

Extração e fitodisponibilidade de zinco e chumbo em latossolo tratado com resíduos de siderurgia

Robervone S. de M. P. do Nascimento¹, Alba L. A. Skorupa¹, Leônidas P. Passos² & João J. Marques¹

¹ Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciência do Solo, Campus Universitário, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil. E-mails: robervone@hotmail.com; albaskorupa@hotmail.com; jmarques@dcs.ufla.br

² Embrapa Gado de Leite, Rua Eugênio do Nascimento, 610, Dom Bosco, CEP 36038-330, Juiz de Fora-MG, Brasil. E-mail: leonidas.passos@embrapa.br

RESUMO

Zinco (Zn) e chumbo (Pb) têm importância ambiental por derivarem de poluição e se bioacumularem na cadeia alimentar, com risco à saúde humana. A siderurgia produz resíduos que podem conter Zn e Pb, cujo efeito no ambiente ainda é pouco conhecido no Brasil. Neste trabalho buscou-se selecionar extratores químicos (água, Mehlich-1, ácido dietileno-triamino-pentacético - DPTA, ácido cítrico e ácido nítrico - USEPA 3051A) para estimar a disponibilidade de Zn e Pb para capim-elefante e feijoeiro. Utilizou-se um Latossolo Vermelho-Amarelo tratado com resíduos siderúrgicos (carepa de aciaria, lama de filtro-prensa e lama de fosfato) em cinco doses (0, 1, 2, 4 e 8 t ha⁻¹). Houve maior solubilidade de Zn em água indicando potencial de contaminação do sistema solo-água-plantas, em comparação ao Pb. Os coeficientes de correlação entre teores de Zn na planta e no solo foram, para todos os extratores, superiores aos obtidos para o Pb. Os coeficientes de correlação de Pearson entre teores de Zn e Pb nos solos e nas culturas em diferentes épocas variaram de acordo com o extrator e o DPTA mostrou-se mais adequado na maioria dos casos, para os dois elementos.

Palavras-chave: extratores químicos, metais pesados, *Pennisetum purpureum*, *Phaseolus vulgaris*, resíduo industrial

Extraction and plant availability of zinc and lead in a latosol amended with steel industry residues

ABSTRACT

Zinc and lead are trace elements of major environmental concern, as they can originate from point and non-point pollution sources and bioaccumulate in food webs, with potential risk to human health. Steel industries produce large amounts of residues that may contain Zn and Pb, and the effect of disposing these materials in the environment is little studied in Brazil. This work aimed to select different chemical extractants (water, Mehlich-1, diethylene triamine pentacetic acid - DPTA, citric acid, and concentrated nitric acid) to estimate Zn and Pb availability to elephant grass and common beans. Three different residues (steel slag, filter-press mud and phosphate mud) in five doses (0, 1, 2, 4 and 8 Mg ha⁻¹) were added to a Latosol. Water-soluble Zn comprised a significant part of the total, suggesting its higher solubility and potential contamination of soil, water and plant, when compared to Pb. Pearson correlation coefficients between Zn in plant and soil, for all extractors, were generally higher than for Pb. The correlation coefficients of Zn and Pb levels in soils and plant tissues varied with time and extractor, and DPTA was the most adequate for both elements.

Key words: chemical extractors, heavy metals, *Pennisetum purpureum*, *Phaseolus vulgaris*, industrial residues

Introdução

A produção de aço no Brasil, no ano de 2012, foi de 27 milhões de toneladas (World Steel Association, 2013), o que significa considerável impacto ambiental pois se estima uma média de 435 kg de resíduos por tonelada de aço produzido (Cunha et al., 2006). O solo é tido como um dos meios mais promissores para a reciclagem desses resíduos, que podem melhorar as condições físicas do solo, fornecer nutrientes às plantas diminuindo a necessidade de fertilizantes (Garcia et al., 2012) e reduzindo os impactos ambientais gerados pelo acúmulo dos resíduos em pátios e aterros (Sobral et al., 2011). Dentre os riscos ambientais do uso de resíduos de siderurgia a presença de metais pesados se destaca em concentrações relativamente altas (Araújo & Nascimento, 2005), que se podem acumular no solo e nas plantas. Portanto, são convenientes análise de metais pesados e o estudo do uso seguro de resíduos de processos siderúrgicos na agricultura. Porém, a avaliação adequada da fitodisponibilidade de metais pesados em solos depende da escolha de um método de extração eficiente, que solubilize as formas biodisponíveis desses elementos visto que não há correlação consistente entre as concentrações totais e a biodisponibilidade desses elementos em solos (Amaral Sobrinho et al., 2009).

Segundo Abreu et al. (2002), entre os extratores mais utilizados no diagnóstico da disponibilidade de elementos no solo, estão o ácido dietileno-triamino-pentacético (DTPA-TEA, pH 7,3), Mehlich-1 e Mehlich-3, que buscam simular a extração por raízes de plantas. Outros métodos buscam simular a quelação por ácidos orgânicos comuns da rizosfera, sendo o ácido cítrico o mais estudado, embora a eficiência da extração varie com o elemento e a cultura. Abreu et al. (1995) verificaram que esses extratores foram ineficientes na avaliação da disponibilidade de Ni e Pb para o trigo e de Pb para o feijoeiro, em 31 amostras de solos do Estado de São Paulo. Por outro lado, Abreu et al. (1998) observaram que DTPA-TEA e Mehlich-3 foram igualmente eficientes na avaliação da fitodisponibilidade de Pb em área contaminada.

