando adicionado a solução de sulfeto de amônio, valor este considerado adequado para o crescimento vegetal. Observa-se que a adição de sulfeto reduz a concentração de Cd solúvel em 93 % e Zn em 79 % em comparação ao tratamento controle, demonstrando a eficiência de imobilização. Concentrações superiores a dose inicial, para Cd e Zn, não melhoraram a imobilização dos metais, apresentando efeito oposto, ou seja, maior solubilidade.

A volatilização do H_2S e as diferentes espécies de precipitados de sulfetos também são conduzidos em função do pH. Em simulação teórica realizada no programa Visual MINTEQ 3.0 (2011) observamos que em solução aquosa contendo

30 mmol kg⁻¹ de sulfeto, em valores de pH inferiores a 7,0, predomina a espécie H₂S volátil (Figura 4a). Entretanto com a adição de cádmio a esta solução, a emissão do gás H₂S ocorre somente a valores de pH inferiores a 3,0 (Figura 4b). Na faixa de pH 6,5 a 7,0, para solo contaminado com 20 mg kg⁻¹ de Cd e adição de 30 mmol kg⁻¹ de sulfeto, evidencia-se a formação de precipitados como Cd(HS)₂ e Cd(HS)₃⁻, como demonstrado na Figura 4c.

O mesmo processo ocorre para o Zn. O H₂S volátil é predominante em solução aquosa contendo sulfeto em pH inferior a 7,0 (Figura 5a). Com a adição de Zn²⁺ a esta solução, o H₂S volátil passa a ocorrer somente em pH inferior a 5,0 (Figura 5b). Da mesma forma, na faixa de pH 6,5 a 7,0 para solo contaminado com 2000 mg kg⁻¹ de Zn e 60 mmol kg⁻¹ de sulfeto, predomina-se a formação de precipitados como Zn₂S₃²⁻ e Zn₄S₆⁴⁻.

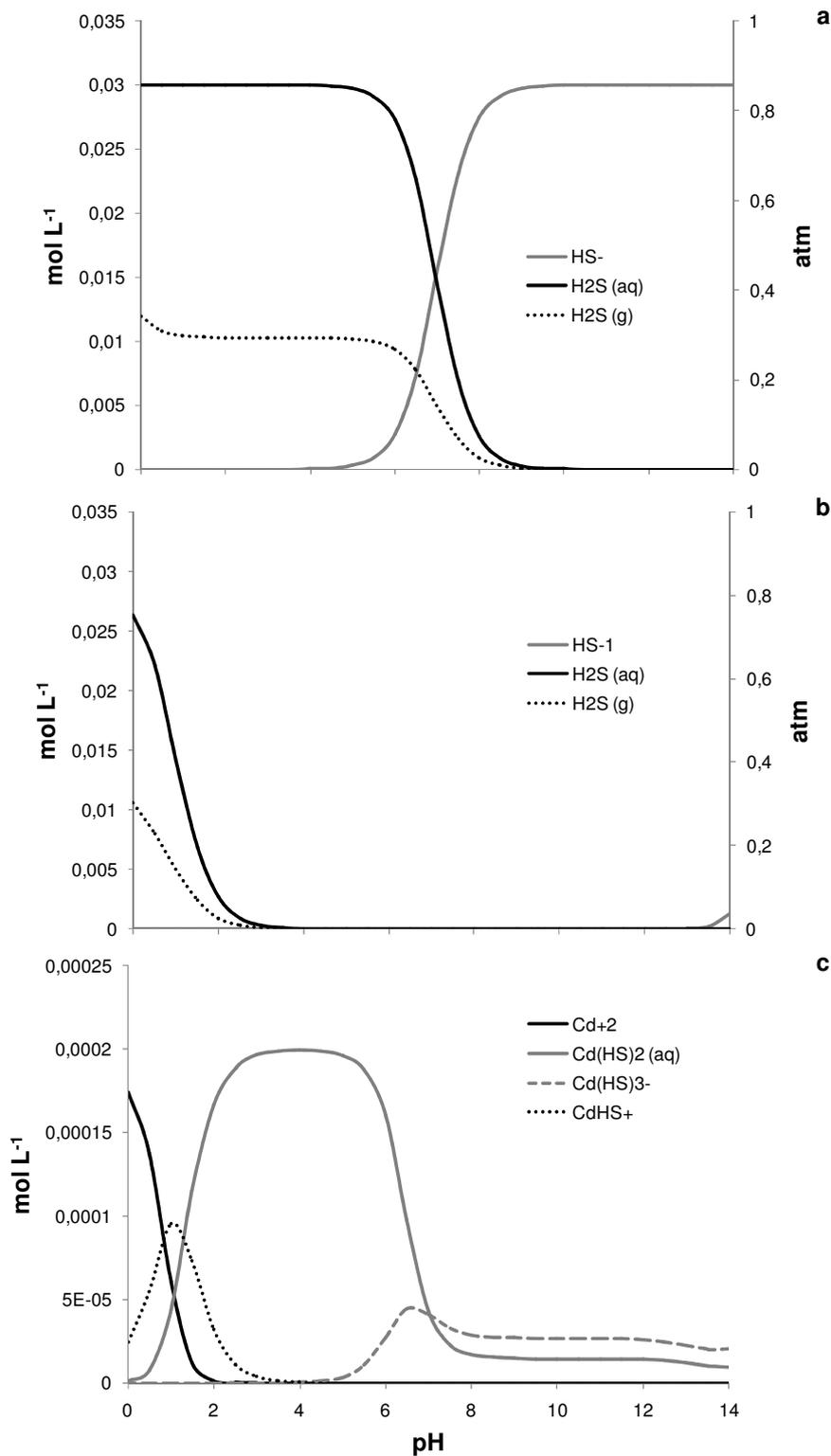


Figura 4 – a) Distribuição das espécies de sulfeto (30 mmol kg⁻¹) em solução aquosa; b) Distribuição das espécies de sulfeto após a adição de Cd²⁺ (20 mg kg⁻¹) à solução e c) Distribuição das espécies de Cd (20 mg kg⁻¹) em solução de sulfeto (30 mmol kg⁻¹), respectivamente.

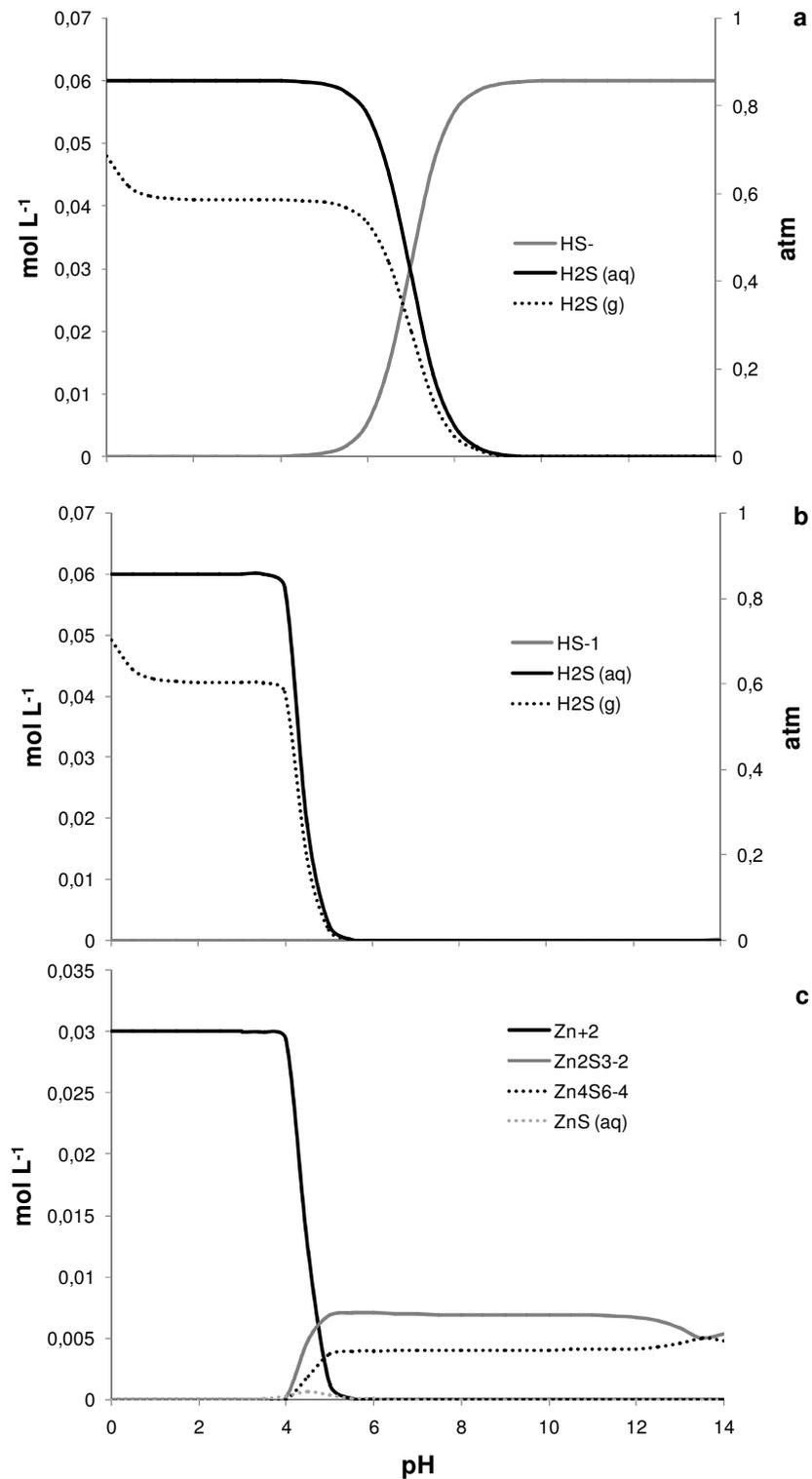


Figura 5 – a) Distribuição das espécies de sulfeto (60 mmol kg⁻¹) em solução aquosa; b) Distribuição das espécies de sulfeto após a adição de Zn²⁺ (2000 mg kg⁻¹) à solução e c) Distribuição das espécies de Zn (2000 mg kg⁻¹) em solução de sulfeto (60 mmol kg⁻¹), respectivamente.

Os resultados obtidos e as observações durante a condução do experimento corroboram com os dados teóricos, em que não foi percebido em nenhuma das etapas a emissão de gás sulfídrico e o evidente efeito do sulfeto nas concentrações solúveis dos metais (Figuras 2 e 3).

3.3.3 Avaliação do agente extrator mais adequado para a determinação da fração solúvel após a formação dos sulfetos metálicos

Os agentes extratores Mehlich 1, KCl 1 mol L⁻¹ e CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ utilizados para avaliar a fração disponível de metais do solo, foram testados para avaliar a formação dos sulfetos metálicos CdS e ZnS (Tabelas 7 e 8).

Os extratores utilizados compreendem duas categorias: soluções ácidas (Mehlich 1) e salinas (KCl e CaCl₂). A Mehlich 1 é uma solução diluída de ácidos forte, e fundamenta-se na extração dos metais da solução do solo e dos sítios de troca, baseando-se na solubilização dos metais pelo efeito do pH entre 2 e 3 e na troca iônica com o íon H⁺.

As soluções salinas extraem os metais da solução de solo e dos sítios de troca iônica do solo, soluções como KCl e CaCl₂ são utilizadas para avaliar a disponibilidade de metais, tendo este último a propriedade de simular a força iônica da solução de solo, extraindo somente a fração solúvel (ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, 2002; SILVA, 2009; HOUBA et al., 2000). Esses extratores realizam a troca e liberação de cátions através da extração com uma solução de eletrólito forte. Não solubilizam os metais ligados a fração aluminossilicatos e a fase de óxidos, como também, não alteram o pH da solução (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

A quantidade de metais extraídos do solo depende da concentração da solução extratora, tempo e temperatura de extração, relação solo:extrator, tempo e tipo de agitação, etc., parâmetros estes que levam a diferentes quantidades de metais extraídos (ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, 2002). Neste sentido, padronizou-se a relação solo:extrator em 1:5, tempo de 5 minutos de agitação e temperatura ambiente para os três extratores.

Tabela 7 – Concentração de Cd (mg kg^{-1}) extraída por Mehlich 1, KCl 1 mol L^{-1} e CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Tratamento	Agente extrator					
	Mehlich 1		KCl 1 mol L^{-1}		CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	
0	$19,68 \pm 0,88$	Aa	$20,82 \pm 0,49$	Aa	$7,31 \pm 0,09$	Ab
S	$23,61 \pm 1,98$	Ba	$7,47 \pm 0,07$	Bb	$0,52 \pm 0,02$	Bc
2S	$23,32 \pm 0,62$	Ba	$8,17 \pm 1,98$	Bb	$1,17 \pm 0,33$	Cc
3S	$23,95 \pm 0,58$	Ba	$7,85 \pm 0,57$	Bb	$1,04 \pm 0,21$	Cc
4S	$24,73 \pm 0,28$	Ba	$7,41 \pm 1,07$	Bb	$0,89 \pm 0,09$	BCc

Letras maiúsculas iguais na coluna não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)
 Letras minúsculas iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

O extrator Mehlich 1 não se mostrou adequado para o CdS. O pH e a presença de ácido clorídrico em sua solução promove a geração do ácido sulfídrico (ácido poliprótico fraco – Equação 4 e 5). Com o aumento da concentração de íons H^+ em solução, ocorre a liberação do metal, como demonstrado na Equação 7 (VOGEL, 1981) e confirmado nas evidências experimentais (Tabela 7).



Os agentes extratores KCl e CaCl_2 foram adequados nas determinações das concentrações de Cd disponível no solo, permitindo diferenciar os efeitos da adição de sulfeto e mensurar a redução da concentração disponível, que foi de 64 % quando utilizado KCl e, 93 % com o CaCl_2 , comparado ao tratamento controle.

Os resultado obtidos pela solução de KCl apresenta-a como mais adequada na avaliação do CdS, pois recupera quantitativamente o metal adicionado no tratamento controle e diferencia significativamente o efeito do sulfeto. Entretanto, dificuldades ocorreram na determinação do metal utilizando KCl como extrator. Devido à alta concentração (1 mol L^{-1}), acumulava-se sais no atomizador do FAAS

causando descontinuidades na chama, leituras subestimadas das absorvâncias e baixa frequência analítica, consequência das frequentes paradas para limpeza.

A solução de CaCl_2 extrai menos Cd do solo em comparação ao KCl. Entretanto, sabendo que seu papel é extrair o metal da solução do solo, ou seja, o metal livre, e que os resultados obtidos permitem avaliar o efeito da adição do sulfeto, podemos concluir que o agente extrator mais adequado para avaliar o CdS foi o CaCl_2 .

O aumento das doses de sulfeto de amônio não melhorou a capacidade de adsorção do Cd. Conclui-se que a melhor dose é a S (30 mmol kg^{-1}), com maior redução de Cd na solução do solo e menor volume utilizado do reagente sulfeto de amônio.

Tabela 8 – Concentração de Zn (mg kg^{-1}) extraída por Mehlich 1, KCl 1 mol L^{-1} e CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Tratamento	Agente extrator					
	Mehlich 1		KCl 1 mol L^{-1}		CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	
0	1840 ± 75	Aa	1645 ± 58	Ab	1397 ± 58	Ac
S	1851 ± 54	Aa	412 ± 21	Bb	306 ± 26	Bc
2S	1941 ± 42	Aa	687 ± 21	Cb	529 ± 36	Cc
3S	1840 ± 35	Aa	767 ± 46	Cb	596 ± 43	Cc
4S	1850 ± 82	Aa	797 ± 61	Cb	631 ± 47	Cc

Letras maiúsculas iguais na coluna não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

Letras minúsculas iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

Resultados semelhantes foram obtidos para o Zn. Os três extratores não são comparáveis entre si, entretanto o KCl e o CaCl_2 diferenciam os efeitos do sulfeto significativamente. Houve redução de 75 % de Zn disponível, quando utilizado o KCl como extrator e 78 % com CaCl_2 . O Mehlich 1 que, como demonstrado na Equação 6 e 7, libera íons H^+ , reduz o pH e disponibiliza o metal, torna-se inadequado para tal determinação.

O agente extrator selecionado para avaliar concentração de Zn foi o CaCl_2 devido ao fato deste não liberar o metal contido no precipitado de sulfeto em solução como o Mehlich 1, e pela facilidade na determinação utilizando o FAAS. Igualmente ao Cd, o CaCl_2 demonstrou a redução da concentração de Zn disponível e os efeitos

da adição do sulfeto. O aumento das doses de sulfeto não melhorou a capacidade de adsorção do Zn, sendo S, a dose escolhida com concentração de 60 mmol kg^{-1} .

As Figuras 6 e 7 descrevem as porcentagens da fração biodisponível de Cd no solo, discriminando as concentrações solúveis e as ligadas aos sítios de troca.

No tratamento controle, a fração solúvel determinada por CaCl_2 extraiu em média $7,31 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd, do total adicionado de 20 mg kg^{-1} . Com a adição de sulfeto, esta concentração foi reduzida para $0,52 \text{ mg kg}^{-1}$, ou seja 93 % menor.

O KCl extraiu em média $20,82 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd no tratamento controle, entretanto, $7,31 \text{ mg kg}^{-1}$ deste é derivado da fração solúvel, por diferença podemos estimar a concentração da fração trocável, em $13,51 \text{ mg kg}^{-1}$. A adição de sulfeto reduziu a concentração de Cd ligado à fração trocável em aproximadamente 49 %, comparativamente menor que o da fração solúvel. Podemos concluir que o Cd na fração solúvel é eficientemente imobilizado com a adição de sulfeto, e que o ligado a fração trocável é parcial, entretanto significativa.

Na extração com CaCl_2 do solo contaminado com 2000 mg kg^{-1} de Zn, tratamento controle, observamos que a concentração de Zn na fração solúvel foi de 1397 mg kg^{-1} . Subtraindo da concentração extraída por KCl, estimamos a concentração de 248 mg kg^{-1} na fração trocável. A solução de Mehlich 1 diferenciou da solução de KCl, definindo uma fração denominada solúvel em ácidos, com concentração de 195 mg kg^{-1} de Zn. Os 160 mg kg^{-1} de Zn restantes, não foram extraídos pelas soluções utilizadas.

Comportamento semelhante ao experimento com cádmio foi observado com a adição de sulfeto ao solo contaminado com zinco. Cerca de 78 % do Zn da fração solúvel foi imobilizada e 57 % da fração ligada a fração trocável, repetindo o comportamento de menor imobilização na fração ligada ao complexo de troca.

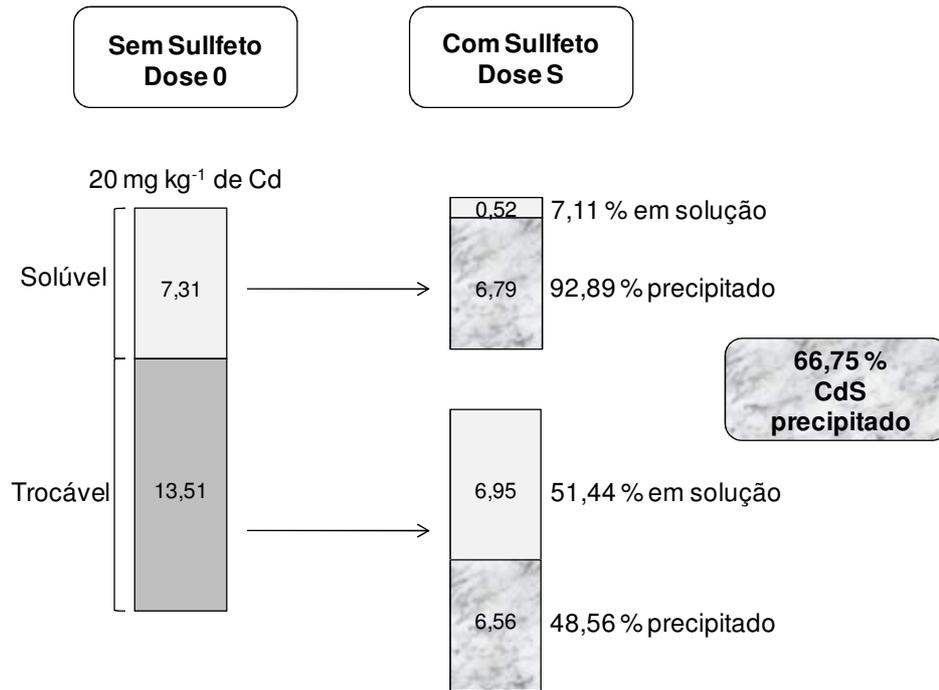


Figura 6 – Fracionamento de cádmio aplicado ao solo, tratamento controle e dose S. E percentagens relativas às frações estimadas. Valores expressos em mg kg⁻¹. Porcentagem total de cádmio imobilizado como CdS

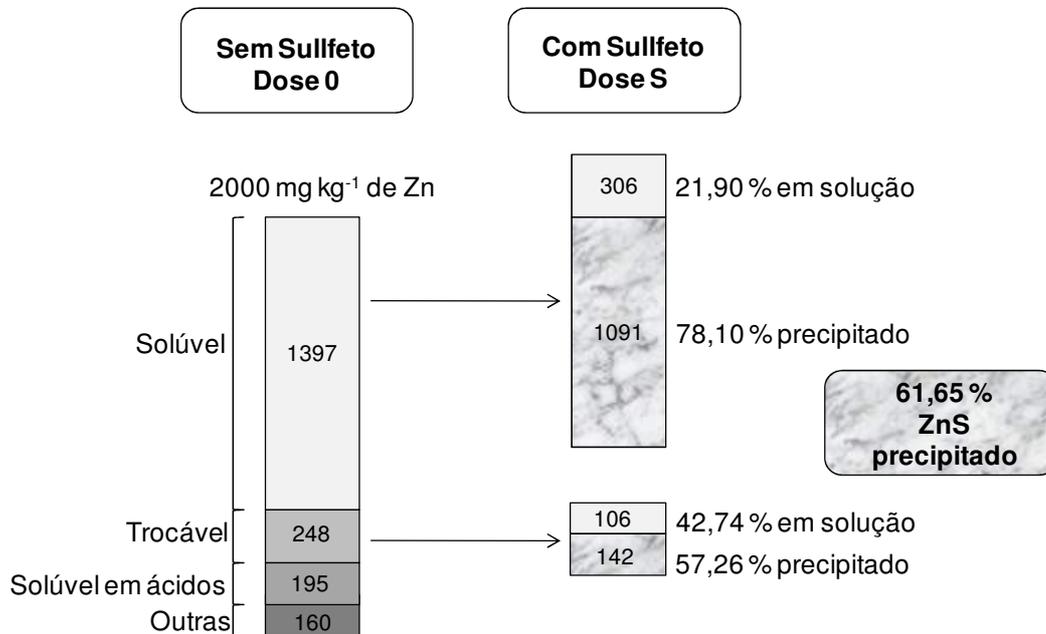


Figura 7 – Fracionamento de zinco aplicado ao solo, tratamento controle e dose S. E percentagens relativas às frações estimadas. Valores expressos em mg kg⁻¹. Porcentagem total de zinco imobilizado como ZnS

Somando as concentrações de Cd e Zn imobilizados devido a adição de sulfeto nas frações solúvel e trocável, podemos estimar que cerca 66,8 % de cádmio e 61,7 % de zinco adicionados formaram compostos insolúveis com o sulfeto.

