

## Lixiviação de Metais Pesados em Colunas de Solo Induzida por Agente Quelante



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Solos  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

# **Documentos 196**

## **Lixiviação de Metais Pesados em Colunas de Solo Induzida por Agente Quelante**

Sílvio Roberto de Lucena Tavares  
Shirlei Aparecida de Oliveira

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Solos**

Rua Jardim Botânico, 1024. Jardim Botânico.

CEP: 22460-000 - Rio de Janeiro, RJ

Fone: + 55 (21) 2179-4500

Fax: + 55 (21) 2179-5291

<https://www.embrapa.br>

<https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

**Comitê de Publicações da Embrapa Solos**

Presidente: *José Carlos Polidoro*

Secretário-Executivo: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Membros: *Ademar Barros da Silva, Adriana Vieira de C. de Moraes, Alba Leonor da Silva Martins, Enyomara Lourenço Silva, Evaldo de Paiva Lima, Joyce Maria Guimarães Monteiro, Luciana Sampaio de Araujo, Maria Regina Laforet, Maurício Rizzato Coelho, Moema de Almeida Batista, Wenceslau Geraldes Teixeira.*

Supervisão editorial: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Revisão de texto: *Marcos Antônio Nakayama*

Normalização bibliográfica: *Enyomara Lourenço Silva*

Foto da capa: *Silvio Roberto de Lucena Tavares*

Editoração eletrônica: *Moema de Almeida Batista*

*Jacqueline Silva Rezende Mattos*

**1ª edição**

On-line (2017)

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Embrapa Solos

---

Tavares, Silvio Roberto de Lucena.

Lixiviação de metais pesados em colunas de solo induzida por agente quelante / Silvio Roberto de Lucena Tavares, Shirlei Aparecida de Oliveira. – Dados eletrônicos. – Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2017.

69 p. : il. color. – (Documentos / Embrapa Solos, ISSN 1517-2627 ; 196).

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: <<https://www.embrapa.br/solos/publicacoes>>.

Título da página da Web (acesso em 30 nov. 2017).

1. Resíduos químicos. 2. Metais pesados. 3. Solo – água. I. Tavares, Silvio Roberto de Lucena. II. Oliveira, Shirlei Aparecida. III. Embrapa Solos. IV. Série.

CDD 631.45

# **Autores**

## **Sílvio Roberto de Lucena Tavares**

Engenheiro-agrônomo, doutor em Engenharia Civil/Geotecnia, pesquisador da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

## **Shirlei Aparecida de Oliveira**

Geógrafa, doutoranda em Engenharia Civil/Geotecnia da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.



# Sumário

<b>Introdução</b> .....	7
<b>Material e Métodos</b> .....	9
<b>Resultados e Discussão</b> .....	18
<b>Conclusões</b> .....	64
<b>Referências</b> .....	65



# **Lixiviação de Metais Pesados em Colunas de Solo Induzida por Agente Quelante**

---

*Sílvia Roberto de Lucena Tavares*

*Shirlei Aparecida de Oliveira*

## **Introdução**

Uma indústria sediada no Estado do Rio de Janeiro estocou indevidamente, em duas áreas adjacentes a seu parque fabril, durante alguns anos, resíduos químicos sólidos, semissólidos e líquidos em tambores metálicos de 200 litros peletizados. Com o passar do tempo, pela ação das intempéries, esses recipientes foram se deteriorando, causando o derramamento de seu conteúdo no solo. A ação das intempéries também aumentou o potencial de lixiviação dos resíduos e, conseqüentemente, da pluma de contaminação do subsolo.

A empresa responsável foi autuada pelo órgão ambiental do estado e foi obrigada a incorporar alguns instrumentos de gestão de Gerenciamento de Áreas Contaminadas no sentido de estabelecer políticas corretivas para os solos e águas contaminados em sua unidade fabril. Visando atingir esses objetivos, uma empresa de consultoria foi contratada para realizar serviços de avaliação de áreas, incluindo levantamento de informações, estudos preliminares, serviços de engenharia para construção de poços de monitoramento e realização de análises de solo, subsolo e águas subterrâneas.