É provável que para as condições de acidez da maioria dos solos brasileiros os extratores convencionais sejam ainda pouco conclusivos na avaliação da fitodisponibilidade (Anjos & Mattiazzo, 2001). Ainda não existe um procedimento padronizado para avaliar a disponibilidade de diferentes metais pesados potencialmente tóxicos visto que o seu comportamento e a eficiência do extrator podem mudar quando resíduos orgânicos ou inorgânicos são aplicados ao solo (Abreu et al., 2001; Abbruzzini et al., 2014).

Este trabalho propôs selecionar métodos de extração para Zn e Pb, visando avaliar sua biodisponibilidade em Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico argiloso, tratado com

resíduos siderúrgicos e cultivado com capim-elefante e feijoeiro.

Material e Métodos

O experimento foi realizado em casa de vegetação utilizando-se a camada superficial (0-20 cm) de um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, coletado no Município de Juiz de Fora-MG. Este solo é caracterizado por pH em água de 5,9, CTC a pH 7 de 8,0 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$, saturação por bases a 62% e 9,0 g kg^{-1} de C orgânico, com teor de argila de 460 g kg^{-1} (Nascimento et al., 2010). Os teores disponíveis (Mehlich-1) e semitotais (USEPA, 2011) de Zn no solo são 5,0 mg dm^{-3} e 20,0 mg kg^{-1} e para Pb, 2,0 mg dm^{-3} e 14,0 mg kg^{-1} , respectivamente. O solo foi cultivado com capim-elefante durante mais de 10 anos, porém sem ter recebido adubação nos últimos cinco anos.

Os resíduos estudados foram carepa de aciaria (CA), lama de fosfato (LF) e lama de filtro-prensa (LFP) coletados numa indústria siderúrgica em Juiz de Fora-MG (Tabela 1).

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições, seguindo o esquema fatorial 3×6 , sendo três resíduos e cinco doses (0, 1, 2, 4 e 8 t ha^{-1}), as quais correspondem a 0; 2,5; 5; 10 e 20 g vaso^{-1} , mais um solo referência sem adubação. O solo foi secado ao ar e passado por peneira plástica com malha de 2 mm. Cada resíduo foi misturado ao solo, juntamente com a adubação inicial de P (200 mg kg^{-1}) e transferido para vasos de 5 L. A parte inferior desses vasos possuía um orifício conectado com mangueira plástica para permitir a drenagem e a coleta do lixiviado (Nascimento et al., 2010).

Nesses vasos foram realizados dois cultivos: o primeiro com capim-elefante (*Pennisetum purpureum*, Schum. cv. Napier) e o segundo com feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L. cv. Talismã). Procedeu-se ao plantio de mudas de capim-elefante com apenas um nó, sendo colocadas cinco mudas por vaso, descartando-se depois aquelas quatro que apresentaram menor crescimento. A adubação mineral foi realizada, em todos os tratamentos, com solução contendo K: 350; N: 300; Ca: 80; Mg: 30; S: 50; B: 0,5; Cu: 1,5; Zn: 5 e Mo: 0,1 mg kg^{-1} de solo e parcelamento somente para N e K. A primeira suplementação ocorreu 30 dias após o plantio de capim-elefante e após 15 dias foi realizado o segundo parcelamento com N e K. Aos 60 dias após o plantio, foi realizado o primeiro corte do capim, e 15 dias depois, foi promovido o terceiro parcelamento da adubação, sendo o quarto realizado 90 dias após o plantio. O segundo corte de capim-elefante foi realizado 120 dias após o plantio e em seguida ao corte, separaram-se as raízes do solo sendo este submetido à análise química e posterior correção com CaCO_3 para elevar a saturação por bases a 70%. Logo

Tabela 1. Caracterização química¹ dos resíduos siderúrgicos utilizados no estudo

Resíduos	pH	mg kg^{-1}							
		P	K	Ca	Mg	S	Zn	Ni	Pb
Carepa de aciaria	7,1	75	11	2,5	2,4	390	31	307	10
Lama de filtro-prensa	7,4	2.104	735	249,0	37,6	270,0	10.725	151	6.072
Lama de fosfato	2,4	18.649	25	21,0	1,2	2,4	52.498	214	19

⁽¹⁾ Digestão nítrica, segundo método USEPA 3051A (2011) e determinação por espectrofotometria de absorção atômica. pH determinado em H_2O (1:2,5). Adaptado de Nascimento et al. (2010).

após foi realizado o plantio do feijoeiro, semeando-se cinco sementes por vaso permanecendo, posteriormente, apenas duas. Cinco dias após o plantio, iniciou-se a suplementação nutricional com N, P, K, S, B, Cu, Zn, e Mg, usando solução nutritiva com 200; 150; 160; 40; 0,25; 0,75; 2,5 e 20 mg kg⁻¹, respectivamente. A adição de N, K e S foi parcelada em quatro vezes, de oito em oito dias após a primeira adubação.