3.4 Conclusões

A solução de sulfeto de amônio é eficiente na redução da disponibilidade dos contaminantes cádmio e zinco em Argissolos Vermelho-Amarelos distróficos.

O aumento das concentrações de sulfeto não melhora a capacidade de imobilização do Cd e Zn, indicando que a melhor concentração de sulfeto estudada é a dose de 30 mmol kg⁻¹ para Cd e 60 mmol kg⁻¹ para o Zn.

O extrator Mehlich 1 não é adequado para avaliar a formação dos sulfetos metálicos no contexto deste trabalho. O pH e a presença do ácido clorídrico na solução extratora faz com que o ácido sulfídrico seja gerado, liberando o metal em solução.

Considerando o KCl e o CaCl₂, extratores da fração disponível do solo, podemos afirmar que a adição de sulfeto reduz significativamente as concentrações de cádmio e zinco disponíveis no solo, sendo o CaCl₂ o extrator mais adequado para avaliar os metais.

A adição de sulfeto ao solo imobiliza cerca de 70 a 90 % do Zn e Cd da fração solúvel, respectivamente e cerca de 50 % do Cd e Zn da fração trocável. Totalizando uma imobilização como compostos de sulfeto de aproximadamente 67 % de Cd e 62% de zinco.

Referências

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solos para metais pesados. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG, v. 2, p. 645-692, 2002.

ALCARDE, J. C.; CHITOLINA, J. C. Determinação do nitrogênio total em solos pelo método da liga de Raney. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v. 66, n. 1, p. 97-106, 1991.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. D.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. D. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Parte II - Aplicações. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 2, cap. 16, p. 249-312.

BHAGAT, M. et al. Precipitation of mixed metal residues from wastewater utilising biogenic sulphide. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 17, n. 7-8, p. 925-932, 2004.

BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 21, n. 113, p. 73-85, 1974.

CIAVATTA, C.; ANTISARI, L. V.; SEQUI, P. DETERMINATION OF ORGANIC-CARBON IN SOILS AND FERTILIZERS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 20, n. 7-8, p. 759-773, 1989.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.gov.br/media/files/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 10 set. 2012.

HETTIARACHCHI, G. M.; PIERZYNSKI, G. M.; RANSOM, M. D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 4, p. 1214-1221, 2001.

HOUBA, V. J. G. et al. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, n. 9-10, p. 1299-1396, 2000.

LEE, S. H. et al. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. **Chemosphere**, Oxford, v. 77, n. 8, p. 1069-1075, 2009.

LIN, C. F. et al. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 60, n. 3, p. 217-226, 1998.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 60, n. 1-4, p. 371-380, 2001.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARD AND TECHNOLOGY. **Certificate SRM 2709a** - San Joaquin Soil. Washington, DC, 2009. Disponível em: <https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=2709A>. Acesso em: 10 nov. 2012.

NELSON, W. L.; MEHLICH, A.; WINTER, E. The development and use of soil tests for phosphorus availability. In: PIERRE, W. H.; NORMAN, A. G. (Ed.). **Soil and fertilizer phosphorus** Madison: ASA, 1953. p.153-188. (Agronomy, 4).

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT**: user's guide, version 9.2. Cary, NC, 2008.

SILVA, F. C. D. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

USEPA. **Wastes – Hazardous Waste – Test Methods (SW-846 – 3000 Series)**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/online/>>. Acesso em: 10 set. 2012.

VISUAL MINTEQ. **Visual MINTEQ version. 3.0**. Stockholm, 2011. Disponível em: <<http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

ZHANG, W. et al. Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 178, p. 578-587, 2010.

4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA, pH, TEMPO E AMBIENTE NA IMOBILIZAÇÃO DE CÁDMIO E ZINCO EM SOLO CONTAMINADO UTILIZANDO SULFETO DE AMÔNIO

Resumo

Os metais podem ser adsorvidos no solo por matéria orgânica, minerais da argila, óxidos de Fe e Mn. Parâmetro como o índice de pH, a cinética de adsorção e reações de oxidação ou redução interferem significativamente neste processo. Neste experimento o objetivo foi avaliar as alterações químicas dos sulfetos metálicos influenciado por variações da concentração de matéria orgânica, pH, do tempo de incubação e do ambiente (aeróbio ou anaeróbio) na imobilização de Cd e Zn em Argissolos Vermelho-Amarelos distróficos. Os solos foram contaminados com 20 mg kg⁻¹ de Cd e 2000 mg kg⁻¹ de Zn. Os tratamentos foram divididos em grupo anaeróbio e aeróbio e avaliados quanto a presença ou ausência de composto orgânico, sulfato de amônio para redução do pH e carbonato de cálcio para elevação do pH. A solução de (NH₄)₂S foi aplicada nas concentrações de 30 mmol kg⁻¹ para Cd e 60 mmol kg⁻¹ para Zn. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com esquema fatorial 2⁴ e 3 repetições para cada metal avaliado, totalizando 48 unidades experimentais. A matéria orgânica influenciou positivamente, reduzindo a concentração dos metais solúveis, mantendo o pH em cerca de 6,5 adequado ao desenvolvimento vegetal. A imobilização dos metais foi prejudicada com a adição de fertilizante nitrogenado que reduziu o pH para aproximadamente 5,5. O calcário contribuiu com a imobilização, entretanto, além de elevar o pH a cerca de 8, faixa não adequada às plantas, a imobilização foi influenciada pela formação de hidróxidos. Ambientes oxidantes implicaram em redução da imobilização devido à oxidação dos sulfetos, que foi observada quando se compara ao primeiro dia de incubação, porém podem permanecer entre vinte e sessenta dias em mínimas condições de oxidação.

Palavras-chave: Matéria orgânica. Fertilizante. Calcário. Ambiente aeróbio. Ambiente anaeróbio. Oxidação. Imobilização.

Abstract

Metals in soil can be absorbed by organic matter, clay minerals or Fe and Mn oxides. Parameters such as pH, adsorption kinetics and oxidation-reduction reactions, produce significant interferences in absorption. The objective of this work was to evaluate the chemical changes in immobilization of Cd and Zn in red-yellow dystrophic Argisols by the organic matter concentration, pH variation, incubation time and the atmosphere (aerobic or anaerobic). The soils were contaminated with 20 mg kg⁻¹ Cd and 2000 mg kg⁻¹ Zn. The treatments were divided into anaerobic and aerobic groups and evaluated for the presence or absence of organic compound, ammonium sulfate and calcium carbonate. A solution of (NH₄)₂S was applied at concentrations of 30 mmol kg⁻¹ for Cd and 60 mmol kg⁻¹ for Zn. The experimental design was completely randomized with a factorial 2⁴ and 3 repetitions for each metal, totaling 48 experimental units. The organic matter influenced positively, reducing the metals soluble concentration and the pH at about 6.5 was maintained, adequate for plant development. The immobilization of metals has been affected by the pH reduction, approximately 5.5. The alcalinization contributed with the immobilization, however, the pH was higher than 8, with concentration not suitable for plants. Oxidizing atmosphere resulted in decrease of immobilization due to sulfides oxidation, but remain between twenty and sixty days on minimal oxidation conditions.

Key-words: Organic matter. Fertilizer. Limestone. Aerobic environment. Anaerobic environment. Oxidation. Immobilization.

4.1 Introdução

A sorção de íons e de compostos orgânicos e inorgânicos é possível pela ação principal da matéria orgânica, que possui capacidade de trocar cátions e ânions com a solução do solo. O termo “sorção” é utilizado para generalizar o mecanismo de retenção, seja por adsorção, precipitação, absorção, etc. (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009).

A sorção de metais contaminantes que são depositados no solo por fertilizantes, pesticidas, lodos de esgoto e resíduos industriais é importante na medida em que minimiza o transporte e lixiviação destes, porém também é capaz de alterar as condições do solo e liberar este acúmulo em solução até contaminar águas subterrâneas e a vegetação. No estudo realizado por Covelo, Vega e Andrade (2007b), foi concluído que a matéria orgânica influencia na sorção de Cu e Pb, embora a retenção destes e outros metais dependam de minerais de argila (caulinita, gibbsita e vermiculita).

A ligação de metais no solo ocorre principalmente com os componentes: cátions metálicos (forma diretamente disponível), matéria orgânica, minerais de argila e óxidos de Fe e Mn. A capacidade do solo em ligar metais depende das proporções e composições destas frações. A matéria orgânica pode realizar ligações iônicas ou por complexação; os minerais de argila, pela área específica e cargas elétricas. Os óxidos adsorvem fortemente poluentes como Pb, Cu e também se ligam com Zn, Co e Cr. (ALLOWAY; AYRES, 1993; COVELO; VEGA; ANDRADE, 2007a).

A acidez do solo influencia mecanismos como precipitação/dissolução e adsorção/dessorção, para tanto, o pH é outro parâmetro que possui influência na adsorção. O aumento do pH do solo fornece hidroxilas (OH^-) ou ânions de ácidos fracos (HCO_3^-) que reagem com H^+ da solução e causa a desprotonação de outros que estão adsorvidos das superfícies dos colóides. Desta maneira, a desprotonação dos sítios de troca dos minerais de argila e dos grupos funcionais da matéria orgânica causa elevação da carga negativa do solo e conseqüentemente, aumenta a retenção de cátions (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). Para tanto, com o aumento do pH, a disponibilidade dos metais diminui em razão dos processos de adsorção e precipitação (FAGERIA; ARAÚJO; STONE, 2009).

Em contraste com o aumento do pH que resulta em diminuição da disponibilidade de metais, a oxidação de sulfetos metálicos acarreta em liberação de metais à solução, pela diminuição do pH. Desta forma, o pH e a solubilidade dos metais dependem da oxidação do sulfeto (FORSBERG et al.,2008).

Neste experimento buscamos avaliar a influência da matéria orgânica, índice de pH, tempo de incubação e ambiente na imobilização de Cd e Zn associado à solução de sulfeto no solo.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Instalação do experimento

Neste experimento, foi utilizado o mesmo solo descrito no Capítulo 3, no item 3.2.1, página 34.

Uma massa de 300 g de solo seco e peneirado foi transferida para sacos plásticos e adicionado cádmio e zinco nas concentrações de 20 mg kg⁻¹ e 2000 mg kg⁻¹ respectivamente. Estas concentrações são indicadas como intervenção industrial de acordo com os valores orientadores da CETESB (2005). Ambos os metais foram adicionados a partir do sal de cloreto.

Os resultados obtidos no capítulo 2 permitem concluir que a solução de sulfeto de amônio é eficiente na redução da disponibilidade de cádmio e zinco em Argissolos Vermelho-Amarelos distróficos, e definiu-se que a melhor concentração de sulfeto para precipitação de Cd é a dose de 30 mmol kg⁻¹ de sulfeto de amônio e 60 mmol kg⁻¹ para solo contaminado com Zn.

Os tratamentos foram divididos em grupo anaeróbio e aeróbio, no qual o aeróbio foi mantido em contato com o oxigênio atmosférico, repondo a umidade perdida, e o anaeróbio foi conduzido em sacos plásticos fechados, evitando a entrada do oxigênio atmosférico. O objetivo é avaliar o efeito do ambiente nos sulfetos metálicos devido a reações de oxidação-redução e a influência biológica das bactérias redutoras de sulfato.

O comportamento dos sulfetos metálicos, em presença de matéria orgânica e variações de pH, também foram avaliadas, adicionando-se ao solo 1 g de composto orgânico, 1 g de sulfato de amônio (fertilizante nitrogenado) e 1 g de carbonato de cálcio (calcário). O sulfato de amônio tende a reduzir o pH do solo devido à hidrólise do íon NH_4^+ e o carbonato de cálcio, eleva o pH devido a presença dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^- .

Os solos foram homogeneizados e incubados por 20 e 60 dias, mantendo a umidade do solo nos tratamentos em 100 % da capacidade de campo, determinada em 7,17 % (m/m). Nestas amostras foram determinadas as concentrações disponíveis (fração solúvel) dos metais e índice de pH. A sequência de análise e os ensaios realizados podem ser visualizados na Figura 8. O delineamento experimental é inteiramente casualizado com esquema fatorial 2^4 e 3 repetições para cada metal avaliado, totalizando 48 unidades experimentais.

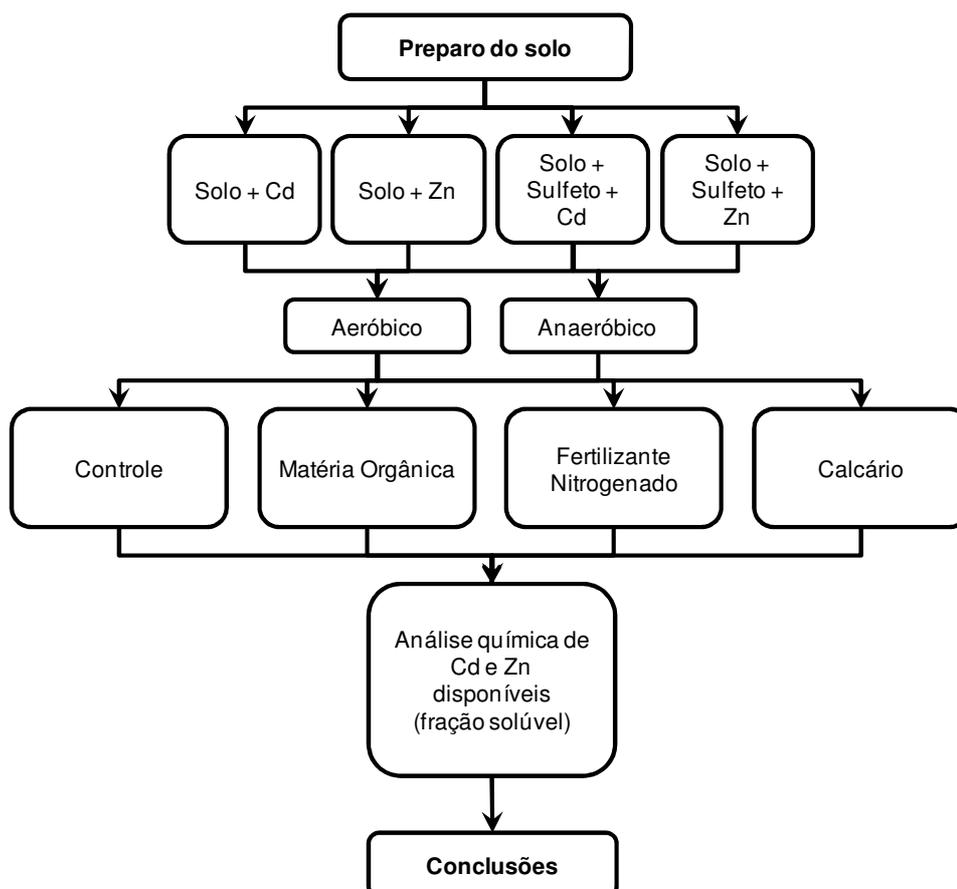


Figura 8 – Ensaio experimental para determinação dos parâmetros que possam influenciar a formação ou dissolução dos sulfetos metálicos em solos

Amostras foram coletadas no dia da adição dos metais, aos 20 e 60 dias de incubação, estes foram secos em estufa (60 °C) e passados em peneira de 1 mm. As amostras foram submetidas à extração com solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ numa proporção solo:extrator em 1:5 (SILVA, 2009; HOUBA et al., 2000), denominando esta extração como fração "disponível".

A análise química dos metais cádmio e zinco na fração solúvel do solo foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica com atomização em chama (FAAS), utilizando um AA240FS (Varian). Medidas de pH em água das amostras também foram realizadas numa relação solo:extrator de 1:2,5 (SILVA, 2009).

4.2.2 Análise estatística

Os resultados das concentrações de Cd e Zn (mg kg⁻¹) e índice de pH no solo foram analisados pelo programa SAS (2008) utilizando a análise da variância (ANOVA) e o teste de Tukey para comparação das médias dos tratamentos ao nível de 5 % de significância.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Estudo dos parâmetros tempo, ambiente, matéria orgânica e variação do pH na solubilização do CdS

A concentração de cádmio (mg kg⁻¹) disponível no solo, assim como o índice de pH são apresentados nas Figuras 9, 11 e 13 em função de todos os tratamentos empregados: sulfeto (presença ou ausência), tempo (20 e 60 dias de incubação), ambiente (anaeróbio e aeróbio) e fonte (matéria orgânica, fertilizante nitrogenado e calcário). Os efeitos das causas de variação (tratamentos empregados) nas concentrações de Cd disponível e no índice de pH são apresentados nas Figuras 10, 12 e 14 descritos em gráficos de Pareto, que distribui as frequências das ocorrências do maior para o menor, permitindo a identificação das principais causas. Os valores indicados nos gráficos, ao lado da barra, indicam os valores absolutos de variação.

Valores negativos implicaram em redução da concentração do metal ou redução do pH e os valores positivos, efeito oposto. As causas de variação que não estão destacadas por números não foram significativas ao nível de 5 % de significância no teste de Tukey.

4.3.2 Resultados do efeito da matéria orgânica na concentração de Cd e no índice de pH

4.3.2.1 Efeito da adição de sulfeto

A adição de sulfeto proporcionou diferença significativa na concentração de Cd disponível no solo e no pH. No tratamento sem adição, o valor médio da concentração foi de $8,282 \text{ mg kg}^{-1}$ e com a adição, foi reduzida para $1,037 \text{ mg kg}^{-1}$. Na presença de sulfeto, o pH elevou em torno de uma ordem, com valor médio de 6,78 (Figura 9).

Na Figura 10, observamos que a adição de sulfeto foi o principal efeito na concentração de Cd, com redução média de $7,245 \text{ mg kg}^{-1}$ sendo responsável por cerca de 61 % do total dos efeitos.

A adição de sulfeto também foi o principal efeito aumentando em média 1,015 o índice de pH, e contribuindo com cerca de 42 % do total dos efeitos.

Interações simples do sulfeto (A) com a matéria orgânica (D) e o tempo (B), e interações triplas como A x B x D e A x B x Ambiente (C), também foram significativas em relação à concentração de Cd, entretanto somente a interação A x D contribui com mais de 10 % dos efeitos totais.

A interação A x D, indica um aumento da concentração de Cd disponível em aproximadamente $1,360 \text{ mg kg}^{-1}$. Este efeito pode ser explicado devido à interação do íon Cd^{2+} com a matéria orgânica, reduzindo a fração solúvel e aumentando a fração trocável. No capítulo 2, concluímos que a formação de sulfetos de cádmio ligado a fração trocável é menos eficiente que em solução, sendo cerca de 90 % do Cd era precipitado quando em solução e em torno de 50 %, quando associado à fração trocável.

4.3.2.2 Efeito do tempo de incubação

O tempo de incubação entre 20 e 60 dias foi significativo somente no tratamento sem adição de sulfeto, tanto na concentração de cádmio como no pH.

A concentração de Cd com o aumento do tempo de incubação elevou em média $0,638 \text{ mg kg}^{-1}$, entretanto contribuiu somente com 7 % dos efeitos totais. Este aumento pode ser explicado pela redução do pH em torno de 0,19, devido a oxidação do sulfeto.

4.3.2.3 Efeito do ambiente

A diferença significativa entre ambiente anaeróbio e aeróbio prevaleceu nos tratamentos com adição de sulfeto. A concentração de Cd aumentou em média $1,014 \text{ mg kg}^{-1}$ devido ao ambiente oxidante (presença do oxigênio atmosférico) e o pH reduziu em 0,435, 8 % e 18 % dos efeitos totais, respectivamente.