Após os estudos de avaliação nos quatro níveis indicados pelo órgão ambiental (preliminar e confirmatórios em três níveis), e confrontando os resultados com os valores de intervenção estabelecidos pela CETESB para alguns metais pesados no solo e no aquífero subterrâneo,

concluiu-se que as áreas investigadas da indústria estavam classificadas como Áreas Contaminadas (AC), e três opções de intervenção, visando à remediação das áreas, foram propostas para a empresa cliente: 1) Manutenção do solo contaminado no local, adotando a técnica de aterro industrial; 2) Retirada do solo contaminado do local e adoção do mesmo sistema atualmente utilizado para a destinação dos resíduos, ou seja, em aterro industrial (devidamente licenciado), o que implica inertização e eliminação da fonte de poluição, antecedida de projeto técnico para garantir a tomada de cuidados com o contato solo contaminado/aquífero subterrâneo; e 3) Adoção de uma variável das opções anteriores, que consiste na retirada do solo contaminado, construção de barreira física na forma de paredes diafragmas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) ou na forma de uma rede de poços, e bombeamento e retirada da água do lençol freático para o seu tratamento.

Todas essas três opções apresentadas foram avaliadas como inviáveis financeiramente, devido ao elevadíssimo custo de implantação e operação, tornando imperativos estudos de soluções satisfatórias para remediação das áreas contaminadas, por meio de tecnologias que alinhassem viabilidade técnica e econômica.

O Laboratório de Contaminantes e Resíduos da Embrapa Solos elaborou uma proposta de projeto para recuperação da área contaminada. A equipe buscou técnicas que acelerassem o processo de descontaminação das áreas de modo a viabilizar o uso futuro dessas áreas no menor intervalo de tempo possível. Foi especificado um projeto com a implantação de multitécnicas associadas compostas de barreira hidráulica, barreira reativa e fitorremediação, a serem desenvolvidas em conjunto, bem como a retirada e o tratamento da parte superficial do solo contaminado.

Visando aos estudos preliminares da identificação da contaminação naquele solo e, conseqüentemente, aos subsídios das técnicas propostas para a descontaminação, este trabalho teve por objetivo caracterizar os perfis de distribuição e fitodisponibilidade de metais pesados em profundidade por meio de experimento de colunas de

percolação de solo, utilizando doses crescentes de agente quelante (EDTA) nos solos contaminados (hot-spots), e comparar os resultados obtidos por diferentes metodologias de análise. O principal objetivo deste experimento foi estabelecer a melhor dose de EDTA a ser adicionada naquele solo que possibilite um aumento em conjunto da disponibilidade dos metais pesados estudados neste ensaio.

## **Material e Métodos**

Este ensaio foi estabelecido devido à necessidade de aumentar a biodisponibilidade dos metais pesados presentes nos solos dos hot-spots que apresentaram valores extremamente baixos, em um solo proveniente de uma contaminação com esses elementos por uma indústria fluminense de galvanoplastia. Diante da confirmação dessa contaminação, foram sugeridas algumas técnicas de descontaminação do site, além de várias técnicas complementares, entre elas o uso de fitorremediação. Para que se obtenha êxito na tecnologia da fitoextração de metais pesados do solo, é importante que as frações consideradas disponíveis para as plantas estejam em bons níveis de absorção e que, ao mesmo tempo, não estejam tão elevadas a ponto de matar as plantas.

Neste experimento, foram testadas três doses do agente quelante EDTA em colunas segmentadas dos solos provenientes dos hot-spots. O principal objetivo deste experimento foi estabelecer a melhor dose de EDTA a ser adicionada naquele solo que possibilite aumento em conjunto da disponibilidade dos metais pesados estudados neste ensaio.

## **Montagem das Colunas**

Este ensaio foi conduzido no Laboratório de Contaminantes e Resíduos (LCR) da Embrapa Solos, usando o mix dos cinco maiores hot-spots do site contaminado. A caracterização química e física dos solos está nas Tabelas 1 e 2, e os teores dos metais pesados biodisponíveis e pseudototais encontram-se descritos nas Tabelas 3 e 4. O perfil do solo utilizado foi um aterro (provavelmente um Argissolo Vermelho-Amarelo) que apresenta em média 1,3 metro de profundidade. Foi coletada, com

o auxílio de uma retroescavadeira, em média, 1,5 tonelada de solo em cada um dos cinco hot-spots. Essas coletas foram identificadas e colocadas em bombonas de 50 litros. No setor de preparação de amostras da Embrapa Solos, foram retirados, aleatoriamente, aproximadamente 100 kg de cada hot-spot, que foram misturados em cima de lona plástica e depois homogêneos. Foram coletados também aproximadamente 100 kg de solo, que foram colocados em estufa de circulação de ar forçada a 40 °C até a secagem homogênea das amostras durante 12 dias. Após esses procedimentos, o solo composto dos cinco hot-spots foi passado em peneira de náilon (malha de 2 mm), e, em seguida, foram montadas as colunas segmentadas com o auxílio de um funil, para que a sua distribuição física se desse de maneira homogênea ao longo de toda a coluna.