O solo dos vasos foi amostrado para análise em quatro momentos: antes da montagem do ensaio, após o primeiro e após o segundo corte do capim-elefante (imediatamente antes do plantio do feijoeiro) e no término do cultivo do feijoeiro. Em cada uma dessas amostragens, alíquotas de solo foram secas ao ar, peneiradas em malha plástica de 2 mm e submetidas às extrações não-sequenciais descritas a seguir, em ordem crescente de poder extrator: **1)** água destilada (4 g de solo em 20 mL); **2)** Mehlich-1 (10 g de solo em 100 mL de H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹); **3)** Ácido dietileno-triamino-pentacético tamponado com trietanolamina (DTPA-TEA, 4 g de solo em 20 mL de 0,005 mol L⁻¹ a pH 7,3, Lindsay & Norvell, 1978); **4)** Ácido cítrico (3 g de solo em 30 mL de solução 2%, Embrapa, 1997) e **5)** USEPA 3051A (1 g de solo em 10 mL de HNO₃ concentrado a 175 °C, USEPA, 2011). Os procedimentos 1, 3 e 4 envolveram a agitação horizontal durante duas horas enquanto o procedimento 2 envolveu agitação durante apenas 5 minutos. Todos os extratos foram filtrados em papel Whatman 42 e a quantificação dos metais foi efetuada por espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar-acetileno, em equipamento Perkin Elmer Analyst 800 (Shelton, USA).

O limite de detecção do método (LD) para Zn e Pb foi calculado a partir da concentração em sete amostras de brancos aplicando-se a seguinte fórmula $LD = (x + t \times s) \times d$ (APHA, 1989), em que x é o teor médio dos sete brancos, t é o valor de Student a 0,01 de probabilidade e n-1 graus de liberdade, s é o desvio padrão dos sete brancos e d é a diluição empregada.

A matéria seca produzida em cada corte do capim-elefante (60 e 120 dias) e nos grãos, vagens e folhas do feijoeiro (195 dias) tal como nas raízes das duas culturas, foram coletadas. Devido à baixa produção de raízes do feijoeiro elas não foram analisadas. Procedeu-se à secagem do material vegetal (folhas, raízes, grãos e vagens) em estufa de circulação forçada de ar a 65 °C, até massa constante. Em seguida, o material foi moído e submetido à digestão nitroperclórica (Silva, 1999). Após a digestão a solução foi filtrada em papel Whatman 40 e o filtrado utilizado para determinação de Zn e Pb em espectrofotômetro de absorção atômica. Os teores de metais extraídos do solo + resíduos em cada uma das etapas foram correlacionados com os teores nos tecidos das plantas usando-se a correlação de Pearson pelo teste t, a 5% de significância, enquanto os teores em tecidos foram modelados em função das doses de resíduos por meio de regressão matemática. Tais análises estatísticas foram realizadas por meio do software SISVAR (Ferreira, 2000).

Resultados e Discussão

Zinco

Os limites de detecção calculados foram 1,2 e 1,1 mg kg⁻¹ para Zn e Pb, respectivamente. Os teores médios de Zn e Pb

no solo+resíduos, determinados pelos cinco extratores, são mostrados na Tabela 2. Observaram-se aumentos nos teores de Zn, com o tempo e doses aplicadas, que variaram de acordo com o resíduo avaliado. Solos tratados com CA tiveram aumento após 60 dias, mas este não se manteve aos 120 e 195 dias, enquanto os tratados com LFP não apresentaram aumento de Zn pelos extratores 1 a 4, no dia 0, mas mostraram incremento aos 60 dias, que se manteve constante até o fim do experimento. Por outro lado, os solos que receberam LF, resíduo mais rico em Zn, mostraram aumento com extratores 2 a 4, desde o início da avaliação. Os teores de Zn por HNO₃ nos solos tratados com LF aumentaram com o tempo nas doses mais altas sugerindo intemperização do material. Mantovani et al. (2004) também verificaram aumento linear nas quantidades de Zn, extraídas pelo DTPA-TEA com a adição de lixo urbano.

Apesar das diferenças entre os mecanismos de extração, os teores de Zn determinados pelos diferentes extratores não foram diferentes, com exceção do método 3051A, que apresenta forte digestão ácida. Oliveira et al. (1999) observaram, avaliando o teor de Zn disponível, por diferentes extratores, que o Mehlich-1 apresentou menor variabilidade, o que corrobora os resultados de Amaral Sobrinho et al. (2009). Mantovani et al. (2004) também observaram que em solos argilosos a solução Mehlich-1 apresentou maior capacidade de extração de Zn que o DTPA-TEA e o Mehlich-3. Já para Terra Preta de Índio (solos antrópicos), Moreira et al. (2009) reportaram maior extração de Zn para Mehlich-1 do que para Mehlich-3 e DTPA-TEA. Ainda para solos de Terra Preta de Índio no Pará, Silva et al. (2012) mostraram que a digestão perclórica+HF apresentou teores de Zn variando entre 107 mg kg⁻¹ a 3 cm de profundidade e 68 mg kg⁻¹ a 80 cm de profundidade, enquanto os teores por Mehlich-1 variaram entre 8 e 0, nas mesmas profundidades. Constatou-se uma variação maior do Mehlich-1 do que para o a digestão perclórica+HF, sugerindo que o Mehlich-1 é um extrator que produz resultados mais variáveis em profundidade do que a digestão ácida.