4.3.2.4 Efeito da adição de matéria orgânica

A adição de matéria orgânica mostrou diferenças estatísticas somente nas amostras que não continham sulfeto em relação à concentração de Cd (redução de $1,340 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd, 12 % dos efeitos totais). No índice de pH, as diferenças apareceram somente em 60 dias de incubação.

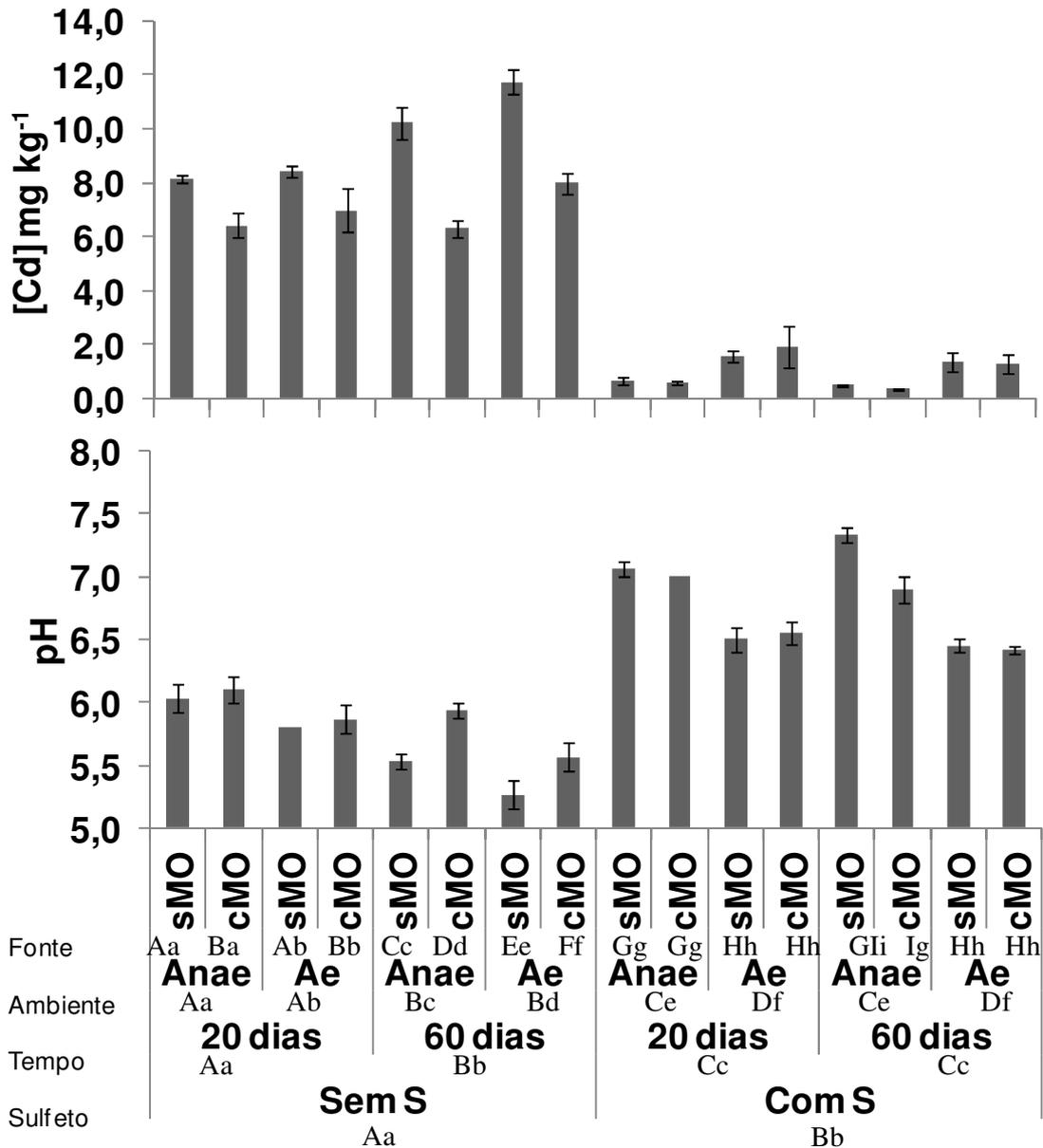


Figura 9 – Concentração de cádmio e índice de pH (no extrato de solo contaminado com 20 mg kg⁻¹ de Cd). S = sulfeto de amônio 30 mmol kg⁻¹; Anaer = solo incubado em ambiente anaeróbio; Aer = solo incubado em ambiente aeróbio; sMO e cMO = solo sem matéria orgânica ou com, respectivamente. Letras maiúsculas (concentração de Cd) e minúsculas (pH) iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

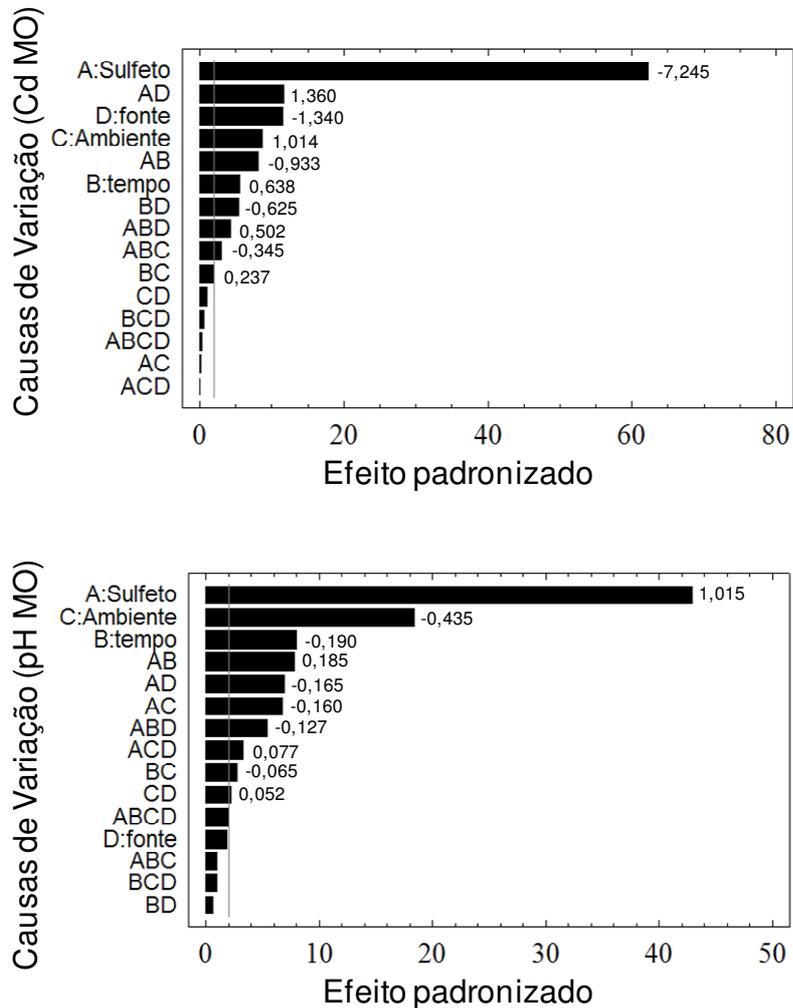


Figura 10 – Gráfico de Pareto indicando o efeito das causas de variação na concentração de cádmio no solo contaminado com 20 mg kg^{-1} e no índice de pH. Fonte de matéria orgânica (MO). Os números ao lado da barra indicam valores absolutos de variação (valores negativos implicaram em redução da concentração do metal ou redução do pH e os valores positivos implicaram em aumento da concentração do metal ou aumento do pH)

4.3.3 Resultados do efeito do fertilizante nitrogenado na concentração de Cd e no índice de pH

4.3.3.1 Efeito da adição de sulfeto

Diferença significativa na concentração de Cd disponível no solo e no pH foi observada com adição de sulfeto. O valor médio foi de 9,081 mg kg⁻¹ de Cd e 5,51 unidades de pH, sem adição de sulfeto e, 2,297 mg kg⁻¹ de Cd e pH de 6,31 com a adição do sulfeto (Figura 11).

O sulfeto continua sendo o principal efeito na concentração de Cd, com redução média de 6,784 mg kg⁻¹ representando 45 % do total dos efeitos. Em relação ao índice de pH, este aumentou em 0,798, e contribuiu com cerca de 35 % (Figura 12).

Interação sulfeto (A) x fertilizante (D) representou 12 % dos efeitos totais para concentração de Cd, e 16 % para índice de pH. As demais interações significativas contribuíram com menos de 10 % dos efeitos.

4.3.3.2 Efeito do tempo de incubação

Não houve diferença significativa na concentração de Cd entre 20 e 60 dias de incubação, entretanto, houve diferença em relação ao índice de pH somente nos tratamentos sem adição de sulfeto. Esta diferença foi representada por aproximadamente 4 %.

4.3.3.3 Efeito do ambiente

Somente no tratamento sem sulfeto, em 60 dias de incubação houve diferença significativa entre ambiente anaeróbio e aeróbio. Esta diferença ocorreu para o índice de pH. As concentrações de Cd não foram diferentes significativamente. O efeito do ambiente foi de aproximadamente 13 % para índice de pH.

4.3.3.4 Efeito da adição de fertilizante

O fertilizante proporcionou diferenças estatísticas nos tratamentos com e sem a presença de sulfeto. Em relação ao pH, somente não houve diferenças aos 60 dias de incubação, sem a presença de sulfeto. A fonte de fertilizante contribuiu com 5 % dos efeitos totais na concentração de Cd. Entretanto, na Figura 12, foi constatado efeito de 30 % no índice de pH, reduzindo este em 0,677.

Apesar de o sulfeto melhorar a imobilização, a adição do fertilizante aumentou em média a concentração de $1,027 \text{ mg kg}^{-1}$ para $3,567 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd em solução. Isto se deve principalmente à redução do índice de pH do solo de 6,84 com a aplicação de sulfeto sem a presença de fertilizante, para cerca de 5,78 quando adicionado sulfeto e fertilizante.

A adição do sulfeto e do fertilizante possuem efeitos antagônicos ao pH, tendo variações com grandezas similares, aumento do pH em 0,798 com adição de sulfeto e redução de 0,677 com adição de fertilizante.

A oxidação do sulfeto, entre 20 e 60 dias, foi fato importante na redução do pH. O efeito do fertilizante somado à oxidação do sulfeto fez com que este conjunto de dados possuísse a maior concentração média de Cd no solo ($5,69 \text{ mg kg}^{-1}$), quando comparado à matéria orgânica ($4,66 \text{ mg kg}^{-1}$) e calcário ($2,77 \text{ mg kg}^{-1}$).

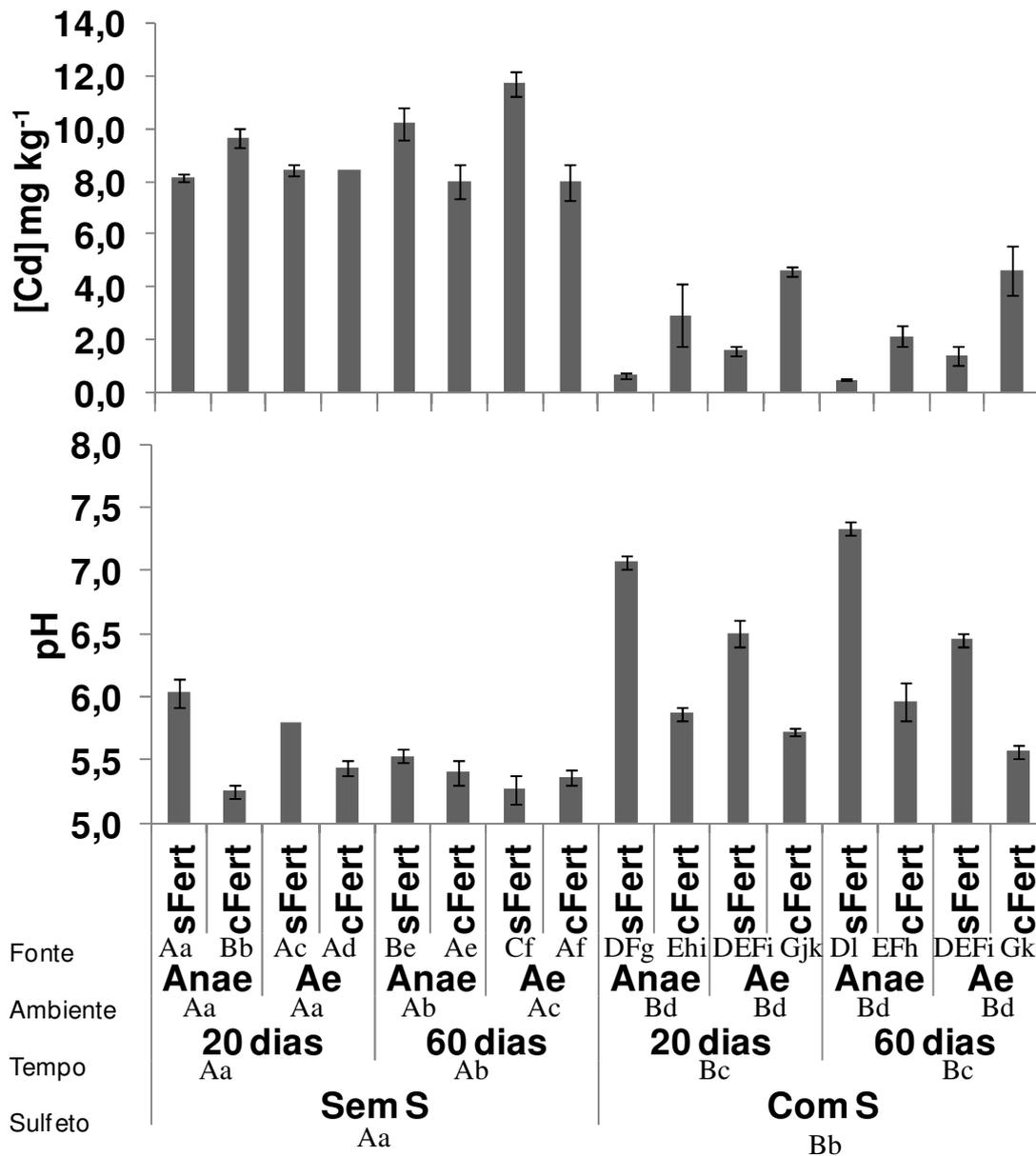


Figura 11 – Concentração de cádmio e índice de pH (no extrato de solo contaminado com 20 mg kg⁻¹ de Cd). S = sulfeto de amônio 30 mmol kg⁻¹; Anaer = solo incubado em ambiente anaeróbio; Aer = solo incubado em ambiente aeróbio; sFert e cFert = solo sem adição de sulfato de amônio ou com, respectivamente. Letras maiúsculas (concentração de Cd) e minúsculas (pH) iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

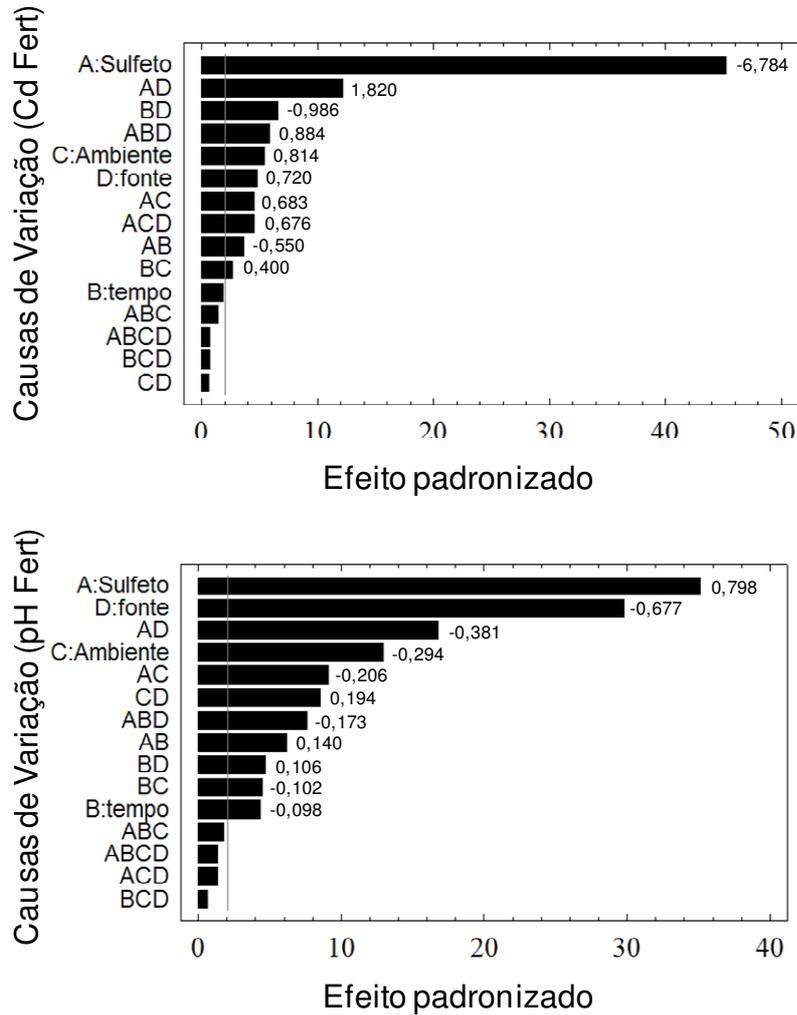


Figura 12 – Gráfico de Pareto indicando o efeito das causas de variação na concentração de cádmio no solo contaminado com 20 mg kg^{-1} e no índice de pH. Fonte de fertilizante nitrogenado (Fert). Os números ao lado da barra indicam valores absolutos de variação (valores negativos implicaram em redução da concentração do metal ou redução do pH e os valores positivos implicaram em aumento da concentração do metal ou aumento do pH)

4.3.4 Resultados do efeito do calcário na concentração de Cd e no índice de pH

4.3.4.1 Efeito da adição de sulfeto

O sulfeto proporcionou diferença significativa na concentração de Cd disponível no solo e no pH. Sem a presença de sulfeto, o valor médio da concentração de Cd em solução foi de 4,932 mg kg⁻¹ e com adição, reduziu para 0,600 mg kg⁻¹. O pH elevou em média de 6,86 para 7,41 (Figura 13).

Apesar da adição de sulfeto não ter sido o principal efeito na concentração de Cd, reduzindo em média 4,332 mg kg⁻¹, contribuiu com cerca de 65 % dos efeitos totais. Para o índice de pH, a contribuição foi de 30 %, aumentando em média 0,550 (Figura 14).

Interações duplas como sulfeto (A) x tempo (B), para concentração de Cd e ambiente (C) x calcário (D), para índice de pH, assim como a interação tripla A x B x D, para concentração de Cd representaram cerca de 10 % dos efeitos totais.

A interação A x D, indica um aumento da concentração de Cd disponível em aproximadamente 4,272 mg kg⁻¹. Este efeito pode ser explicado devido à adição de calcário. O íon Ca²⁺ substituiu o Cd²⁺ da fração trocável, disponibilizando o metal em solução. A valência e o raio hidratado do íon influenciam na ordem de afinidade do íon com a superfície (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009).

4.3.4.2 Efeito do tempo de incubação

O tempo de incubação não influenciou estatisticamente na concentração de Cd disponível no solo nem no índice de pH (Figura 13). O efeito do tempo permaneceu abaixo de 10 % (Figura 14).

4.3.4.3 Efeito do ambiente

Igualmente ao tempo, os ambientes anaeróbio e aeróbio não apresentaram diferenças estatísticas (Figura 13).

4.3.4.4 Efeito da adição do calcário

A adição do calcário foi a mais significativa na redução da concentração de Cd em solução do que o sulfeto isoladamente. Sendo 78 % efeito do calcário e 65 % efeito do sulfeto (Figura 14). Redução da concentração de Cd para $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ com adição de calcário, $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ na presença de sulfeto, $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ sulfeto e matéria orgânica e, $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$ para sulfeto e fertilizante. Entretanto apesar da grande eficiência de redução da concentração de Cd solúvel, o pH do solo foi elevado, com valor médio de 8,0, podendo inviabilizar o cultivo de plantas.

O efeito da elevação do pH em 1,767 devido à adição de calcário é cerca de 3 vezes superior a do sulfeto de 0,550, evidenciando que alterações do pH e consequente imobilização do metal prevaleceu em função da fonte de calcário (redução de $5,126 \text{ mg kg}^{-1}$) do que o próprio sulfeto (redução de $4,332 \text{ mg kg}^{-1}$). Este aumento do pH com a adição do calcário, aumentou a imobilização do Cd em presença de sulfeto, influenciado pela formação dos hidróxidos deste metal.