As colunas segmentadas foram construídas com sete anéis de PVC de 6" com 5 cm de altura para cada anel, totalizando 35 cm de altura total para cada coluna. Foram utilizados silicone e fita adesiva para união dos segmentos; no fundo de cada coluna, foi colocado em cap perfurado (também de 6") e, sobre esse cap, foi disposta uma manta de drenagem tipo "bidim" com o intuito de evitar a perda de partículas de solo junto com o percolado drenante. Abaixo desse último anel com cap, foi acondicionado um funil de 8" visando ao direcionamento do fluxo de coleta para os recipientes de coleta dos percolados em cada unidade experimental.

Após a montagem das colunas, cujo peso foi estabelecido em 6 kg por coluna, elas foram acondicionadas em suportes dentro do LCR. Em seguida, foram irrigadas com água ultrapura até atingir a capacidade de campo, vedadas e deixadas em repouso por 1 mês para que houvesse acomodação do arranjo físico das partículas.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, consistindo na aplicação de três doses de EDTA P.A (Ácido Etileno-diemino-tetraacético - C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) da marca Vetec, com 3 repetições, totalizando 3 tratamentos e 9 parcelas experimentais, sendo que cada parcela foi constituída por uma coluna com 7 segmentos contendo 6

kg de solo. As doses de EDTA, diluídas em 2 litros de água ultrapura, foram em gramas de EDTA para cada quilo de solo, de: 0,0 g; 0,5 g e 1,0 g. Esses tratamentos foram ativados em 14 de fevereiro de 2008, por meio do fornecimento direto dessa solução no topo de cada coluna. Vale salientar que, no topo das colunas, foi confeccionado um anel a mais (em cada coluna) para servir de bacia de contenção das soluções e irrigação para as colunas.

**Tabela 1.** Propriedades físicas dos solos representativos dos hot-spots do site contaminado.

PONTO	Composição granulométrica de terra fina (%)					Grau de Floculação (g/100g%)	% Silte % Argila	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )		Porosidade (cm <sup>3</sup> /100cm <sup>3</sup> )
	Areia grossa (2-0,20 mm)	Areia fina (0,20-0,05 mm)	Silte (0,05-0,002 mm)	Argila (< 0,002 mm)	Argila dispersa em água (g. kg <sup>-1</sup> )			Solo	Partículas	
1	46,8	12,6	19,8	20,8	0	100	0,96	1,27	2,53	50
2	46,6	13,2	20,6	19,6	0	100	1,05	1,30	2,53	48
3	43,5	13,3	22,3	20,9	0	100	1,06	1,23	2,52	51
4	41,0	13,2	22,3	23,5	0	100	0,95	1,23	2,53	52
5	36,3	14,1	20,3	26,3	0	100	0,77	1,25	2,55	50

**Tabela 2.** Propriedades químicas dos solos representativos dos hot-spots do site contaminado.

PONTO	pH (12,5)		Complexo Sorção cationica								P (mg.kg <sup>-1</sup> )	C (g.kg <sup>-1</sup> )	N (g.kg <sup>-1</sup> )	C/N	CE (mEq/cm)	
	H <sub>2</sub> O	KCl (M)	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Valor S		Valor T	Valor V (%)						
							Al	H+								
1	7,4	7,3	9,1	2,3	0,46	0,27	12,1	0	0	12,1	100	124,0	20,2	1,3	15,3	1,27
2	7,5	7,4	9,3	2,6	0,60	0,28	12,7	0	0	12,7	100	149,0	20,8	1,4	14,2	0,50
3	7,4	7,4	9,3	4,5	0,52	0,26	14,8	0	0	14,8	100	162,0	21,7	1,5	14,4	0,56
4	7,5	7,4	10,2	3,8	0,14	0,26	14,4	0	0	14,4	100	127,0	20,0	1,3	15,3	0,56
5	7,3	7,2	8,3	2,3	0,60	0,21	11,4	0	0	11,4	100	95,0	16,8	1,0	16,8	0,57