Segundo a Tabela 2, o teor de Zn na dose controle de resíduo aumentou em relação à amostra referência, refletindo não só a adubação com Zn mas também o uso de N-amoniacoal que gerou acidez aumentando a disponibilidade de Zn. Nas demais épocas houve uma similaridade da quantidade extraída de Zn, por todos os extratores. É importante notar que a adição dos três resíduos, mesmo nas doses mais altas, não resultou em níveis de Zn por digestão nítrica acima do limite de prevenção de 300 mg kg⁻¹ estabelecido para o Estado de Minas Gerais (COPAM, 2011).

O efeito das doses de resíduos nos teores na biomassa de capim-elefante e do feijoeiro é mostrado na Tabela 3. Em geral, os teores de Zn e Pb na biomassa foram mais influenciados pelas doses dos resíduos do capim-elefante, o que sugere menor capacidade do feijoeiro em absorver esses elementos a partir dos resíduos ou redistribuí-los à parte aérea e aos grãos. No caso do capim-elefante a matéria seca total foi pouco influenciada pelas doses dos três resíduos (Nascimento, 2005). Para o feijoeiro, também não se observou efeito negativo das doses da CA e LFP, embora tenha havido forte redução da matéria seca de grãos, vagens e folhas, a partir da dose de 1 t ha⁻¹ da LF, resíduo rico em Zn (Nascimento, 2005). Para

Tabela 3. Equações de teores de Zn e Pb na biomassa de capim-elefante (primeiro e segundo cortes, e nas raízes) e feijoeiro (grãos, vagens e folhas) com doses crescentes de diferentes resíduos siderúrgicos, em variadas épocas de coleta do solo

Resíduos	Capim-elefante	Feijoeiro
Teores de Zn		
Lama de filtro-prensa	\hat{y} (1º corte) = 37 + 468 x, R ² = 0,88* \hat{y} (2º corte) = 64 - 6,02 x + 0,6 x ² , R ² = 0,20* \hat{y} (raiz) = 55,13 - 8,40 x + 2,69 x ² , R ² = 0,97*	\hat{y} (folha) = 142 + 11 x, r ² = R ² = 0,90* \hat{y} (vagem) = ns \hat{y} (grão) = ns
Lama de fosfato	\hat{y} (1º corte) = 24 + 29 x - 1,69 x ² , R ² = 0,97* \hat{y} (2º corte) = 62 - 7,19 x + 0,75 x ² , R ² = 0,40* \hat{y} (raiz) = -429 + 711 x - 17,04 x ² , R ² = 0,89*	\hat{y} (folha) = 119 + 183 x - 6x ² , R ² = 0,99* \hat{y} (vagem) = 54 + 44 x - 4,3 x ² , R ² = 0,85* \hat{y} (grão) = 56 + 5,8 x, R ² = 0,91*
Carepa de aciaria	\hat{y} (1º corte) = 35 + 1,25 x, R ² = 0,92* \hat{y} (2º corte) = 65 - 7,16 x + 0,85x ² , R ² = 0,70* \hat{y} (raiz) = ns	\hat{y} (folha) = ns \hat{y} (vagem) = 60 - 7,6 x + 0,7 x ² , R ² = 0,63* \hat{y} (grão) = ns
Teores de Pb		
Lama de filtro-prensa	\hat{y} (1º corte) = 6,96 - 0,43 x, R ² = 0,71* \hat{y} (2º corte) = 4,1 + 10,8 x - 0,64 x ² , R ² = 0,90* \hat{y} (raiz) = 9,12 + 0,31 x, R ² = 0,38*	\hat{y} (folha) = 7,22 + 9,4 x - 0,12 x ² , R ² = 0,59* \hat{y} (vagem) = 7,02 - 0,82 x - 0,13 x ² , R ² = 0,81* \hat{y} (grão) = ns
Lama de fosfato	\hat{y} (1º corte) = 8,61 - 1,67 x + 0,13 x ² , R ² = 0,85* \hat{y} (2º corte) = 7,4 - 0,20 x + 0,26 x ² , R ² = 0,94* \hat{y} (raiz) = 7,96 + 1,12 x - 0,11 x ² , R ² = 0,49*	\hat{y} (folha) = 6,27 + 0,34 x, R ² = 0,65* \hat{y} (vagem) = ns \hat{y} (grão) = ns
Carepa de aciaria	(1º corte) = 7,5 - 0,41 x + 0,32 x ² , R ² = 0,98* \hat{y} (2º corte) = 8,8 - 2,05 x + 0,23 x ² , R ² = 0,65* \hat{y} (raiz) = ns	\hat{y} (folha) = ns \hat{y} (vagem) = 6,01 + 2,17x - 0,25x ² , R ² = 0,84* \hat{y} (grão) = 7,68 + 0,54x, R ² = 0,30*

* significativo e ns não significativo ao nível de 5% pelo teste t.

nível crítico deste elemento em torno de 14 mg kg⁻¹, ou cerca de seis vezes o teor considerado alto pelo extrator Mehlich-1 (Alvarez V. et al., 1999). Tal resultado corrobora a propensão da LF para contaminação de águas subterrâneas por Zn, notada por Nascimento et al. (2010).