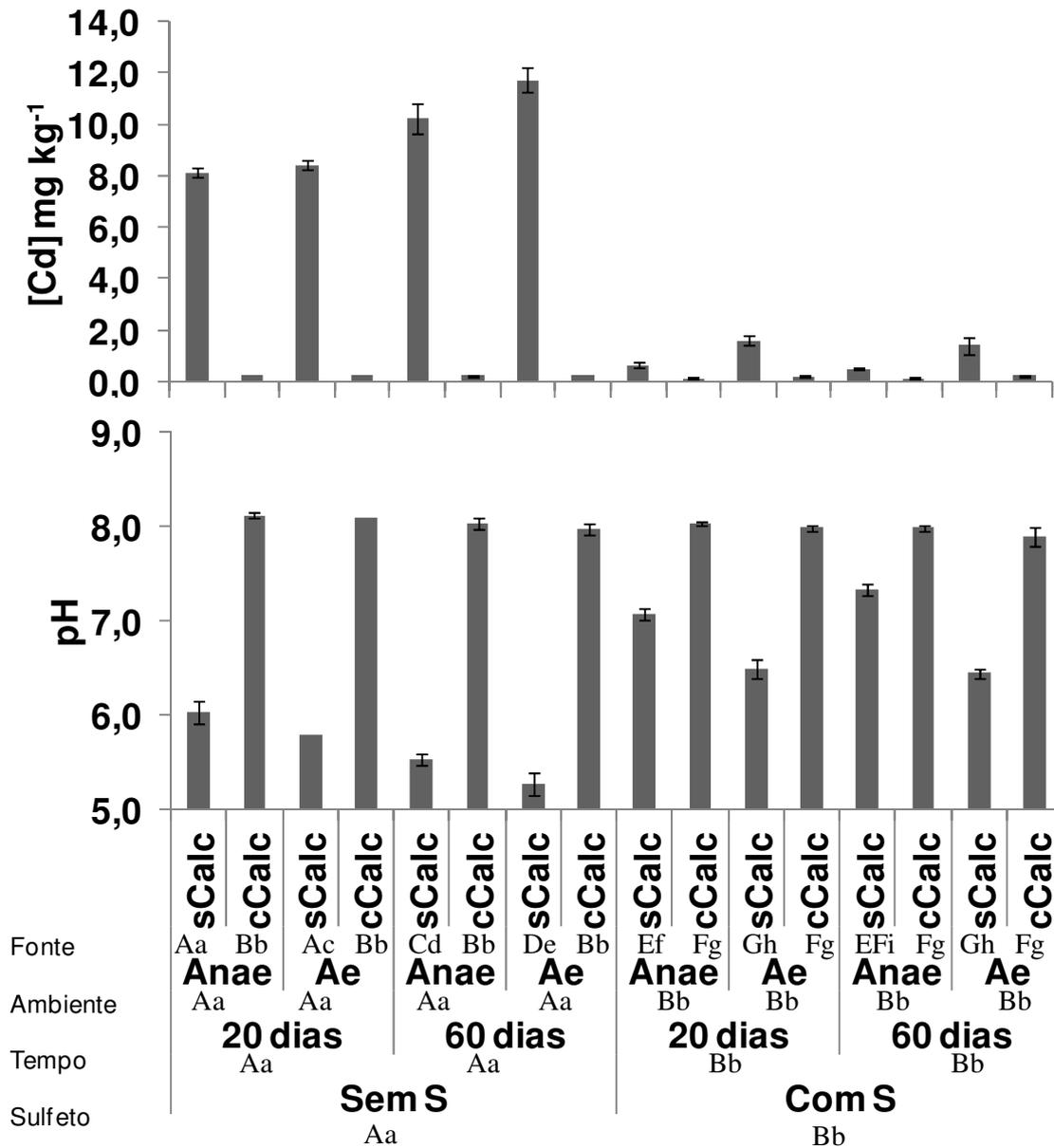


Figura 13 – Concentração de cádmio e índice de pH (no extrato de solo contaminado com 20 mg kg⁻¹ de Cd). S = sulfeto de amônio 30 mmol kg⁻¹; Anaer = solo incubado em ambiente anaeróbio; Aer = solo incubado em ambiente aeróbio; sCalc e cCalc = solo sem adição de carbonato de cálcio ou com, respectivamente. Letras maiúsculas (concentração de Cd) e minúsculas (pH) iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

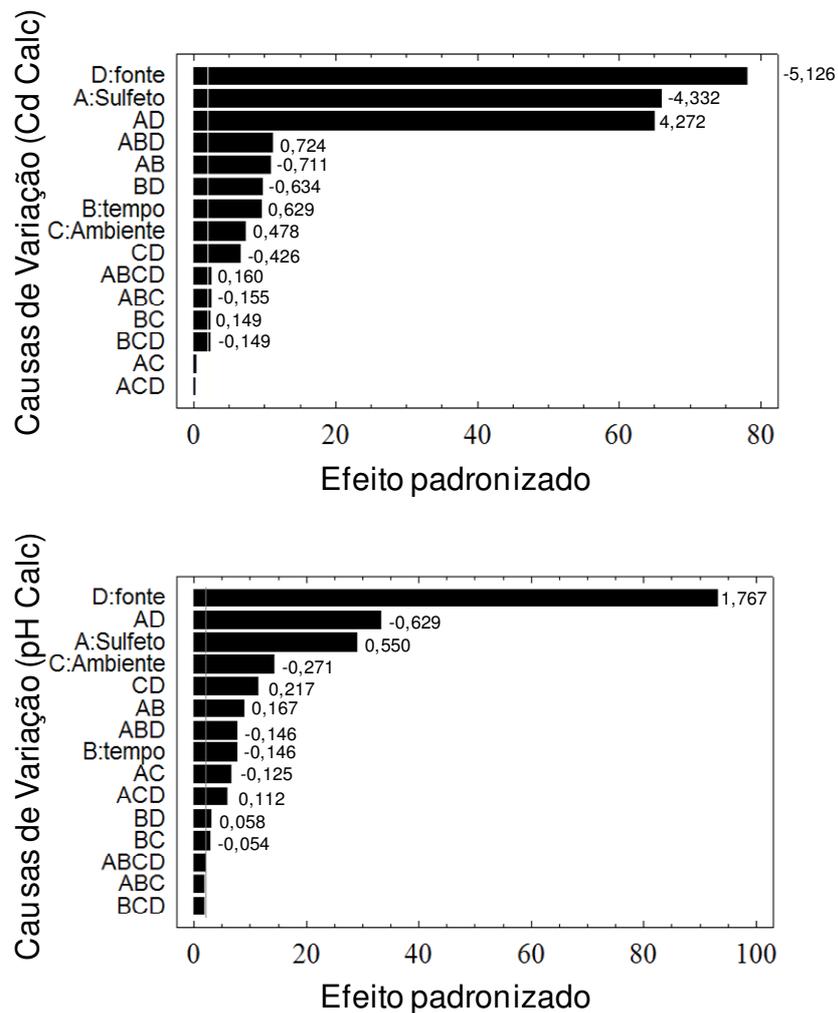


Figura 14 – Gráfico de Pareto indicando o efeito das causas de variação na concentração de cádmio no solo contaminado com 20 mg kg^{-1} e no índice de pH. Fonte de calcário (Calc). Os números ao lado da barra indicam valores absolutos de variação (valores negativos implicaram em redução da concentração do metal ou redução do pH e os valores positivos implicaram em aumento da concentração do metal ou aumento do pH)

4.3.5 Discussão da adição de matéria orgânica, fertilizantes e calcário na concentração de Cd e índice de pH

A influência do pH sob a solubilidade do sulfetos metálicos fica evidente nos estudos com acidificação e alcalinização do solo. Entretanto, em todos os casos, a adição de sulfeto reduz significativamente a concentração de Cd solúvel.

A acidificação do solo, com conseqüente aumento da disponibilidade do Cd também foi verificada por Jiang et al. (2012) e, com um aumento do pH, a dessorção de Cd era reduzida.

A maior eficiência de imobilização do Cd pela combinação matéria orgânica e sulfeto, além da menor variações do pH, demonstram um sinergismo entre os compostos, recomendando esta como a melhor estratégia dentre as testadas. A relação matéria orgânica e a biodisponibilidade de metais em solos, já foi demonstrada em vários trabalhos como Crommentuijn, Doornekamp e Van Gestel (1997); Obrador et al. (1997), entretanto a aplicação da solução de sulfeto melhora ainda mais estes efeitos.

A oxidação dos sulfetos, com conseqüente aumento da concentração de Cd, mostrou-se pouco significativa para os tratamentos com matéria orgânica e calcário, entretanto a acidificação do solo acelera este processo, principalmente por deslocar o equilíbrio químico do sulfeto. Estudos (HESKETH; BROADHURST; HARRISON, 2010) comprovam que a redução do pH acelera a lixiviação em minas de sulfeto de cobre. Sulfato ácido e lixiviados metálicos são formados pela exposição de minerais de sulfeto ao ar e água e são catalisados pela presença de micro-organismos oxidantes de ferro e enxofre. Além disso, a produção de lixiviados ácidos pode persistir por centenas de anos se a deposição, por exemplo, de pirita (FeS_2) for realizada incorretamente.

Desta forma, concluímos que a imobilização de Cd por sulfeto, no contexto de nosso experimento, é mais eficiente em solos com presença de matéria orgânica e, a acidificação do solo acelera a oxidação dos sulfetos metálicos aumentando a disponibilidade do metal, isto é, a concentração de Cd solúvel.

4.3.6 Estudo dos parâmetros tempo, ambiente, matéria orgânica e variação do pH na solubilização do ZnS

A concentração de zinco (mg kg^{-1}) disponível no solo e índice de pH são apresentados nas Figuras 15, 17 e 19 em função dos mesmos parâmetros empregados ao cádmio: sulfeto, tempo, ambiente e fonte.

O gráfico de Pareto demonstrando os efeitos das causas de variação (tratamentos empregados) nas concentrações de Zn disponível e no índice de pH são apresentados nas Figuras 16, 18 e 20.

4.3.7 Resultados do efeito da matéria orgânica na concentração de Zn e no índice de pH

4.3.7.1 Efeito da adição de sulfeto

A adição de sulfeto proporcionou diferença significativa na concentração de Zn disponível no solo e no pH. O valor médio no tratamento sem adição de sulfeto foi de $1475,833 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn e com a adição, foi reduzido para $422,125 \text{ mg kg}^{-1}$. O pH elevou de 5,11 para 6,48 na presença de sulfeto (Figura 15).

Na Figura 16, observamos que a adição de sulfeto foi o principal efeito na concentração de Zn, com redução média de $1053,71 \text{ mg kg}^{-1}$ sendo responsável por aproximadamente 51 % dos efeitos totais.

No índice de pH, a adição de sulfeto também foi o principal efeito aumentando em média 1,375 e contribuindo com cerca de 50 % do total dos efeitos.

Interações simples, duplas e triplas que foram significativas contribuíram com menos de 5 % dos efeitos.

4.3.7.2 Efeito do tempo de incubação

Não houve diferenças estatísticas em relação ao tempo de incubação nas concentrações de Zn e no índice de pH. Não houve efeito para esses parâmetros (Figura 16).

4.3.7.3 Efeito do ambiente

Ambientes anaeróbio e aeróbio não apresentaram diferenças estatísticas nos tratamentos sem adição de sulfeto. Diferenciaram apenas em 60 dias de incubação com sulfeto, tanto para concentração de Zn, quanto para índice de pH. O efeito do ambiente apareceu para índice de pH e contribuiu com menos de 5 %, reduzindo em média somente 0,146 (Figura 16).

4.3.7.4 Efeito da adição de matéria orgânica

A adição de matéria orgânica mostrou diferenças estatísticas apenas no ambiente anaeróbio em 60 dias de incubação na presença de sulfeto, em relação à concentração de Zn.

Para índice de pH, as diferenças significativas ocorreram no tratamento sem sulfeto, aos 20 dias (ambiente aeróbio) e aos 60 dias (ambiente anaeróbio e aeróbio).

Desta forma, como demonstrado na Figura 16, adição de matéria orgânica associada ao sulfeto (A x D) não apresentou efeito na redução da concentração do metal. O efeito prevaleceu pela adição do sulfeto. Entretanto, esta interação reduziu o pH em 0,187, 7 % dos efeitos totais.

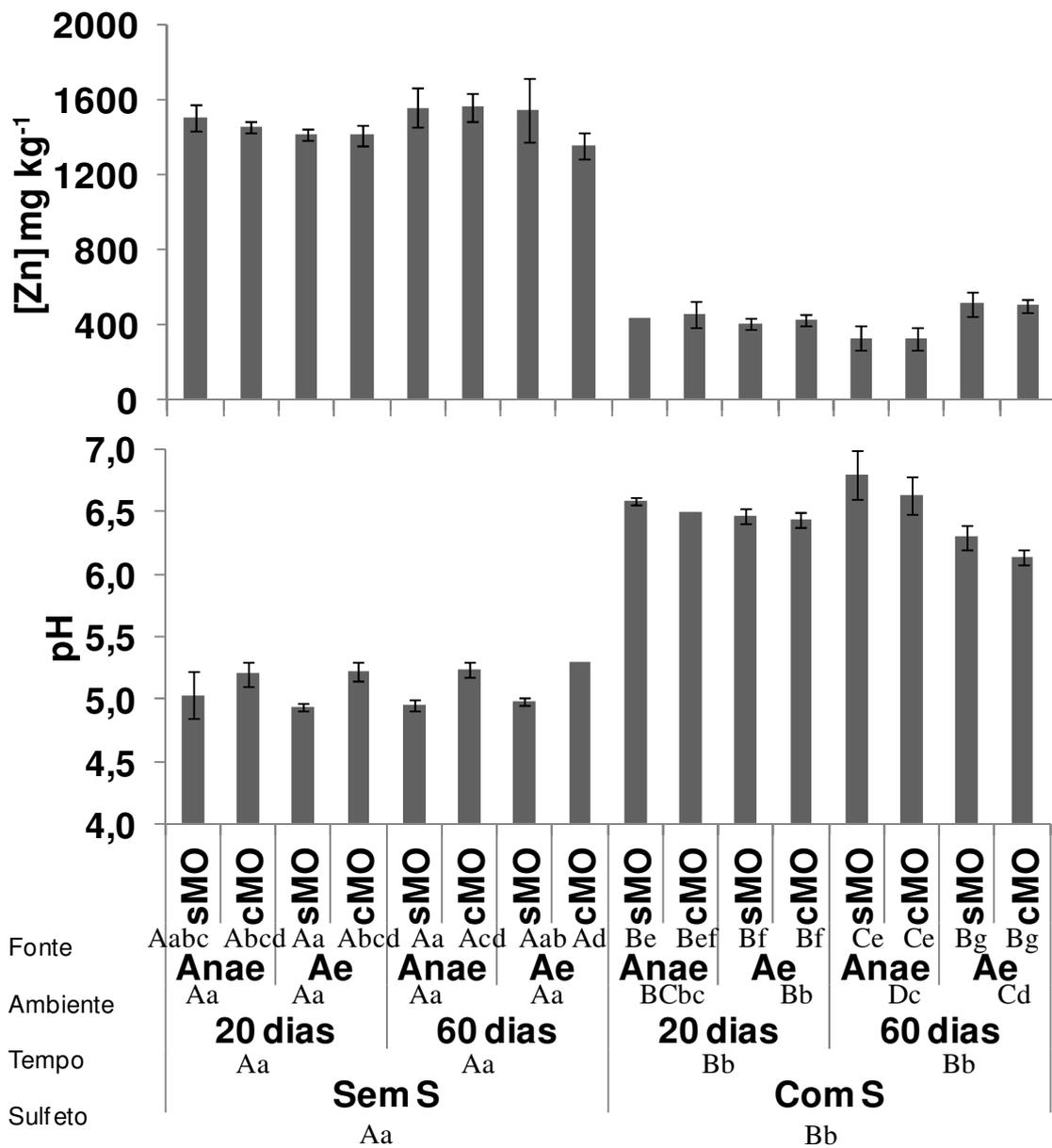


Figura 15 – Concentração de zinco e índice de pH (no extrato de solo contaminado com 2000 mg kg⁻¹ de Zn). S = sulfeto de amônio 60 mmol kg⁻¹; Anaer = solo incubado em ambiente anaeróbio; Aer = solo incubado em ambiente aeróbio; sMO e cMO = solo sem matéria orgânica ou com, respectivamente. Letras maiúsculas (concentração de Cd) e minúsculas (pH) iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

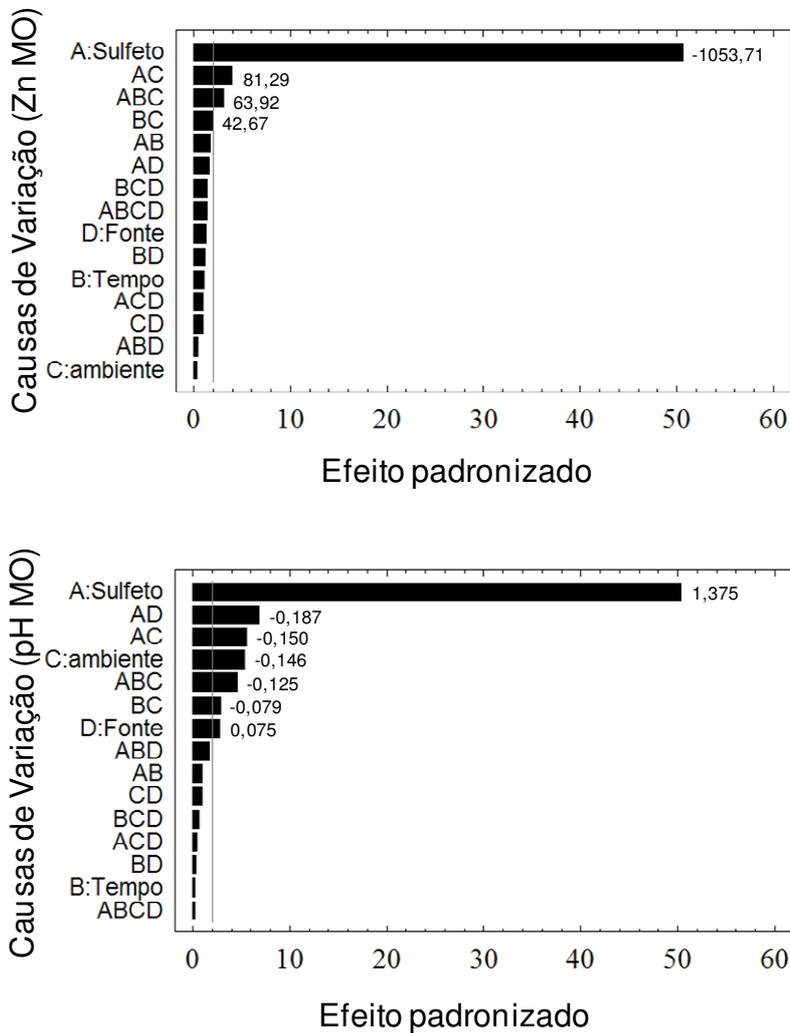


Figura 16 – Gráfico de Pareto indicando o efeito das causas de variação na concentração de zinco no solo contaminado com 2000 mg kg^{-1} e no índice de pH. Fonte de matéria orgânica (MO). Os números ao lado da barra indicam valores absolutos de variação (valores negativos implicaram em redução da concentração do metal ou redução do pH e os valores positivos implicaram em aumento da concentração do metal ou aumento do pH)

4.3.8 Resultados do efeito do fertilizante nitrogenado na concentração de Zn e no índice de pH

4.3.8.1 Efeito da adição de sulfeto

Diferença significativa foi observada na concentração de Zn disponível no solo e no pH com adição de sulfeto. Em média, no tratamento sem sulfeto a concentração de Zn disponível foi de 1531,146 mg kg⁻¹ e pH 5,05, e com adição de sulfeto foi de 550,083 mg kg⁻¹ de Zn e pH 6,42 (Figura 17).

O sulfeto apresentou 36 % dos efeitos totais e redução média de 981,06 mg kg⁻¹ de Zn. Para o pH, os efeitos foram de 54 % com aumento de 1,369 (Figura 18).

A adição de sulfeto foi a principal contribuinte para o efeito na concentração de Zn e índice de pH. As demais interações simples, duplas e triplas que foram significativas contribuíram com menos de 10 %.

4.3.8.2 Efeito do tempo de incubação

Não houve efeito nem diferenças estatísticas em relação ao tempo de incubação nas concentrações de Zn e no índice de pH (Figura 18).

4.3.8.3 Efeito do ambiente

Ambientes anaeróbio e aeróbio apresentaram diferenças estatísticas somente para índice de pH nos tratamentos com adição de sulfeto, aos 60 dias de incubação. Entretanto este efeito foi de somente 5 %, reduzindo o pH em 0,131 (Figura 18).

4.3.8.4 Efeito da adição de fertilizante

A adição de fertilizante mostrou diferenças estatísticas somente nos tratamentos com adição de sulfeto na concentração de Zn solúvel. Para índice de

pH, as diferenças foram obtidas somente aos 20 dias de incubação nos tratamentos com sulfeto.

O efeito foi de 6 % na concentração de Zn, aumentando em 156,48 mg kg⁻¹. O sulfeto em presença desta fonte diminuiu a eficiência de imobilização do Zn.

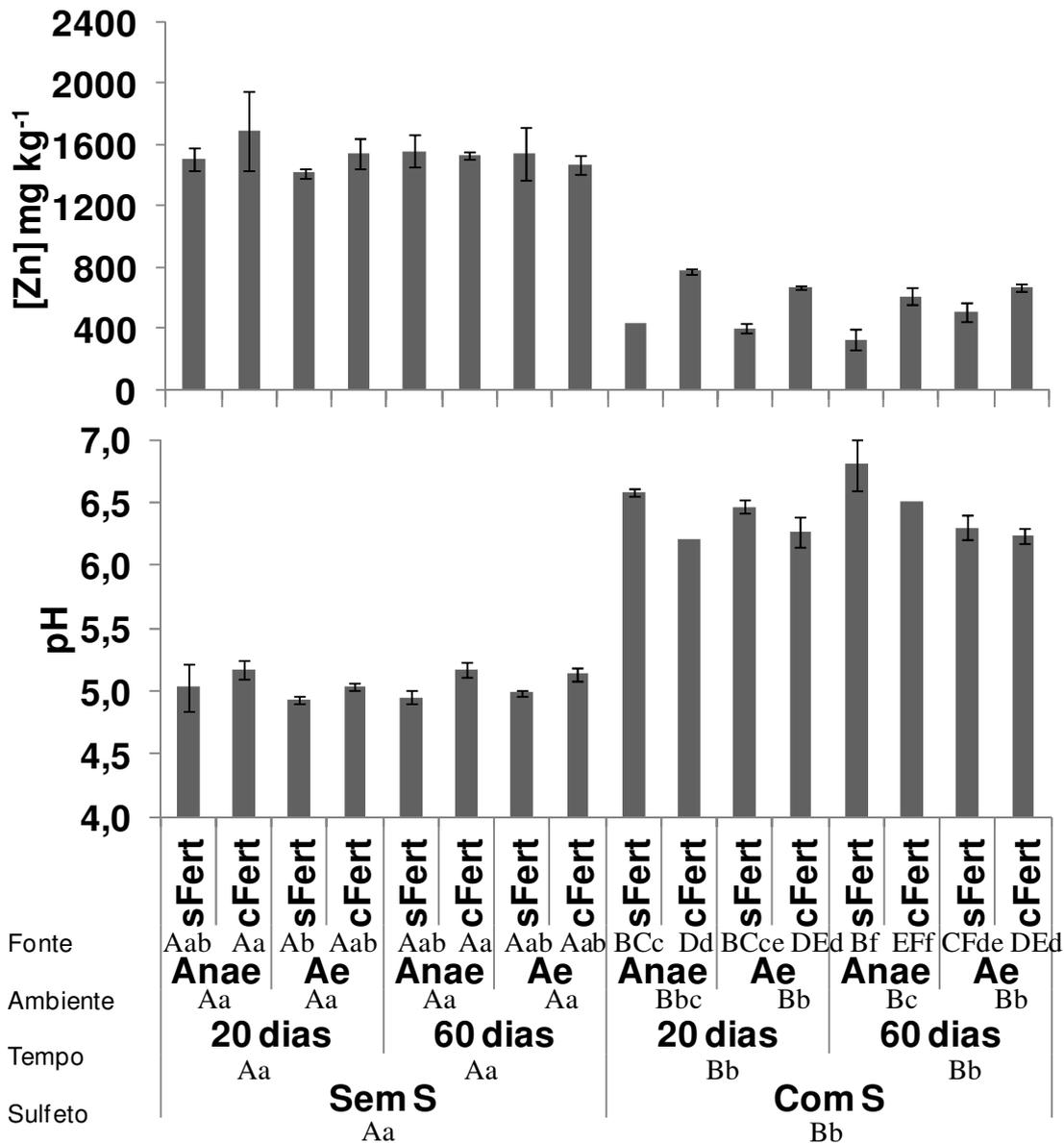


Figura 17 – Concentração de zinco e índice de pH (no extrato de solo contaminado com 2000 mg kg⁻¹ de Zn). S = sulfeto de amônio 60 mmol kg⁻¹; Anae = solo incubado em ambiente anaeróbico; Ae = solo incubado em ambiente aeróbico; sFert e cFert = solo sem adição de sulfeto de amônio ou com, respectivamente. Letras maiúsculas (concentração de Cd) e minúsculas (pH) iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

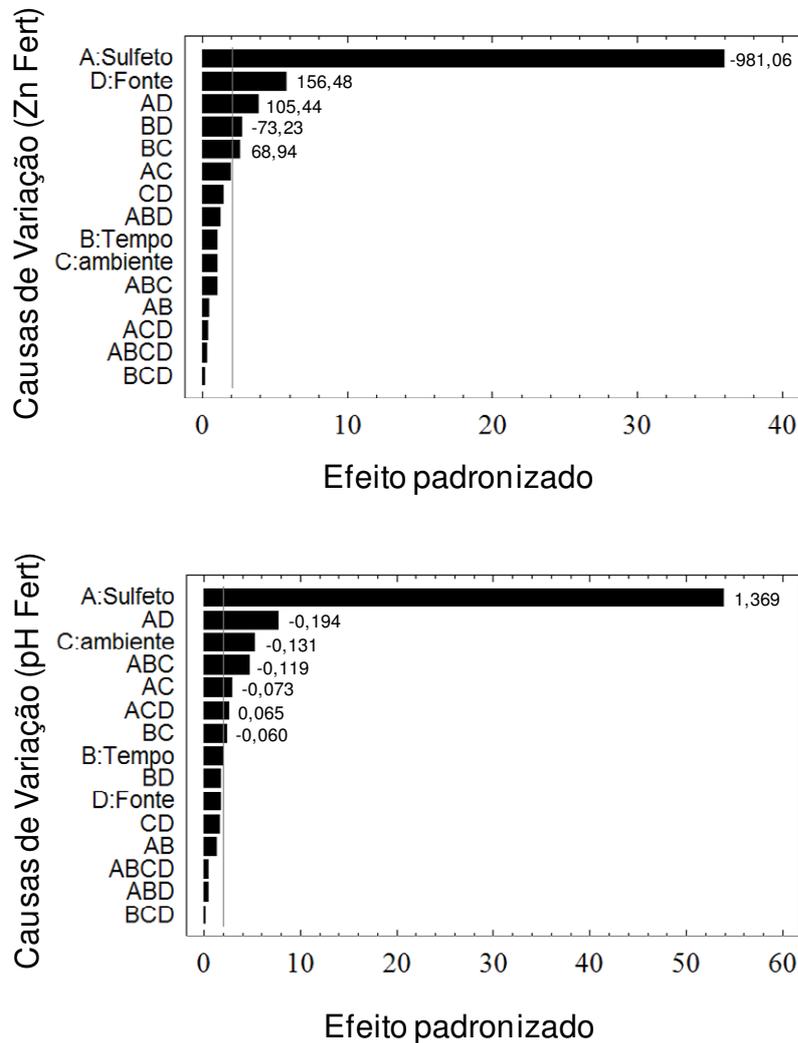


Figura 18 – Gráfico de Pareto indicando o efeito das causas de variação na concentração de zinco no solo contaminado com 2000 mg kg^{-1} e no índice de pH. Fonte de fertilizante nitrogenado (Fert). Os números ao lado da barra indicam valores absolutos de variação (valores negativos implicaram em redução da concentração do metal ou redução do pH e os valores positivos implicaram em aumento da concentração do metal ou aumento do pH)

4.3.9 Resultados do efeito do calcário na concentração de Zn e no índice de pH

4.3.9.1 Efeito da adição de sulfeto

A concentração de Zn em solução e o índice de pH apresentaram diferenças estatísticas na presença de sulfeto. O valor médio no tratamento sem sulfeto foi de 819,167 mg kg⁻¹ de Zn e pH 5,94, e com adição de sulfeto foi de 288,000 mg kg⁻¹ de Zn e pH 6,75 (Figura 19).

Dos efeitos totais, cerca de 29 % prevaleceu em função do sulfeto, com redução de 531,17 mg kg⁻¹ na concentração de Zn e, 27 % com efeito no aumento do pH em 0,819 (Figura 20).

A interação dupla de sulfeto (A) x calcário (D) apresentou uma contribuição de 30 % na concentração de Zn, aumentando em 555,33 mg kg⁻¹ e, 25 % no pH, aumentando em 0,812.

4.3.9.2 Efeito do tempo de incubação

O tempo de incubação não apresentou diferenças estatísticas na concentração de Zn solúvel no solo nem no índice de pH.

4.3.9.3 Efeito do ambiente

Da mesma forma, o ambiente não influenciou na concentração de Zn e no índice de pH do solo. Na Figura 20, o efeito do ambiente para índice de pH foi de apenas 3 %.

4.3.9.4 Efeito da adição do calcário

O efeito mais significativo para redução de Zn foi pela adição de calcário, na presença e ausência de sulfeto. O efeito do calcário foi de 44 % na concentração de

Zn (redução de 817,58 mg kg⁻¹) e de 39 % no índice de pH (aumento de 1,175). O aumento do pH do solo com a adição do calcário, aumentou a imobilização do Zn em presença de sulfeto, em razão da formação dos hidróxidos deste metal.

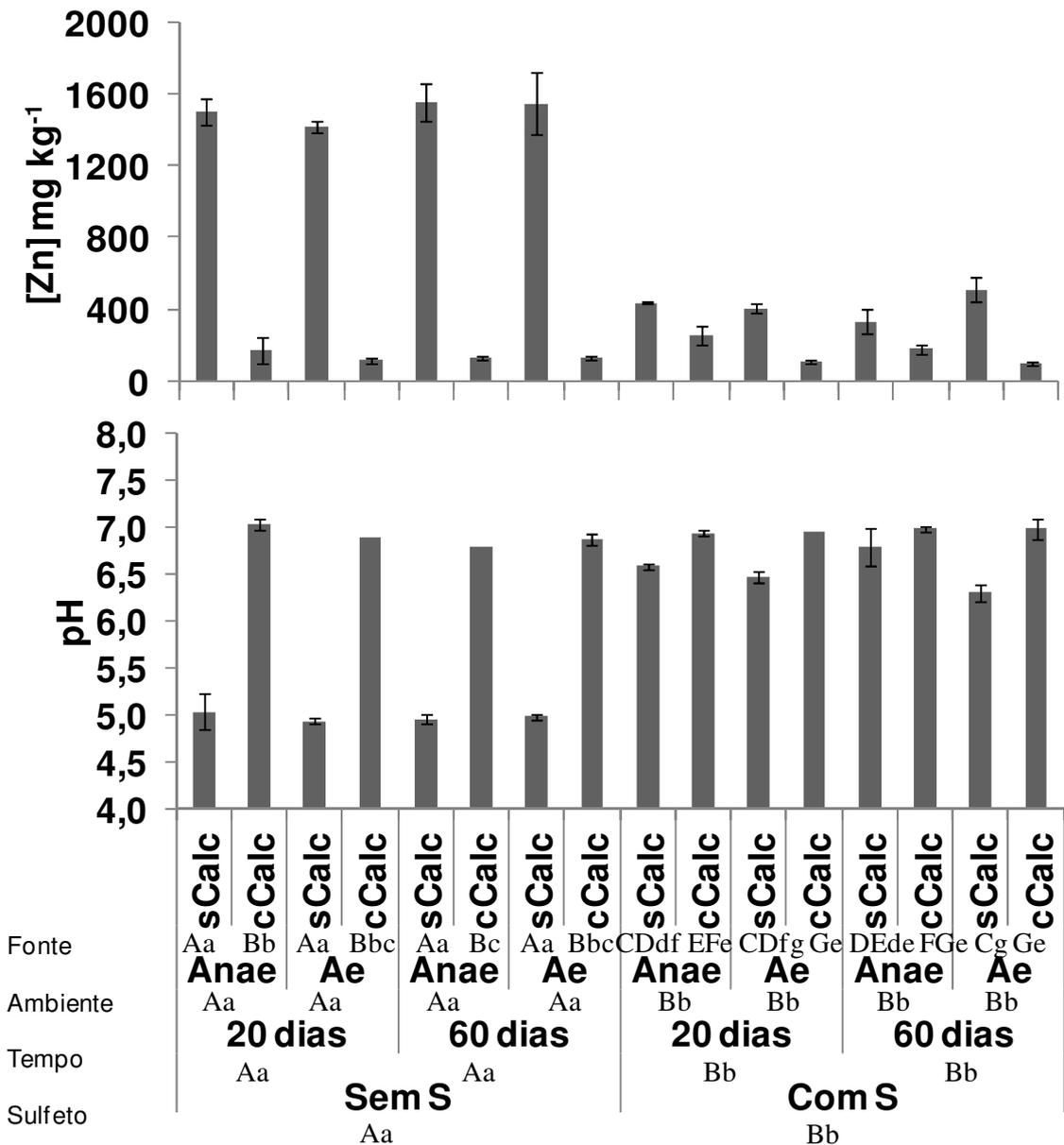


Figura 19 – Concentração de zinco e índice de pH (no extrato de solo contaminado com 2000 mg kg⁻¹ de Zn). S = sulfeto de amônio 60 mmol kg⁻¹; Anaer = solo incubado em ambiente anaeróbio; Aer = solo incubado em ambiente aeróbio; sCalc e cCalc = solo sem adição de carbonato de cálcio ou com, respectivamente. Letras maiúsculas (concentração de Cd) e minúsculas (pH) iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

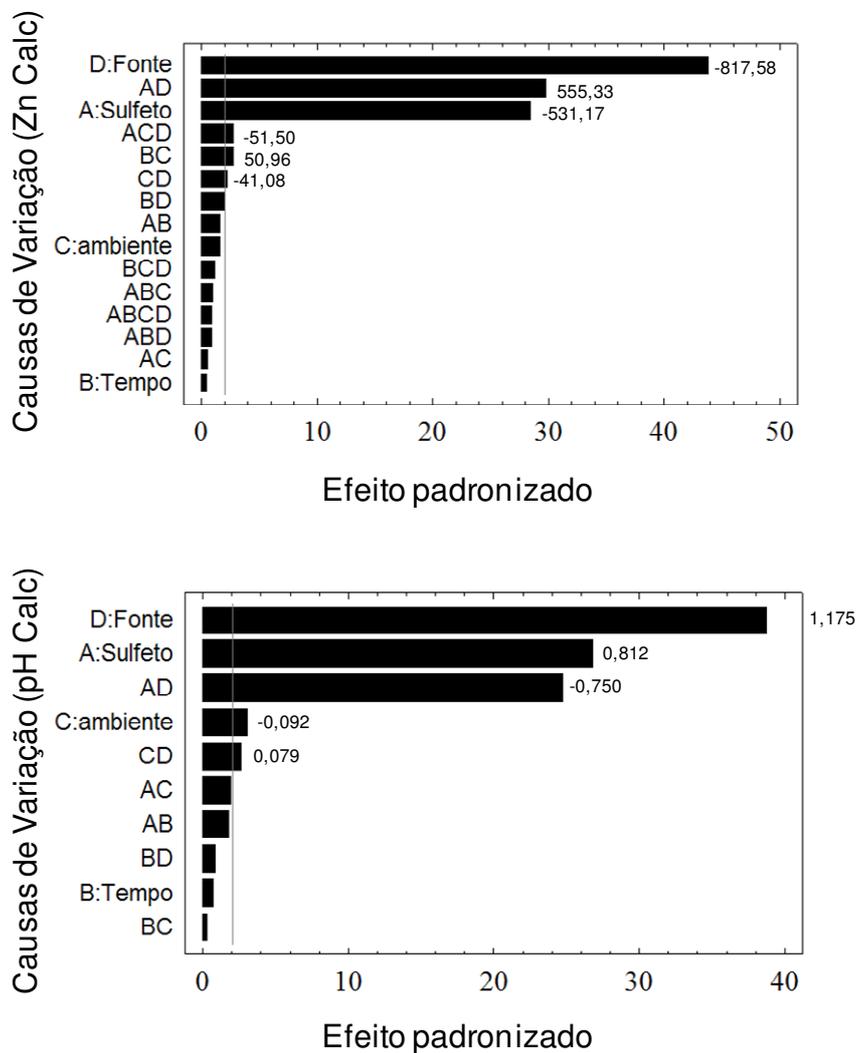


Figura 20 – Gráfico de Pareto indicando o efeito das causas de variação na concentração de zinco no solo contaminado com 2000 mg kg^{-1} e no índice de pH. Fonte de calcário (Calc). Os números ao lado da barra indicam valores absolutos de variação (valores negativos implicaram em redução da concentração do metal ou redução do pH e os valores positivos implicaram em aumento da concentração do metal ou aumento do pH)

4.3.10 Discussão da adição de matéria orgânica, fertilizantes e calcário na concentração de Zn e índice de pH

Em todos os tratamentos, a adição de sulfeto reduz significativamente a concentração de Zn solúvel. O índice de pH influencia à solubilidade dos sulfetos metálicos em relação à acidificação e alcalinização.

O aumento da concentração de Zn como consequência da acidificação do solo, também foi apurado por Alvarez-Ayuso e Garcia-Sanchez (2003), demonstrando que a capacidade de sorção do metal é diminuída com o aumento da concentração de H^+ .

Também foi demonstrado por Forsberg et al. (2008) que a redução do pH em rejeitos de sulfetos de minas está relacionado diretamente com a oxidação do sulfeto.

A imobilização de Zn é mais eficiente somente com adição de sulfeto. A associação de matéria orgânica e sulfeto não reduz a concentração do metal. Este fato acontece possivelmente pela grande quantidade de Zn adicionada ao solo.

Assim, concluímos que para o objetivo deste experimento, a imobilização de zinco por sulfeto é mais eficiente em solos sem a presença de fontes como matéria orgânica, fertilizante ou calcário.

4.3.11 Estudo dos sulfetos metálicos em função do tempo de incubação

4.3.11.1 Efeito na concentração de Cd e índice de pH com adição de matéria orgânica

A concentração de Cd aumentou comparada ao tempo 0, e se manteve em 20 e 60 dias de incubação nos tratamentos sem adição de sulfeto tanto em ambiente anaeróbio quanto aeróbio, provavelmente devido à acidificação solo com consequente aumento da concentração.

O causador da acidificação não pode ser definido com precisão, entretanto os principais processos são a hidrólise do Cd, processos de troca iônica com grupos funcionais ou componentes inorgânicos do solo.

A adição de sulfeto ao solo reduziu significativamente a concentração média de cádmio na fração solúvel, de $6,45 \text{ mg kg}^{-1}$ para $0,87 \text{ mg kg}^{-1}$. De forma contrária,

o solo sem aplicação de sulfeto com pH de 6,18, aumentou cerca de uma unidade (Figura 21).

O ambiente de incubação, aeróbio ou anaeróbio, apresenta diferenças significativas na concentração de Cd no tratamento com adição de sulfeto, em que, ambientes oxidantes elevam a concentração de Cd solúvel com o passar do tempo. Efeito este devido à oxidação do sulfeto pelo oxigênio atmosférico e acidificação do solo. Mesmo com a oxidação do sulfeto, mais pronunciada em ambiente aeróbio e aos 60 dias de incubação, a concentração de Cd atingiu média de $1,615 \text{ mg kg}^{-1}$, 4 vezes menor em comparação ao tratamento sem adição de sulfeto.

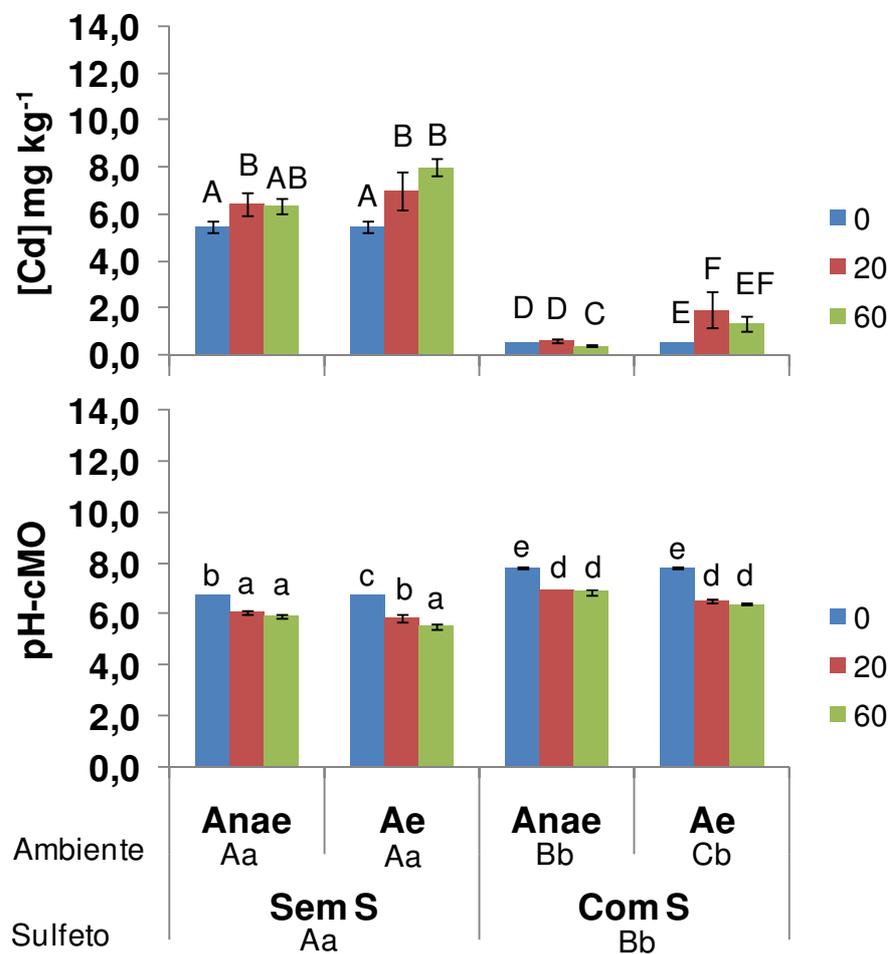


Figura 21 – Concentração de Cd e índice de pH (no extrato de solo contaminado com 20 mg kg^{-1} de Cd) em função de 0, 20 e 60 dias de incubação. S = sulfeto de amônio 30 mmol kg^{-1} ; Anae = solo incubado em ambiente anaeróbio; Ae = solo incubado em ambiente aeróbio; cMO = solo com matéria orgânica. Letras maiúsculas (concentração de Cd) e minúsculas (pH) iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

4.3.11.2 Efeito na concentração de Cd e índice de pH sem adição de matéria orgânica

Nos tratamentos sem adição de sulfeto, a concentração de Cd aumentou com 60 dias de incubação, de aproximadamente $8,00 \text{ mg kg}^{-1}$ no início e com 20 dias, à $11,000 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 22). Nota-se que a concentração de Cd no solo sem adição de matéria orgânica apresentou-se maior em relação ao solo com adição, devido o aumento dos sítios de troca causado pela matéria orgânica. Com o aumento da concentração do metal, o pH também apresentou efeito, diminuindo significativamente aos 20 dias e aos 60 dias de incubação.