Os coeficientes de correlação de Pearson entre teores de Zn no solo+resíduos pelos diferentes extratores e os absorvidos por plantas de capim-elefante e feijoeiro, são ressaltados na Tabela 4. Observou-se que, independentemente da época de coleta do solo, os teores de Zn extraídos por todos os métodos foram, em geral, altos e positivamente correlacionados com os teores de Zn encontrados na parte aérea do capim-elefante (60 dias). O mesmo ocorreu nas raízes do capim (120 dias) e nas vagens e folhas do feijoeiro, aos 195 dias, mas não na parte aérea do segundo corte do capim-elefante e nos grãos do feijoeiro. Assim, o capim-elefante não teria translocado Zn das raízes para a parte aérea no 2º corte enquanto no caso do feijoeiro o Zn não foi translocado aos grãos, tendo permanecido nas folhas, vagens e, provavelmente, nas raízes. Neste sentido, estudos como os de Andrade et al. (2010) revelaram que existe tendência do Zn em se acumular nas raízes sobretudo quando absorvido em grandes quantidades. O aumento das doses de LF foi proporcional aos teores foliares no feijão e ensejou redução drástica na massa seca desta cultura diminuindo a quantidade total acumulada, o que resultou em baixas correlações (não mostrado). Borges & Coutinho (2004) observaram, comparando métodos de extração (DTPA-TEA, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3) para avaliação da disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn para plantas de milho cultivadas em dois solos que receberam biossólido e corretivos, que os teores de Zn extraídos por tais extratores se correlacionaram com o teor e a quantidade acumulada do nutriente na parte aérea das plantas.

Conforme Abreu et al. (2002), para uma mesma situação os teores extraídos de Zn por diferentes soluções extratoras se correlacionam significativamente com os teores deste nutriente na planta apresentando, em muitos casos, respostas semelhantes, dificultando a escolha do melhor método de extração. Porém,

o DTPA-TEA apresentou os maiores coeficientes para as culturas, no períodos 0 e 195 dias (Tabela 2) e sugere ser o extrator mais consistente para fitodisponibilidade de Zn nas condições estudadas, em acordo com o estudo de Souza et al. (2013) empregando DTPA 50 mmol L⁻¹. Segundo Melo et al. (2008), ácidos orgânicos naturais de baixo peso molecular, geralmente presentes em exsudados de raízes, são eficientes na solubilização de metais pesados e na fitoextração e os quelantes sintéticos, como o DTPA-TEA e EDTA, ainda são mais eficientes que os ácidos orgânicos.

Chumbo

Os teores de Pb extraídos do solo+resíduos pelos diferentes extratores são mostrados na Tabela 2. Houve pouca ou nenhuma diferença entre teores de Pb devido às doses de CA (resíduo pobre em Pb), exceto pelo Mehlich-1 aos 195 dias e pelo HNO₃ após 60 dias (Tabela 2). Para LFP, o aumento ocorreu com todos os extratores, exceto a água, pois este é o resíduo mais rico em Pb. Para a LF, pobre em Pb, o aumento das doses de resíduo teve pouco efeito nos teores do elemento nos solos, por todos os extratores. Ainda em relação aos teores de Pb na matéria seca do feijoeiro, variaram entre 6-12 mg kg⁻¹, valores toleráveis para culturas agrícolas indicados por Kabata-Pendias & Pendias (2001) confirmando que o efeito deletério deste resíduo no feijoeiro é devido aos altos teores de Zn. Não foi observado efeito do tempo na quantidade extraída de Pb pelos extratores, exceto para o Mehlich-1, pelo qual a maior quantidade extraída deste elemento foi verificada após a colheita do feijoeiro, aos 195 dias. Observou-se, ainda, um ligeiro aumento no teor de Pb nos solos adubados com a LFP, em comparação com a LF. Todas as soluções extratoras foram sensíveis em detectar o aumento no teor de Pb com o aumento das doses da LFP (Tabela 2). O método USEPA 3051A foi o que mais extraiu Pb, seguindo de Mehlich-1 e o DTPA-TEA, o que está de acordo com Borges & Coutinho (2004). A exemplo do observado para Zn, o capim-elefante mostrou maior efeito das doses de resíduos nos teores de Pb da biomassa do que na parte aérea do feijoeiro (Tabela 3).

Tabela 4. Coeficientes de correlação de Pearson entre teores de Zn e Pb no solo por diferentes extratores e os teores por plantas de capim-elefante (primeiro e segundo cortes, e nas raízes) e feijoeiro (grãos, vagens e folhas) aos 0, 60, 120 e 195 dias