Quando adicionado o sulfeto, a concentração de Cd passou a ser $0,896 \text{ mg kg}^{-1}$, 10 vezes inferior comparado ao solo sem adição de sulfeto. A concentração se manteve no ambiente anaeróbio, porém aumentou aos 20 dias de incubação no ambiente aeróbio. O pH foi reduzido em função do ambiente oxidante e do tempo de incubação. Em situação mais crítica de oxidação a concentração de Cd chegou a média de $1,483 \text{ mg kg}^{-1}$ e o pH reduziu a de 7,78 a 6,48 (Figura 22).

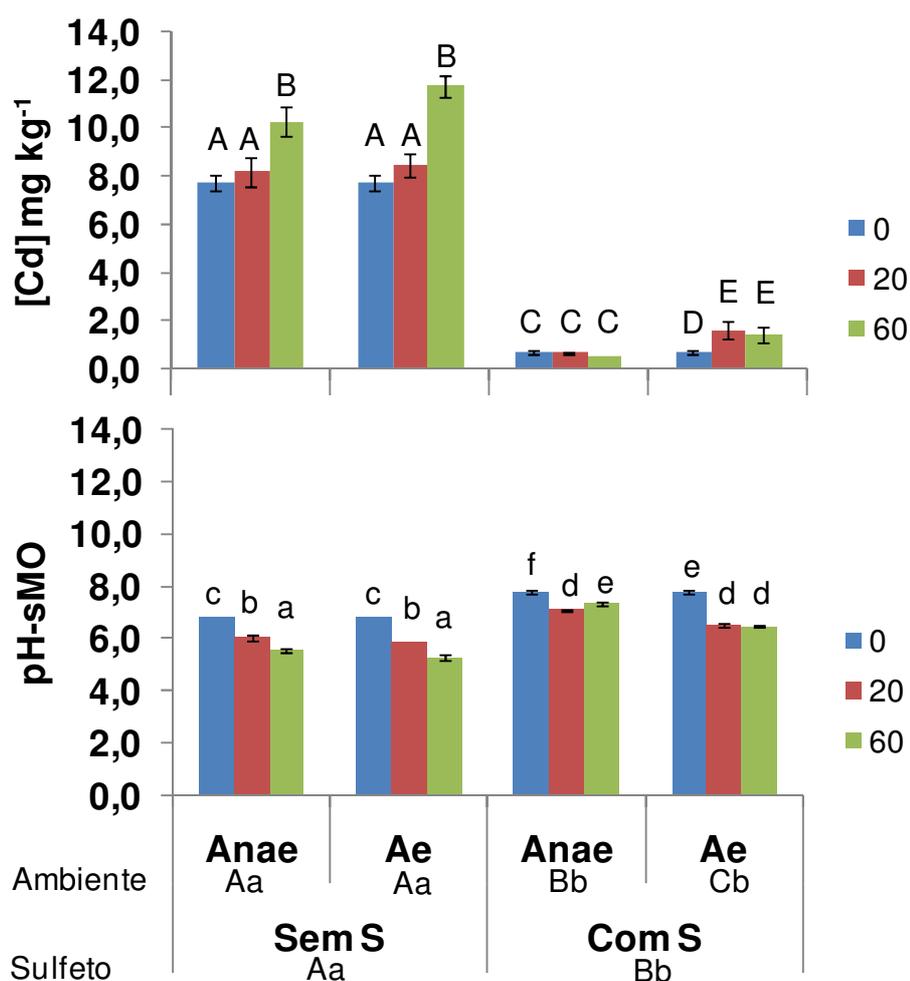


Figura 22 – Concentração de Cd e índice de pH (no extrato de solo contaminado com 20 mg kg⁻¹ de Cd) em função de 0, 20 e 60 dias de incubação. S = sulfeto de amônio 30 mmol kg⁻¹; Anae = solo incubado em ambiente anaeróbio; Ae = solo incubado em ambiente aeróbio; sMO = solo sem matéria orgânica. Letras maiúsculas (concentração de Cd) e minúsculas (pH) iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

4.3.11.3 Efeito na concentração de Zn e índice de pH com adição de matéria orgânica

A concentração de Zn não apresentou diferenças significativas nos tratamentos sem adição de sulfeto, média de 1493,194 mg kg⁻¹, com exceção aos 60 dias de incubação em ambiente aeróbio que sofreu uma redução. O pH não proporcionou diferenças estatísticas, mantendo-se em 5,22.

Entretanto, nos tratamentos com sulfeto, a concentração de Zn aumentou em 20 dias de incubação tanto em ambiente anaeróbio quanto em aeróbio. Mesmo com esse aumento de concentração devido à oxidação dos sulfetos, a concentração de Zn atingiu média de 501,167 mg kg⁻¹ em sua situação mais crítica (ambiente aeróbio no tempo 60), cerca de 3 vezes inferior ao tratamento sem sulfeto. Nesta mesma situação o pH reduziu cerca de 0,7 unidade de pH, de 6,83 passou a 6,18 (Figura 23).

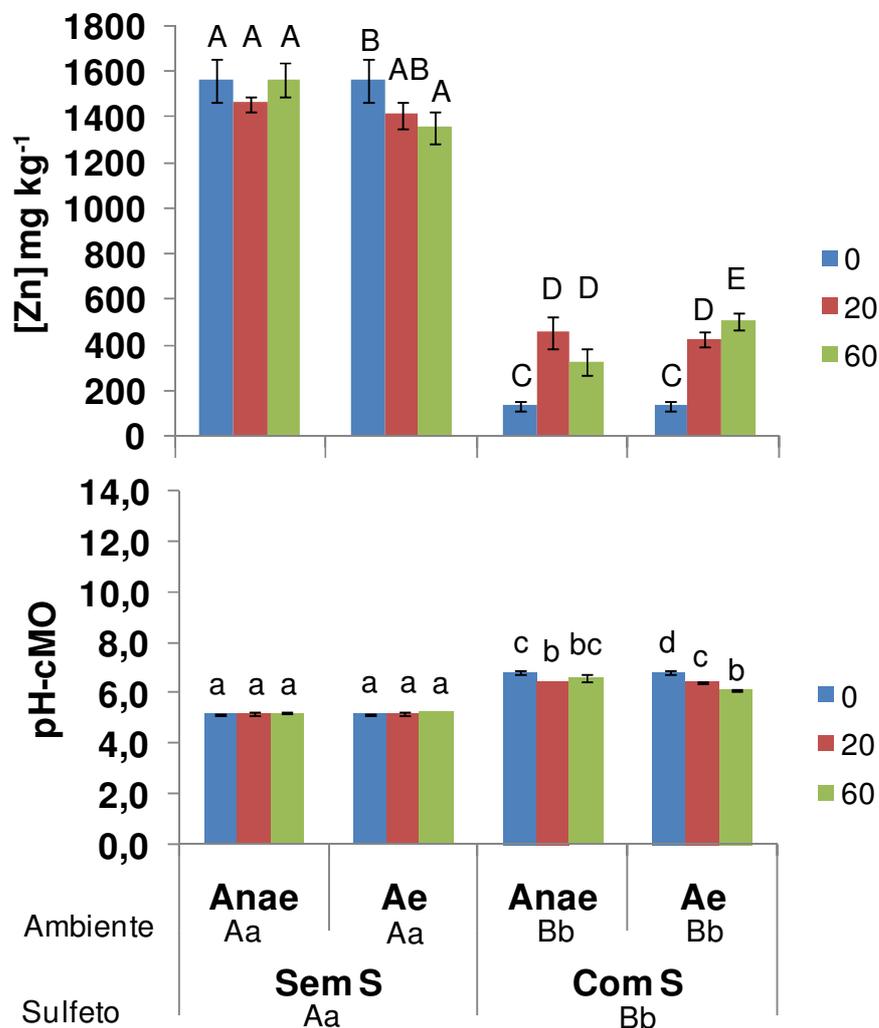


Figura 23 – Concentração de Zn e índice de pH (no extrato de solo contaminado com 2000 mg kg⁻¹ de Cd) em função de 0, 20 e 60 dias de incubação. S = sulfeto de amônio 60 mmol kg⁻¹; Anae = solo incubado em ambiente anaeróbio; Ae = solo incubado em ambiente aeróbio; cMO = solo com matéria orgânica. Letras maiúsculas (concentração de Zn) e minúsculas (pH) iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

4.3.11.4 Efeito na concentração de Zn e índice de pH sem adição de matéria orgânica

Nos solos sem adição de matéria orgânica e sem adição de sulfeto, a concentração de Zn e índice de pH não apresentaram diferenças estatísticas, apresentando em média 1569,306 mg kg⁻¹ e 4,99, respectivamente.

Entretanto, nos tratamentos com a presença de sulfeto, a concentração de Zn foi de 136,667 mg kg⁻¹ para 509,167 mg kg⁻¹, em situação mais crítica (ambiente aeróbio e tempo 60). Aumentou cerca de 3,7 vezes em relação ao tempo 0 de incubação, porém é inferior cerca de 3,1 vezes em relação ao tratamento sem sulfeto. O pH não apresentou diferenças estatísticas relevantes (Figura 24).

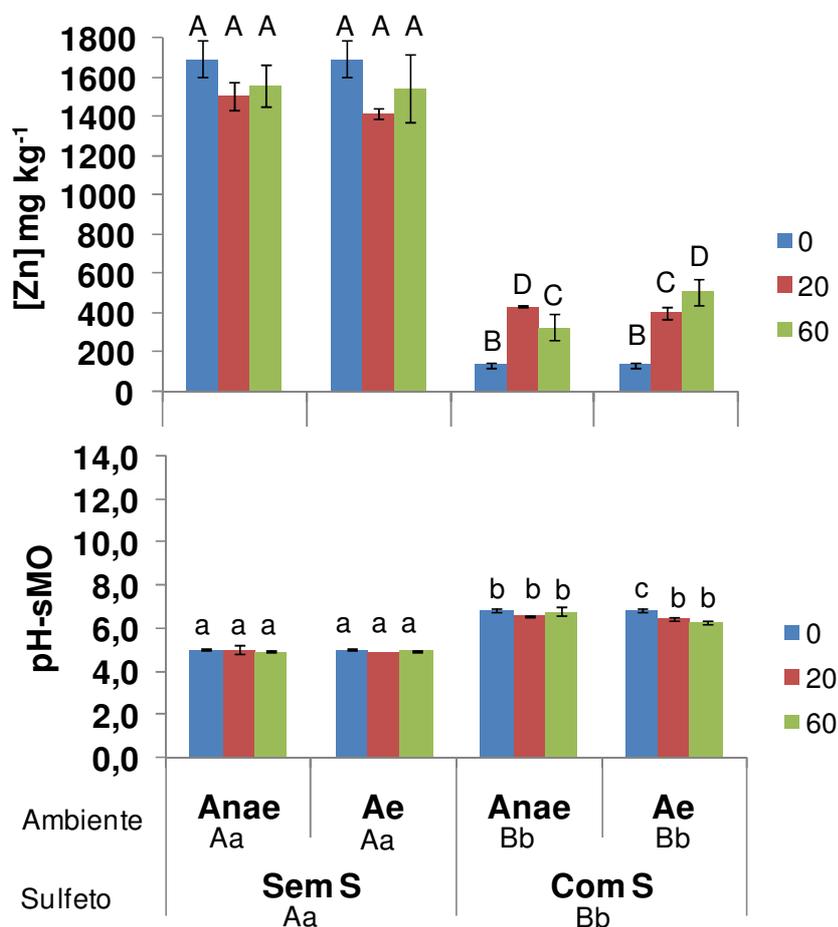


Figura 24 – Concentração de Zn e índice de pH (no extrato de solo contaminado com 2000 mg kg⁻¹ de Cd) em função de 0, 20 e 60 dias de incubação. S = sulfeto de amônio 60 mmol kg⁻¹; Anae = solo incubado em ambiente anaeróbio; Ae = solo incubado em ambiente aeróbio; sMO = solo sem matéria orgânica. Letras maiúsculas (concentração de Zn) e minúsculas (pH) iguais na linha não diferenciam estatisticamente (teste de Tukey ao nível de 5 % de significância)

Ambientes oxidantes elevam a concentração de Cd e Zn solúvel com o passar do tempo devido à oxidação do sulfeto pelo oxigênio atmosférico e acidificação do solo. Cabe ressaltar que mesmo em condições de oxidação, a concentração de Cd e Zn em tratamentos com sulfeto é significativamente menor em relação aos tratamentos sem a presença deste. O pH do solo reduz em função do ambiente oxidante e do tempo de incubação.

A oxidação dos sulfetos implica na liberação de metais dissolvidos e formação de ácidos. Em seu trabalho, Forsberg et al. (2008) estudaram durante 20 meses a lixiviação de metais pela oxidação de sulfetos em rejeitos de minas e concluíram que o pH do lixiviado reduziu gradualmente durante o período.

4.4 Conclusões

Os sulfetos metálicos incubados em solos com ambiente aeróbio oxidam de forma mais pronunciada do que os sulfetos metálicos mantidos em ambiente anaeróbio, no qual neste último, sulfetos de cádmio podem permanecer por sessenta dias sem serem oxidados. Sulfetos de zinco demonstram comportamento semelhante em relação à oxidação em ambiente anaeróbio e aeróbio.

A oxidação para ambos os sulfetos metálicos é observada em ambiente aeróbio quando se compara ao primeiro dia de incubação, porém podem permanecer entre vinte e sessenta dias em mínimas condições de oxidação.

A redução do pH causada pela adição de fertilizante solubiliza os metais e prejudica a imobilização. A adição de calcário contribui com a imobilização, porém eleva o pH acima das faixas consideradas adequadas à maioria das plantas.

A adição de matéria orgânica possui influência positiva. A combinação de matéria orgânica e sulfeto melhoram a eficiência de imobilização de cádmio no solo, reduzindo significativamente a concentração de Cd solúvel e mantendo o pH em uma faixa adequada ao desenvolvimento vegetal. Entretanto, para o Zn, a matéria orgânica não apresentou efeito significativo, prevalecendo somente o efeito do sulfeto.

Apesar da comprovação da oxidação dos sulfetos metálicos com o passar do tempo, em até 60 dias de incubação, a concentração de Cd e Zn disponíveis é significativamente inferior comparada aos tratamentos que não levam sulfeto.

Referências

- ALLEONI, L. R. F.; DE MELLO, J. W. V.; DA ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. D. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Parte II - Aplicações. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 2, cap. 12, p. 69-129.
- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 1. ed. London: Blackie Academic & Professional, 1993. 291 p.
- ALVAREZ-AYUSO, E.; GARCIA-SANCHEZ, A. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 305, n. 1-3, p. 1-12, 2003.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.gov.br/media/files/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 10 set. 2012.
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 147, n. 3, p. 862-870, 2007a.
- _____. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils I. Selectivity sequences. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 147, n. 3, p. 852-861, 2007b.
- CROMMENTUIJN, T.; DOORNEKAMP, A.; VANGESTEL, C. A. M. Bioavailability and ecological effects of cadmium on *Folsomia candida* (Willem) in an artificial soil substrate as influenced by pH and organic matter. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 5, n. 3, p. 261-271, 1997.
- FAGERIA, N. K.; ARAÚJO, A. P.; STONE, L. F. Mudanças químicas na rizosfera. In: MELO, V. D. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Parte II - Aplicações. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 2, cap. 14, p. 161-186.
- FORSBERG, L. S. et al. Leaching of metals from oxidising sulphide mine tailings with and without sewage sludge application. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 194, n. 1-4, p. 331-341, 2008.
- HESKETH, A. H.; BROADHURST, J. L.; HARRISON, S. T. L. Mitigating the generation of acid mine drainage from copper sulfide tailings impoundments in perpetuity: A case study for an integrated management strategy. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 23, n. 3, p. 225-229, 2010.
- HOUBA, V. J. G. et al. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, n. 9-10, p. 1299-1396, 2000.

JIANG, H. et al. Effects of pH and low molecular weight organic acids on competitive adsorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 184, n. 10, p. 6325-6335, 2012.

OBRADOR, A. et al. Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil-sludge mixtures: effect of soil type and contact time. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 206, n. 2-3, p. 117-126, 1997.

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT**: user's guide, version 9.2. Cary, NC, 2008.

SILVA, F. C. D. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

5 AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE CÁDMIO E ZINCO E TOXIDAZ EM PLANTAS DE FEIJÃO

Resumo

A fitoextração é uma técnica promissora para remediação de metais pesados em solos contaminados. O baixo custo e a eficiência de remoção são as principais vantagens da técnica. Entretanto, reduzir limitações como tempo de tratamento e a adaptação da planta às condições do solo e aos contaminantes são de interesse da comunidade científica e sociedade. Neste estudo foi cultivado *Phaseolus vulgaris* L. (feijão) em Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico contaminado com 20 mg kg⁻¹ de Cd e 450 mg kg⁻¹ de Zn incubados por 20 dias. Foi avaliada a disponibilidade de macro e micronutrientes, assim como Cd e Zn e sua toxidez no feijoeiro, utilizando 30 mmol kg⁻¹ de (NH₄)₂S juntamente com adição de matéria orgânica para obter maior eficiência na imobilização dos metais. Os vasos contendo os solos contaminados ou não, na presença ou ausência de sulfeto, foram distribuídos segundo um delineamento experimental em blocos ao acaso com esquema fatorial 2 x 2 e 4 blocos, totalizando 16 parcelas para cada metal avaliado. Os resultados das concentrações de Cd, Zn, macro e micronutrientes nas plantas de feijão (mg kg⁻¹) foram analisados pelo programa SAS utilizando a análise da variância (ANOVA) e o teste de Tukey ao nível de 5 % de significância. Concluímos que os metais Cd e Zn afetam a produção de massa seca, mas não alterou o desenvolvimento e coloração das folhas em 28 dias de ciclo. O sulfeto é eficiente na diminuição dos teores de Cd e Zn disponíveis, entretanto afeta a produção de massa seca e o desenvolvimento das folhas e raízes, indicando fitotoxicidade para o feijoeiro. Sulfeto de amônio pode ser utilizado na imobilização temporária de Cd e Zn em solos contaminados, contudo é necessário maiores estudos na interação de planta-sulfeto e na seleção de uma planta hiperacumuladora de Cd e Zn.

Palavras-chave: Fitorremediação. Fitoextração. Toxidez. *Phaseolus vulgaris* L. Feijoeiro. Imobilização. Cádmio. Zinco. Contaminação do solo.

Abstract

Phytoextraction is a promising technique for heavy metals remediation in contaminated soils. The low cost and removal efficiency are the main advantages of this technique. However, to reduce the treatment time and improve the adaptation of plant to contaminated soil are the interest of scientific community and society. *Phaseolus vulgaris* L. (bean) was cultivated in contaminated red-yellow dystrophic Argisil with 20 mg kg⁻¹ Cd e 450 mg kg⁻¹ Zn. We evaluated the macro and micronutrients availability, as well as Cd and Zn toxicity, using 30 mmol kg⁻¹ (NH₄)₂S and addition of organic matter. Pots containing contaminated soil or not, in the presence or absence of sulfide, were distributed in a randomized block design according to a factorial 2 x 2 and 4 blocks, totaling 16 pots. The results of Cd, Zn, macro e micronutrients concentrations in bean plants (mg kg⁻¹) were analyzed by SAS program, using analysis of variance and Tukey's test to compare means of treatments at a significance level of 5 %. We conclude that the Cd and Zn affect dry matter production, but didn't modify the development and color of leaves on 28 day cycles. Sulfide is effective in decreasing the Cd and Zn available concentrations, however it affects dry matter production and development of leaves and roots, indicating phytotoxicity for bean. Ammonium sulfide can be used for Cd and Zn temporary immobilization in contaminated soils, however further studies are needed on the sulfide and plant interaction and the selection of a hyperaccumulator plant of Cd and Zn.

Key-words: Phytoremediation. Phytoextraction. Toxicity. *Phaseolus vulgaris* L. Bean. Immobilization. Cadmium. Zinc. Soil contamination.

5.1 Introdução

O crescimento e desenvolvimento da planta depende de macronutrientes (N, P, K, S, Ca, Mg) como também de micronutrientes (Fe, Zn, Mn, Ni, Cu, Mo) que são elementos essenciais. Porém, em altas concentrações os elementos podem apresentar caráter tóxico. Os elementos que não são essenciais, como o Cd, também podem ser extraídos pelas plantas e então, serem transportados na cadeia alimentar (SETH et al., 2012).

O cádmio, elemento não essencial, afeta o crescimento e desenvolvimento das plantas. A fitotoxicidade por cádmio é visível, apresentando sintomas como clorose, enrolamento das folhas e tamanho reduzido em plantas (BENAVIDES; SUSANA; TOMARO, 2005). Para o zinco, elemento essencial, os sintomas de deficiência e toxidez são idênticos: redução do tamanho, clorose e ferrugem nas bordas de folhas velhas (KAMOGAWA et al., 1997).

A fitoextração é uma técnica de fitorremediação que utiliza plantas para a remoção de elementos contaminantes do solo e os concentra nas partes que podem ser colhidas. A planta fitoextratora deve ser tolerante ao elemento contaminante, acumulá-lo em partes aéreas, possuir como característica o crescimento rápido e ser de fácil colheita. Após extração, a planta deve ser tratada, por exemplo, utilizando compostagem, compactação, tratamentos térmicos, que possam eliminar os contaminantes perigosos ou recuperar os elementos de valor econômico (VANGRONSVELD et al., 2009).

As principais vantagens desta técnica são o baixo custo, possível valorização econômica da planta empregada com reciclagem do elemento fornecido pelas cinzas das plantas hiperacumuladoras, reduzido impacto ambiental, valorização estética, pode ser utilizada em áreas extensas e reduzir a dispersão por poeira e percolação. No campo da fitorremediação de solos contaminados com metais pesados, a fitoextração tem sido a técnica mais estudada, por apresentar eficiência de remoção (LIMA, 2002; VANGRONSVELD et al., 2009).

Entretanto algumas limitações são abordadas como uso em solos de baixa a média contaminação para que a planta possa se desenvolver e aplicação em solos de superfície, ou seja, em profundo enraizamento, média inferior a 50 cm (VANGRONSVELD et al., 2009).

O maior tempo de tratamento comparado as técnicas físico-químicas tradicionais; a adaptação das plantas às condições ambientais do solo e a falta de capacidade na descontaminação total são apresentadas como desvantagem, embora, se o objetivo for apenas eliminar os contaminantes da fração prontamente disponível, o tempo para remediação será conseqüentemente reduzido. As plantas também podem liberar compostos orgânicos (e.g. ácido oxálico, tartárico, etc.) que podem aumentar a mobilidade dos metais (LIMA, 2002). A fitoextração é uma tecnologia ainda em desenvolvimento, empresas e universidade estão desenvolvendo pesquisas procurando reduzir as limitações da técnica.

Neste foco, este estudo propôs a formação de sulfetos metálicos com baixa solubilidade diretamente no solo, proporcionando a redução da toxidez dos metais para a planta teste (feijoeiro) e sua mobilidade no solo, permitindo que a técnica de fitorremediação possa ser aplicada.

5.2 Material e Métodos

5.2.1 Instalação do experimento

O solo utilizado neste experimento foi o mesmo do Capítulo 3, descrito no item 3.2.1, página 34.

Uma massa de 1500 g de solo seco e peneirado foi transferida para sacos plásticos e adicionados os 20 mg kg⁻¹ de Cd e 450 mg kg⁻¹ de Zn, concentrações indicadas como intervenção industrial e agrícola, respectivamente, pela CETESB (2005).

No capítulo anterior concluiu-se que a combinação de matéria orgânica e sulfeto melhoram a eficiência de imobilização de cádmio no solo e mantêm o pH em uma faixa adequada ao desenvolvimento vegetal. Para o Zn, apesar de não ter apresentado efeito significativo, a presença da matéria orgânica não influenciou negativamente. Neste sentido, foi adicionado aos solos 5 g de composto orgânico. Nos tratamentos que levavam sulfeto, foram adicionados 30 mmol kg⁻¹ de (NH₄)₂S em solos contaminados com Cd e Zn. Os solos foram homogeneizados e incubados durante 20 dias mantendo-se contato com o oxigênio atmosférico (aeróbio) e

repondo a umidade perdida em 100 % da capacidade de campo, determinada em 7,17 % (m/m). Para avaliar os efeitos da toxidez dos metais à planta, foi realizado ensaio com Cd e Zn sem a presença do sulfeto.

Após 20 dias de incubação, os solos foram transferidos para vasos de 2 L revestidos com manta para drenagem e, em seguida, foi plantada sementes de *Phaseolus vulgaris* L. (feijão) tratadas com agrotóxico Cropstar (600 mL/100 kg) e fungicida Vitavax (300 mL/100kg). As plantas foram mantidas em casa de vegetação e no decorrer do ciclo foram regadas diariamente.

Ao fim do ciclo de vida do feijoeiro foram analisados na parte aérea o teor de Cd, Zn, macro e micronutrientes. Avaliações visuais também foram realizadas durante o crescimento da planta para avaliar os sintomas de toxidez causados pelos tratamentos. A sequência de análise e os ensaios realizados podem ser visualizados no fluxograma da Figura 25. O delineamento experimental é em blocos ao acaso com esquema fatorial 2 x 2 e 4 blocos, totalizando 16 parcelas para cada metal avaliado. Foi feito o rodízio dos blocos para que cada um deles obtivesse condições de luminosidade, sombra e ventilação.

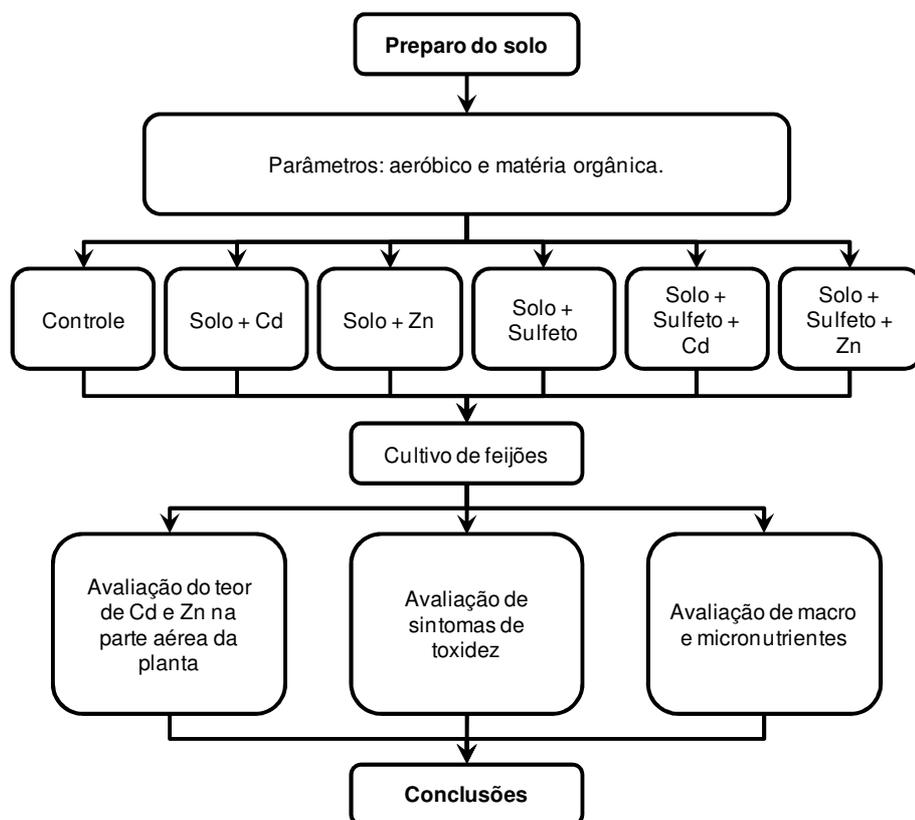


Figura 25 – Ensaio experimental para avaliar a disponibilidade dos metais e consequente toxidez para plantas de feijão

As plantas de feijões foram colhidas com 28 dias de ciclo. Foram cortadas as partes aéreas e pesadas. Em seguida, foram lavadas com água ultrapura e secas em estufa (60 °C) por 24 horas. Após secagem, as plantas foram novamente pesadas, moídas e digeridas em forno de micro-ondas, modelo Ethos One (Milestone). Para a digestão foi utilizado 0,2500 g de planta, 6 mL de HNO₃ 20 % (v/v), purificado por sistema de subebulição, e 2 mL de H₂O₂ 30 % (m/v). As amostras foram aquecidas no forno de micro-ondas com frascos fechados. Foi utilizado programa de aquecimento com rampa de 20 minutos para atingir a temperatura de 200 °C, mantida por mais 20 minutos em patamar. Nos extratos foram quantificados as concentrações de K, P, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Ca, Mg, Mo e Al por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado, com visão radial e axial do plasma (ICPOES) modelo iCAP 6300 (Termo Scientific).

5.2.2 Análise estatística

Os resultados das concentrações de Cd, Zn, macro e micronutrientes nas plantas de feijão (mg kg⁻¹) foram analisados pelo programa SAS (2008), utilizando a análise da variância (ANOVA) e o teste de Tukey para comparação das médias dos tratamentos ao nível de 5 % de significância.

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Sintomas de toxicidade na planta de feijão

5.3.1.1 Presença do metal

As plantas cultivadas em solos contaminados com 20 mg kg⁻¹ de Cd e 450 mg kg⁻¹ de Zn, em comparação ao controle, apresentaram menor desenvolvimento (Figuras 26a e 26b), respectivamente. Entretanto, houve desenvolvimento normal de folhas trifolioladas e de suas raízes.

Nos tratamentos com cádmio, além do desenvolvimento inferior foi observado folhas com bordas arredondadas, Figura 28b. Até o momento do corte, não houve diferença na coloração das folhas.

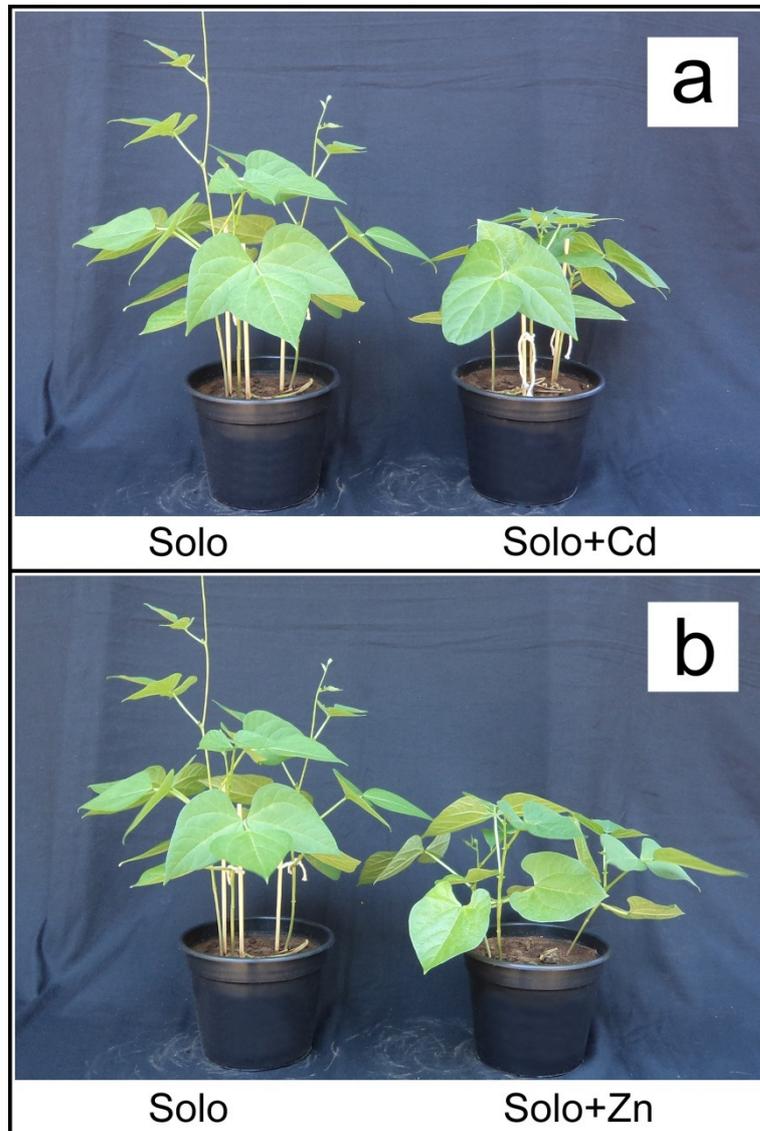


Figura 26 – Efeito da presença de a) 20 mg kg^{-1} de Cd e b) 450 mg kg^{-1} de Zn, no desenvolvimento da planta de feijão cultivada em solo contaminado sem adição de sulfeto

5.3.1.2 Presença do sulfeto

Em todos os tratamentos empregados, incluindo o controle (solo sem metal na presença de sulfeto), a solução de sulfeto de amônio nos solos contaminados fez com que as plantas de feijão apresentassem atraso no crescimento, desenvolvimento inferior e menor produção de massa seca (Figuras 27a, 28a e 29a). Houve emissão de apenas folhas primárias unifolioladas, menores, enrugadas e com coloração escura (Figuras 27c, 28c e 29c).

Além de sintomas de crescimento, desenvolvimento e sintomas foliares, apareceram diferenças em suas raízes (Figura 30), não havendo desenvolvimento. Segundo Smolders e Roelofs (1996), em sedimentos com baixo teor de ferro livre, os níveis de sulfeto são elevados. A toxicidade de sulfeto afeta as raízes de plantas aquáticas e semiaquáticas e pode ocasionar um decréscimo na sua vitalidade.

Com todos esses sintomas nas plantas de feijões, cultivadas em solos com adição de sulfeto, fica evidente o efeito fitotóxico.

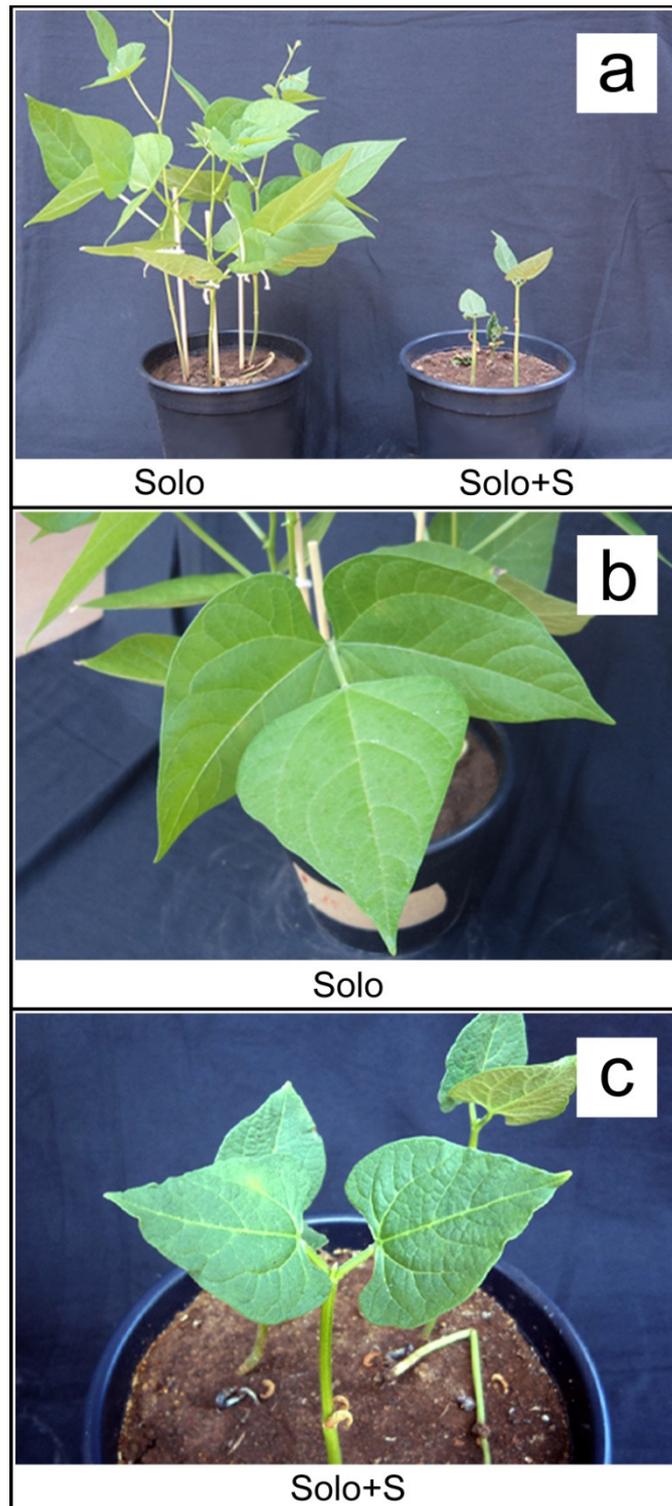


Figura 27 – a) efeito da presença de 30 mmol kg⁻¹ de sulfeto em solo não contaminado, no desenvolvimento da planta de feijão; b) desenvolvimento da folha na ausência de sulfeto no solo; c) desenvolvimento da folha na presença de sulfeto no solo

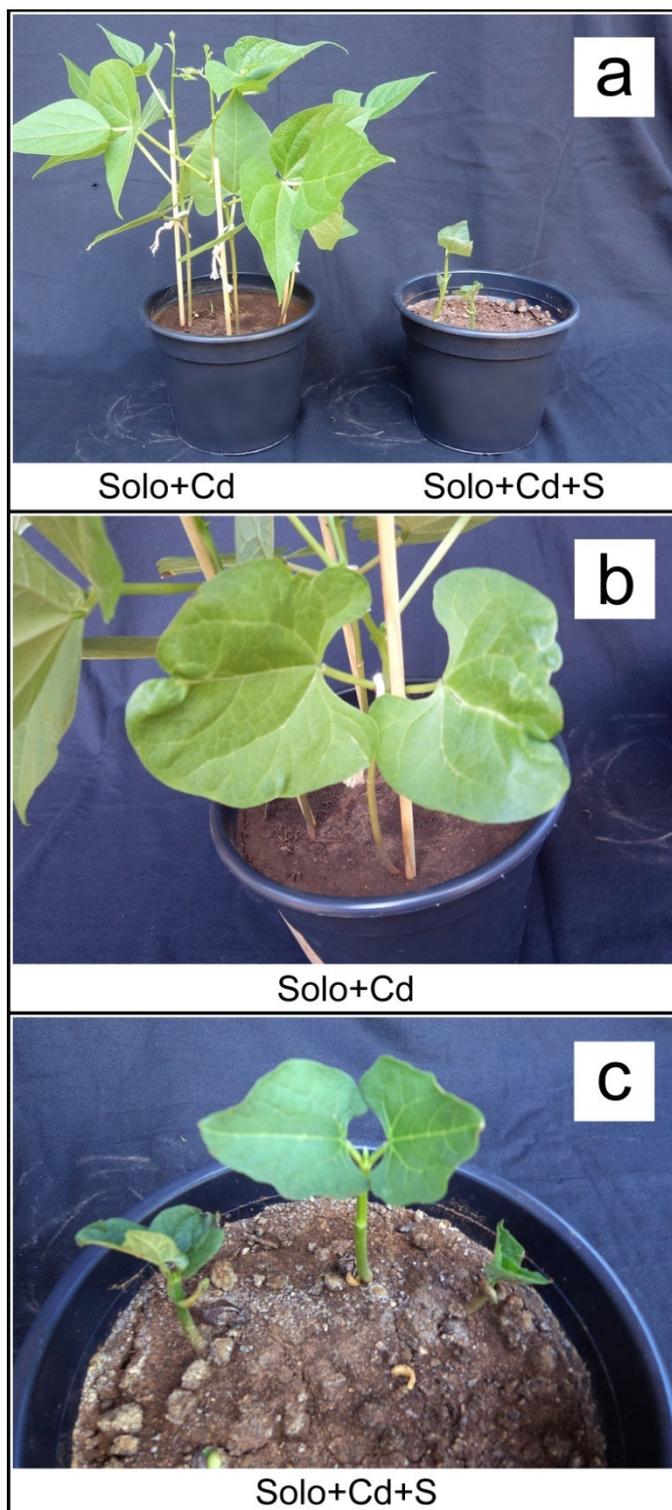


Figura 28 – a) efeito da presença de 30 mmol kg^{-1} de sulfeto em solo com 20 mg kg^{-1} de Cd, no desenvolvimento da planta de feijão; b) desenvolvimento da folha na ausência de sulfeto e presença de Cd no solo; c) desenvolvimento da folha na presença de sulfeto e Cd no solo