Extratores	Época (dias)	Capim-elefante			Feijoeiro		
		1° Corte Parte aérea, 60d	2° Corte Parte aérea, 120d	Raízes, 120d	Grãos, 195d	Vagens, 195d	Folhas, 195d
Teores de Zn extraídos							
Água	0	0,71*	-0,11 ^{ns}	0,81*	0,31 ^{ns}	0,51*	0,80*
Mehlich-1		0,96*	-0,21 ^{ns}	0,91*	0,41*	0,92*	0,96*
DTPA-TEA		0,91*	-0,22 ^{ns}	0,96*	0,62*	0,91*	0,95*
Ácido Cítrico		0,91*	-0,21 ^{ns}	0,92*	0,51*	0,91*	0,96*
3051		0,92*	0,30 ^{ns}	0,91*	0,32 ^{ns}	0,92*	0,95*
Água	60	0,81*	0,21 ^{ns}	0,82*	-0,11 ^{ns}	0,52*	0,80*
Mehlich-1		0,91*	0,22 ^{ns}	0,81*	-0,21 ^{ns}	0,51*	0,80*
DTPA-TEA		0,71*	0,32 ^{ns}	0,71*	0,0 ^{ns}	0,31 ^{ns}	0,70*
Ácido Cítrico		0,81*	0,12 ^{ns}	0,82*	0,11 ^{ns}	0,51*	0,80*
3051		0,95*	-0,11 ^{ns}	0,81*	0,12 ^{ns}	0,80*	0,90*
Água	120		-0,21 ^{ns}	0,91*	0,32 ^{ns}	0,91*	0,95*
Mehlich-1			-0,11 ^{ns}	0,95*	0,33 ^{ns}	0,92*	0,96*
DTPA-TEA			-0,11 ^{ns}	0,91*	0,34*	0,93*	0,95*
Ácido Cítrico			-0,21 ^{ns}	0,92*	0,42*	0,92*	0,96*
3051			-0,22 ^{ns}	0,94*	0,21 ^{ns}	0,81*	0,96*
Água	195				0,51*	0,91*	0,96*
Mehlich-1					0,42*	0,92*	0,95*
DTPA-TEA					0,52*	0,93*	0,95*
Ácido Cítrico					0,41*	0,94*	0,95*
3051					0,43*	0,93*	0,96*
Teores de Pb extraídos							
Água	0	-0,12 ^{ns}	-0,11 ^{ns}	-0,11 ^{ns}	0,41*	-0,11 ^{ns}	-0,0 ^{ns}
Mehlich-1		-0,11 ^{ns}	0,61*	0,22 ^{ns}	-0,42*	0,31 ^{ns}	-0,31 ^{ns}
DTPA-TEA		-0,21 ^{ns}	0,83*	0,41*	-0,42*	0,21 ^{ns}	-0,12 ^{ns}
Ácido Cítrico		-0,32 ^{ns}	0,64*	0,31 ^{ns}	-0,23 ^{ns}	-0,0 ^{ns}	-0,11 ^{ns}
3051		-0,21 ^{ns}	0,83*	0,21 ^{ns}	-0,42*	0,41*	-0,0 ^{ns}
Água	60	-0,31 ^{ns}	0,22 ^{ns}	0,11 ^{ns}	-0,23 ^{ns}	-0,21 ^{ns}	-0,31 ^{ns}
Mehlich-1		-0,31 ^{ns}	0,83*	0,31 ^{ns}	-0,21 ^{ns}	0,31 ^{ns}	-0,0 ^{ns}
DTPA-TEA		-0,11 ^{ns}	0,82*	0,32 ^{ns}	-0,21 ^{ns}	0,41*	0,0 ^{ns}
Ácido Cítrico		-0,11 ^{ns}	0,51*	0,32 ^{ns}	-0,22 ^{ns}	0,11 ^{ns}	-0,31 ^{ns}
3051		-0,31 ^{ns}	0,83*	0,41*	-0,33 ^{ns}	0,21 ^{ns}	0,0 ^{ns}
Água	120		0,21 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,21 ^{ns}	-0,21 ^{ns}	-0,31 ^{ns}
Mehlich-1			0,71*	0,22 ^{ns}	-0,31 ^{ns}	0,42*	-0,0 ^{ns}
DTPA-TEA			0,81*	0,22 ^{ns}	-0,41*	0,51*	-0,11 ^{ns}
Ácido Cítrico			0,62*	0,21 ^{ns}	-0,21 ^{ns}	0,22 ^{ns}	-0,12 ^{ns}
3051			0,81*	0,31 ^{ns}	-0,41*	0,91*	-0,11 ^{ns}
Água	195				0,11 ^{ns}	-0,31 ^{ns}	0,10 ^{ns}
Mehlich-1					-0,21 ^{ns}	0,41*	-0,31 ^{ns}
DTPA-TEA					-0,31 ^{ns}	0,52*	-0,0 ^{ns}
Ácido Cítrico					-0,11 ^{ns}	0,32 ^{ns}	0,11 ^{ns}
3051					-0,41*	0,54*	0,0 ^{ns}

*significativo e ^{ns} não significativo a nível de 5% pelo teste t.

De maneira geral, os coeficientes de correlação entre Pb-planta e Pb-solo+resíduos, foram inferiores aos obtidos para o Zn (Tabela 4), o que indica menor eficiência dos métodos químicos em avaliar a disponibilidade de Pb para as plantas em solos contaminados com este elemento. Desta forma existe, para o Pb, uma dificuldade maior em selecionar o melhor método de extração, o que mostra o pouco entendimento da interação deste elemento com o sistema solo-planta. Observou-se, porém, que os extratores DTPA-TEA e 3051A mostraram os maiores coeficientes de correlação para as duas culturas. Embora o DTPA-TEA se tenha mostrado ineficiente na avaliação da disponibilidade de Pb para plantas de trigo (*Triticum aestivum*) e feijoeiro em solos agrícolas não tratados com resíduos (Abreu et al., 1995), este extrator foi eficiente na avaliação da disponibilidade de Pb em áreas contaminadas (Abreu et al., 1998). Constata-se, então, assim que tais extratores são pouco eficientes em solos com baixos teores de Pb, não adubados com resíduos industriais ou lodo de esgoto.

As quantidades de Zn extraídas por água foram bem maiores que as de Pb (Tabela 2). Porém, solos antropizados de aterros sanitários podem apresentar grande adsorção de Zn e Pb em fases amorfas e cristalinas de Fe, o que não ocorre em solos nativos da Amazônia sugerindo grande poder de retenção por fases recém-formadas ou intemperizadas, a partir de resíduos industriais (Aniceto & Horbe, 2012). Isto confirma o comportamento típico do Pb em solos contaminados, isto é, sua alta retenção (Linhares et al., 2009) e baixa biodisponibilidade (Aniceto & Horbe, 2012). Conforme Linhares et al. (2009) as propriedades do solo que mais se correlacionaram à adsorção de Pb, foram o pH e os teores de óxidos de Fe e Al. Ressalta-se que o solo utilizado possuía pH com valor de 5,9, com baixa adsorção de Pb. Tal fato corrobora os estudos de Borges & Coutinho (2004), os quais registraram a diminuição na absorção de Pb por plantas com o aumento do pH. De acordo com os autores, o íon Pb^{2+} pode formar complexos químicos com compostos húmicos enquanto a calagem eleva o pH do solo, resultando na capacidade da matéria orgânica em complexar o metal pesado.

Conclusões

Os extratores água, Mehlich-1, DTPA-TEA, ácido cítrico e USEPA 3051A, foram eficientes em avaliar a biodisponibilidade de Zn no solo e embora difícil selecionar qual o melhor extrator, o DTPA-TEA mostrou melhor consistência de resultados. Para o Pb, a dificuldade de prever a biodisponibilidade ocorreu pela baixa correlação encontrada entre os teores do solo e da planta, mesmo que os extratores DTPA-TEA e USEPA 3051A tenham sido mais adequados que os demais. O uso dos três resíduos nas doses testadas não aumentou os níveis de Zn e Pb acima dos limites de prevenção estabelecidos para solos, com exceção da lama de fosfato, que reduziu a produção da biomassa do feijoeiro a partir das doses de 1,0 t ha⁻¹.

Agradecimentos

Os autores agradecem o auxílio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) para a realização deste projeto e pela concessão de bolsas de pós-graduação.

Literatura Citada

- Abbruzzini, T. F.; Silva, C. A.; Andrade, D. A. de; Carneiro, W. J. de O. Influence of digestion methods on the recovery of iron, zinc, nickel, chromium, cadmium and lead contents in 11 organic residues. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.38, n.1, p.166-176, 2014. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832014000100016>>.
- Abreu, C. A. de; Abreu, M. F. de; Andrade, J. C. de. Distribuição de chumbo no perfil do solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. *Bragantia*, v.57, n.1, p.185-192, 1998. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0006-87051998000100021>>.
- Abreu, C. A.; Abreu, M. F.; Andrade, J. C. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. In: van Raij, B.; Andrade, J. C.; Cantarella, H.; Quaggio, J. A. (Orgs.). *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. p.240-250.
- Abreu, C. A.; Abreu, M. F.; Berton, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: Alvarez V., V. H.; Schaefer, C. E. G. R.; Barros, N. F.; Mello, J. W. V.; Costa, L. M. (Orgs.). *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. p.645-692.
- Abreu, C. A.; Abreu, M. F.; van Raij, B.; Santos, W. R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.19, n.3, p.463-468, 1995.
- Alvarez V., V. H.; Novais, R. F. de; Barros, N. F. de; Cantarutti, R. B.; Lopes, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: Ribeiro, A. C.; Guimarães, P. T. G.; Alvarez V., V. H. (Orgs.). *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª aproximação*. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p.25-36.
- Amaral Sobrinho, N. M. B. do; Barra, C. M.; Lã, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: Melo, V. de F.; Alleoni, L.R.F. (Orgs.). *Química e Mineralogia do solo. Parte II – Aplicações*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.250-312.
- American Public Health Association – APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17.ed. Washington: American Public Health Association, 1989. 1183p.
- Andrade, A. F. M. de; Amaral Sobrinho, N. M. B. do; Mazur, N. Teor de zinco, cádmio e chumbo em plantas de arroz em solos incubados com resíduo siderúrgico. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, n.10, p.1087-1093, 2010. <<http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662010001000010>>.
- Aniceto, K. C. P.; Horbe, A. M. C. Solos urbanos formados pelo acúmulo de resíduos em Manaus, Amazonas, Brasil. *Acta Amazonica*, v.42, n.1, p.135-148, 2012. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672012000100016>>.
- Anjos, A. R. M. dos; Mattiazzo, M. E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolos tratados com biossólido e cultivado com milho. *Scientia Agricola*, v.58, n.2, p.337-344, 2001. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162001000200017>>.
- Araújo, J. C. T. de; Nascimento, C. A. W. A. do. Redistribuição entre frações e teores disponíveis de zinco em solos incubados com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.29, n.4, p.635-644, 2005. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832005000400016>>.
- Borges, M. R.; Coutinho, E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II- disponibilidade. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.28, n.3, p.557-568, 2004. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832004000300016>>.
- Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM. *Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011, que altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, e estabelece os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) dos solos do Estado de Minas Gerais*. Diário Oficial [do Estado de Minas Gerais], Belo Horizonte, MG, nº 140, de 27/07/2011. p. 18-19.
- Cunha, A. F. da; Mol, M. P. G.; Martins, M. E.; Assis, P. S. Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos. *Revista Escola de Minas*, v.59, n.1, p.111-116, 2006. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672006000100014>>.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. *Manual de Métodos de Análise de Solos*. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212p.
- Ferreira, D. F. Análises estatísticas por meio do SISVAR (Sistema para análise de variância) para Windows 4.0. In: *Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria*, 45., 2000, São Carlos. Anais... São Carlos: UFSCAR, 2000. p.255-258.
- Garcia, G. de O.; Rigo, M. M.; Cecílio, R. A.; Reis, E. F. dos; Bauer, M. de O.; Rangel, O. J. P. Propriedades químicas de um solo cultivado com duas forrageiras fertirrigadas com esgoto doméstico tratado. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, v.7, suplemento, p.737-742, 2012. <<http://dx.doi.org/10.5039/agraria.v7isa1906>>.

- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC, 2001. 331p.
- Lindsay, W. L.; Norvell, W. A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, v.42, n.3, p.421-428, 1978. <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x>>.
- Linhares, L. A.; Egreja Filho, F. B.; Oliveira, C. V. de; Bellis, V. M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.44, n.3, p.291-299, 2009. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2009000300011>>.
- Mantovani, J. R.; Cruz, M. C. P. da; Ferreira, M. E.; Alves, W. L. Extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.39, n.4, p.371-378, 2004. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2004000400011>>.
- Martinez, H. E. P.; Carvalho, J. G. de; Souza, R. B. de. Diagnose foliar. In: Ribeiro, A. C.; Guimarães, P. T. G.; Alvarez V., V. H. (Orgs.). *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª aproximação*. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p.143-168.
- Melo, E. E. C. de; Nascimento, C. W. A. do; Accioly, A. M. de A.; Santos, A. C. Q. Phytoextraction and fractionation of heavy metals in soil after multiple applications of natural chelants. *Scientia Agricola*, v.65, n.1, p.61-68, 2008. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162008000100009>>.
- Moreira, A.; Teixeira, W. G.; Martins, G. C. Extratores e disponibilidade de micronutrientes em Terra Preta de Índio da Amazônia Central. *Ciencia del Suelo*, v.27, n.1, p.127-134, 2009. <http://www.suelos.org.ar/publicaciones/vol_27n1/Moreira%20et%20al.pdf >. 23 Mai. 2014.
- Nascimento, R. S. de M. P. do. *Uso Agrícola de resíduos de siderurgia: avaliação de extratores, crescimento vegetal e lixiviação de metais pesados*. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2005. 109p. Dissertação Mestrado.
- Nascimento, R. S. de M. P. do; Carvalho, G. S.; Passos, L. P.; Marques, J. J. Lixiviação de chumbo e zinco em solo tratado com resíduos de siderurgia. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v.40, n.4, p.497-504, 2010. <<http://dx.doi.org/10.5216/pat.v40i4.8089>>.
- Oliveira, M. F. G.; Novais, R. F.; Neves, J. C. L.; Vasconcellos, C. A.; Alves, M. Relação entre o zinco “disponível” por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.23, n.4, p.827-836, 1999. <<http://sbcs.solos.ufv.br/solos/revistas/v23n4a09.pdf>>. 23 Mai. 2014.
- Silva, A. K. T. da; Guimarães, J. T. F.; Lemos, V. P.; Costa, M. L. da; Kern, D. C. Mineralogia e geoquímica de perfis de solo com terra preta arqueológica de Bom Jesus do Tocantins, sudeste da Amazônia. *Acta Amazonia*, v.42, n.4, p.477-490, 2012. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672012000400005>>.
- Silva, F. C. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p.
- Sobral, M. F.; Nascimento, C. W. A. do; Cunha, K. P. V. da; Ferreira, H. A.; Silva, A. J.; Silva, F. B. V. Escória de siderurgia e seus efeitos nos teores de nutrientes e metais pesados em cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.15, n.8, p.867-872, 2011. <<http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662011000800015>>.
- Souza, C. P. C. de; Abreu, C. A. de; Andrade, C. A. de; Abreu, M. F. de. Extractants to assess zinc phytoavailability in mineral fertilizer and industrial by-products. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.37, n.4, p.1004-1017, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832013000400018>>.
- United States Environmental Protection Agency-USEPA. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. 1.revision. Alexandria: EPA, 2007. 30p. (Technical Resource Document, EPA SW 846). <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. 18 Mai. 2011.
- World Steel Association. *Statistics Archive*. Steel production 2013. <<http://www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive.html>>. 24 Jan. 2013.