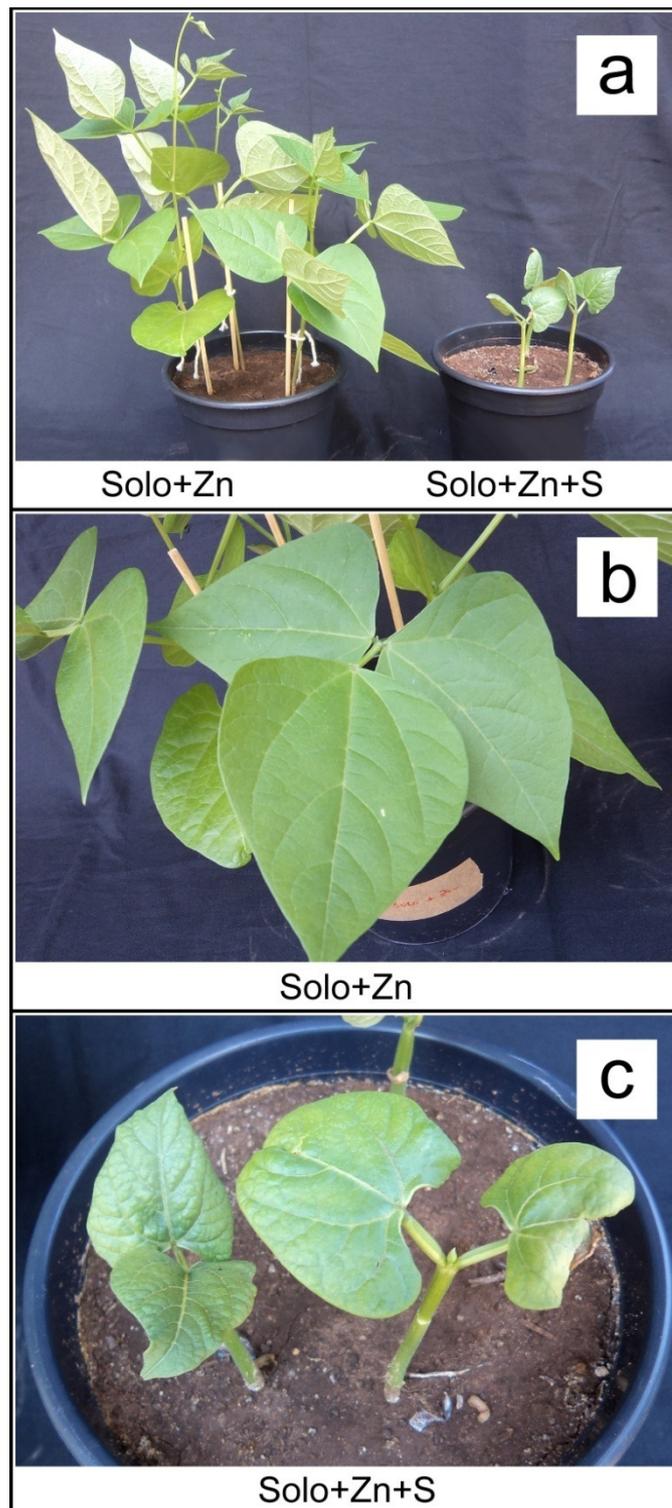


Figura 29 – a) efeito da presença de 30 mmol kg^{-1} de sulfeto em solo com 450 mg kg^{-1} de Zn, no desenvolvimento da planta de feijão; b) desenvolvimento da folha na ausência de sulfeto e presença de Zn no solo; c) desenvolvimento da folha na presença de sulfeto e Zn no solo



Figura 30 – Efeito da presença e ausência de 30 mmol kg^{-1} de sulfeto, presença e ausência de 20 mg kg^{-1} de Cd e 450 mg kg^{-1} de Zn em solos, no desenvolvimento das raízes das plantas de feijão

5.3.2 Teor de macro e micronutrientes disponível na planta de feijão cultivada em solo contaminado com cádmio

5.3.2.1 Ausência de sulfeto em solo contaminado com cádmio

Os teores de P, Ca, Mg, Al, Fe e Mn não apresentaram diferenças significativas com a adição de 20 mg kg^{-1} de Cd no solo (Figura 31).

Os metais K e Cu sofreram aumento de concentração na planta quando adicionado Cd. Entretanto, Mo e Zn tiveram seus teores disponíveis diminuídos (Figura 31).

O teor de Cd na planta de feijão aumentou cerca de 97 % quando cultivada em solo com adição do metal, média de $1,801 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 32).

5.3.2.2 Presença de sulfeto em solo contaminado com cádmio

As plantas de feijão cultivadas em solos contaminados com cádmio na presença de sulfeto obtiveram seus teores de Fe, Cu e Mn sem diferenças estatísticas.

O sulfeto aumentou o teor de P, Al e Zn disponível na planta e diminuiu os teores de Ca, K, Mg e Mo.

O destaque é dado para concentrações de Cd. De $1,801 \text{ mg kg}^{-1}$ presente na planta cultivada em solo contaminado pelo metal, o sulfeto contribuiu com cerca de 4 vezes para diminuição do teor do metal, média de $0,448 \text{ mg kg}^{-1}$.

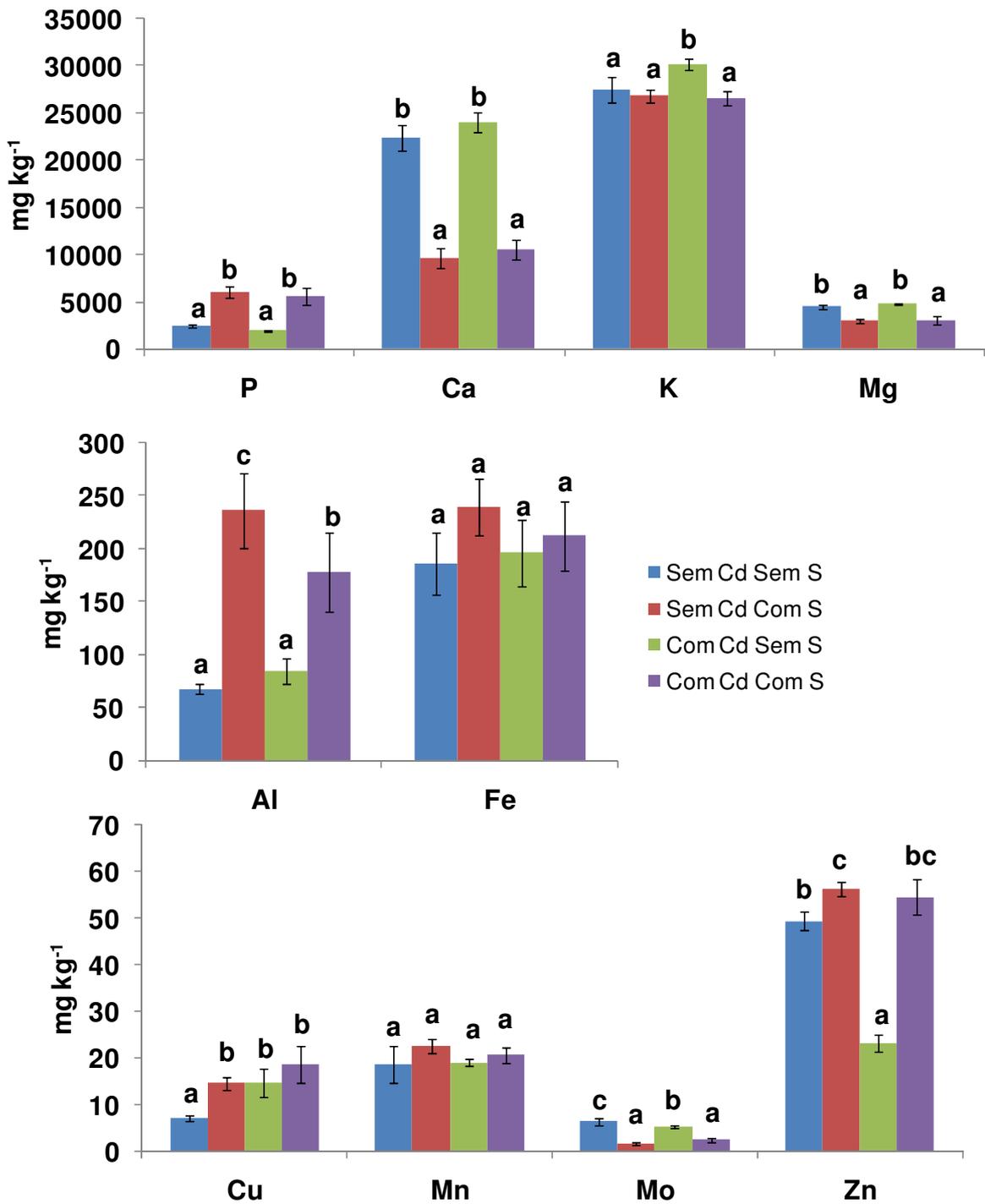


Figura 31 – Concentrações de macro e micronutrientes (mg kg⁻¹) avaliados na planta de feijão cultivada em solos contaminados com 20 mg kg⁻¹ de Cd

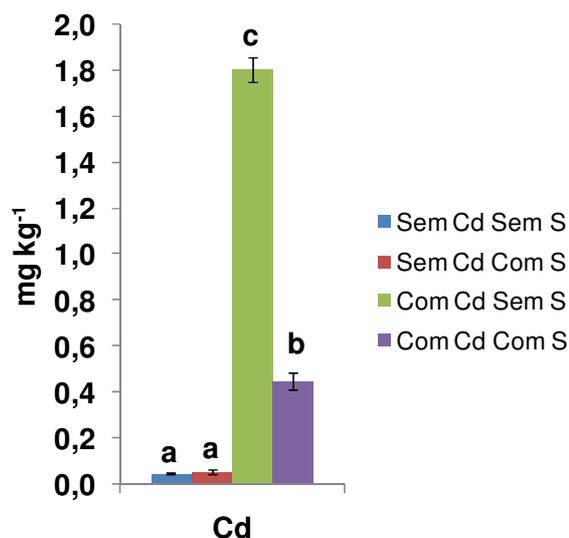


Figura 32 – Concentração de Cd (mg kg^{-1}) na planta de feijão

5.3.3 Teor de macro e micronutrientes disponível na planta de feijão cultivada em solo contaminado com Zn

5.3.3.1 Ausência de sulfeto em solo contaminado com zinco

Somente o teor de Mo disponível na planta diminuiu com a adição de 450 mg kg^{-1} de Zn ao solo. Os metais, Ca, Mg, Fe, Cd e Mn tiveram seus teores aumentados e P, K, Al e Cu, não demonstraram diferenças significativas (Figura 33).

Em relação ao zinco, a planta de feijão apresentou média de $241,130 \text{ mg kg}^{-1}$, cerca de 5 vezes mais comparado à planta cultivada em solo não contaminado, $49,455 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 34).

5.3.3.2 Presença de sulfeto em solo contaminado com zinco

A adição de sulfeto ao solo foi capaz de diminuir os teores dos metais Ca, Mg, Fe, Cd, Mn, Mo na planta de feijão. Fósforo, Al e Cu tiveram seus teores aumentados com a adição de sulfeto. Diferenças estatísticas não foram encontradas para o K (Figura 33).

Analisando o teor de zinco disponível, o sulfeto adicionado ao solo contaminado reduziu cerca de 3 % de zinco na planta, apresentado em média teor de 81,028 mg kg⁻¹ (Figura 34).

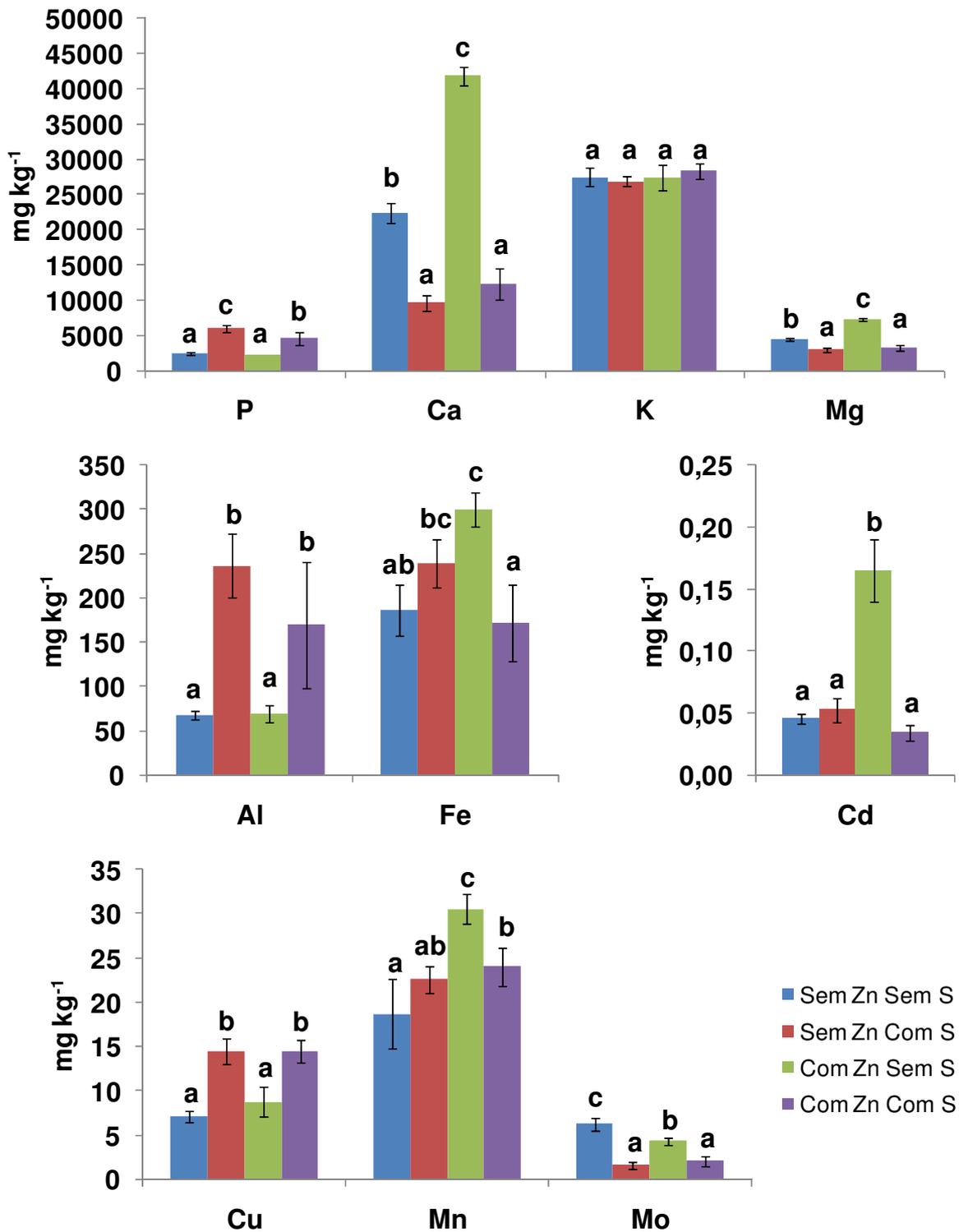


Figura 33 – Concentrações de macro e micronutrientes (mg kg⁻¹) avaliados na planta de feijão cultivada em solos contaminados com 450 mg kg⁻¹ de Zn

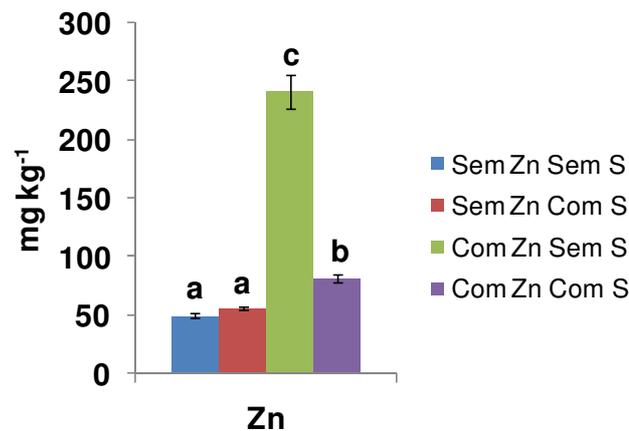


Figura 34 – Concentração de Zn (mg kg^{-1}) na planta de feijão

Analisando os teores de macro e micronutrientes disponíveis ao feijão após a adição de sulfeto em solo contaminado, observou-se que possivelmente houve a formação de sulfetos de Ca, K, Mg e Mo no solo contendo cádmio e sulfeto e, formação de sulfetos de Ca, Mg, Fe, Cd, Mn, Mo no solo contendo zinco e sulfeto. Era esperado que o sulfeto pudesse tornar indisponível alguns macro e micronutrientes essenciais às plantas, pois a precipitação com sulfetos ocorre com uma grande variedade de metais (BHAGAT et al., 2004).

A alteração no desenvolvimento da planta, em presença de metal também foi demonstrada por Shute e Macfie (2006). Em seu trabalho, constataram a redução da altura das plantas de soja (*Glycine max* (L.) Merr.) e de seu peso seco em relação ao controle com o fornecimento de cádmio e zinco pela adição ao solo. A redução da produção de massa seca e a presença de clorose nas folhas de feijoeiro também foram observadas por Kamogawa et al. (1997) quando se adicionou zinco ao solo. Concluíram que os sintomas de toxidez à planta foram observados com doses de aproximadamente $6,0 \text{ mmol kg}^{-1}$ de Zn e que, as plantas de feijão apresentaram toxicidade para concentração de $14,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn disponível.

5.4 Conclusões

Em 28 dias de ciclo da planta, o Cd e Zn afetam a produção de massa seca, entretanto não danifica o desenvolvimento de trifólios nem a coloração das folhas. A presença de Cd faz com que as plantas apresentem folhas com bordas arredondadas.

A solução de sulfeto de amônio, quando aplicada ao solo, é eficiente para diminuir os teores de Cd e Zn disponíveis à planta de feijão. Contudo, contribui para a diminuição da produção de massa seca, emissão de apenas folhas unifolioladas e afeta o desenvolvimento de suas raízes, o que indica fitotoxicidade para o feijoeiro.

A adição de sulfeto pode ser utilizada para imobilização temporária de Cd e Zn em solos contaminados, entretanto é necessário estudos para selecionar uma planta fitorremediadora que suporte a toxicidade causada pelo sulfeto. Esta se justifica, uma vez que as concentrações na parte aérea da planta foram significativamente reduzidas comprovando a hipótese inicial.

Referências

BENAVIDES, M. P.; SUSANA, M. G.; TOMARO, M. L. Cadmium toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Londrina, v. 17, n. 1, p. 21-34, 2005.

BHAGAT, M. et al. Precipitation of mixed metal residues from wastewater utilising biogenic sulphide. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 17, n. 7-8, p. 925-932, 2004.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.gov.br/media/files/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 10 set. 2012.

KAMOGAWA, M. Y. et al. Avaliação da absorção do zinco por feijoeiro e sua toxidez em latossolo roxo distrófico. **Sanare**, Curitiba, v. 8, n. 8, p. 56-65, 1997.

LIMA, M. A. V. A. Fitorremediação. Série Fichas Temáticas 5 'Material Didático Multimédia de Genética e Biotecnologia Vegetal'. 2002. Disponível em: <<http://www.institutovirtual.pt/edu-agri-biotec/>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT**: user's guide, version 9.2. Cary, NC, 2008.

SETH, C. S. et al. Phytoextraction of toxic metals: a central role for glutathione. **Plant Cell and Environment**, Nottingham, v. 35, n. 2, p. 334-346, 2012.

SHUTE, T.; MACFIE, S. M. Cadmium and zinc accumulation in soybean: A threat to food safety? **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 371, n. 1-3, p. 63-73, 2006.

SMOLDERS, A. J. P.; ROELOFS, J. G. M. The roles of internal iron hydroxide precipitation, sulphide toxicity and oxidizing ability in the survival of *Stratiotes aloides* roots at different iron concentrations in sediment pore water. **New Phytologist**, London, v. 133, n. 2, p. 253-260, 1996.

VANGRONSVELD, J. et al. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 16, n. 7, p. 765-794, 2009.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Os resíduos industriais e urbanos dispostos inadequadamente são apontados como os principais contribuintes para a presença de metais contaminantes em solos. Neste sentido, são de interesse da comunidade científica e da sociedade maiores estudos no desenvolvimento de procedimentos capazes de remediar os solos contaminados com metais, buscando reduzir sua disponibilidade e, conseqüentemente, sua toxidez para torná-lo útil a um determinado uso.

A solução de sulfeto de amônio é eficiente na redução da disponibilidade de cádmio e zinco em Argissolos Vermelho-Amarelos distróficos, com textura arenosa/média. Solos expostos ao oxigênio atmosférico favorecem a oxidação dos sulfetos metálicos de forma mais pronunciada do que aqueles mantidos em ambiente anaeróbio.

A acidificação do solo reduz a imobilização de Cd e Zn, solubilizando parcialmente o sulfeto metálico e catalisando a oxidação pelo oxigênio atmosférico. A alcalinização do solo, apesar de contribuir com a imobilização precipitando mais eficientemente os metais, eleva o pH do solo acima das faixas consideradas adequadas ao desenvolvimento vegetal.

A adição de matéria orgânica é positiva para a precipitação. Em conjunto com o sulfeto, melhora a eficiência de imobilização de cádmio no solo, reduz significativamente a concentração de Cd solúvel e mantém o pH em faixa adequada às plantas. Para o Zn, o maior efeito é adquirido pela adição somente de sulfeto.

A eficiência de imobilização de Cd e Zn com o uso da solução de sulfeto de amônio foi plenamente confirmada, entretanto a estratégia combinada de fitoextração necessita de estudos adicionais, selecionando espécies tolerantes ao sulfeto e de preferência hiperacumuladoras. Pesquisas futuras devem ser realizadas visando à aplicação de sulfeto diretamente no solo e buscando o entendimento de seu comportamento, estabilidade, viabilidade agrônômica e segurança ambiental e operacional.