**Tabela 3.** Teores biodisponíveis de metais pesados nos cinco pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.

TEORES BIODISPONÍVEIS					
Metais	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
<b>DTPA (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>					
Cu	0,97 Ca	0,19 Aa	0,65 Ba	0,09 Ba	0,21 Aa
Mn	5,29 Ca	1,03 Cbc	4,29 BCab	0,82 Cc	1,15 Cbc
Zn	2,82 Ba	0,23 Bc	1,66 Bb	0,14 Bc	0,34 Bc
Cr	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Co	0,21 Bab	0,43 Ba	0,16 BCab	0,07 Cb	0,05 Bb
Ni	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Cd	0,03 Bb	0,03 Bb	0,04 Ab	0,04 Ab	0,06 Aa
Pb	4,39 Ba	3,08 Bbc	3,42 Ab	2,93 Bc	3,06 Abc
<b>MEHLICH-1 (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>					
Cu	62,73 Ba	1,53 Ac	5,51 Ab	5,24 Ab	1,03 Ac
Mn	19,76 Bc	20,03 Bc	30,66 Ba	24,86 Bb	12,73 Bc
Zn	11,23 Ba	3,36 Ad	4,73 Ac	8,54 Ab	4,15 Acd
Cr	0,68 Aa	0,26 Ab	0,14 Ac	0,26 Bb	0,27 Ab
Co	0,43 Bbc	0,39 Bc	0,68 Bab	0,77 Ba	0,67 Aab
Ni	2,74 Aa	0,17 Bd	0,46 Ac	1,31 Bb	1,25 Bb
Cd	0,07 Aa	0,06 Aab	0,03 Ac	0,05 Aab	0,05 Aab
Pb	4,53 Ba	1,83 Cb	1,35 Bc	1,51 Cbc	1,16 Cc
<b>MEHLICH-3 (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>					
Cu	65,70 Aa	1,79 Acd	5,00 Abc	5,42 Ab	1,26 Ad
Mn	28,63 Ab	24,63 Ac	34,76 Aa	36,90 Aa	23,13 Ac
Zn	12,36 Aa	3,85 Ad	4,90 Ac	8,57 Ab	3,64 Ac
Cr	0,56 Ba	0,14 Bc	0,16 Ac	0,36 Ab	0,09 Bc
Co	0,72 Ac	0,69 Ac	1,02 Ab	1,43 Aa	0,24 Bd
Ni	2,25 Ab	2,11 Aa	0,66 Ac	1,67 Ab	2,23 Aa
Cd	0,08 Aa	0,04 Bb	0,03 Ab	0,05 Ab	0,05 Ab
Pb	12,60 Aa	4,57 Ab	3,14 Ad	3,79 Ac	1,62 Be

Nota: letras minúsculas iguais na mesma linha e letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença entre os pontos e os extratores, respectivamente, pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade.

**Tabela 4.** Teores de metais pesados pseudototais nos cinco pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.

TEORES PSEUDO-TOTAIS					
Metais	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
<b>ÁGUA RÉGIA (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>					
Cu	136,66 Aa	11,80 Ab	21,26 Ab	19,40 Ab	6,73 Ab
Mn	163,33 BCa	129,33 Ac	259,66 Aa	192,33 Ab	156,00 Ab
Zn	67,93 Aa	42,86 Aa	52,96 Aa	56,80 Aa	43,33 Aa
Cr	32,36 Aa	36,26 Aa	29,20 Aa	25,23 ABa	32,80 Aa
Co	6,59 Abc	5,53 Ac	8,05 Aa	7,26 ABa	6,24 Abc
Ni	24,23 Ba	22,46 Ab	24,25 Aa	16,18 Ba	25,06 Ba
Cd	2,61 Ab	3,08 Aa	2,70 ABa	2,15 Ac	2,90 ABa
Pb	26,56 Ba	15,70 Cb	14,26 Bb	14,20 Ab	9,89 Bc
<b>EPA 3051 (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>					
Cu	110,66 Ba	11,37 Ab	16,76 Ab	19,03 Ab	7,57 Ab
Mn	98,76 Cb	78,63 Bb	151,00 Ba	114,33 Bab	84,30 Bb
Zn	56,63 Aa	25,86 Aa	38,66 Aa	49,56 Aa	55,60 Aa
Cr	24,33 Aa	25,50 Aa	20,70 Aa	56,73 Aa	24,83 Aa
Co	3,63 Bab	2,56 Bbc	4,74 Ba	4,65 Ba	1,40 Cc
Ni	45,43 Aab	48,46 ABa	32,96 Ab	57,63 Aa	52,36 ABa
Cd	1,39 Bab	1,68 Ba	1,53 Bab	1,15 Cb	1,64 Ba
Pb	29,76 Ba	19,93 Bb	15,23 Bc	16,46 Abc	18,06 Abc
<b>EPA 3051 MODIFICADO (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>					
Cu	145,00 Aa	16,83 Ab	29,40 Ab	18,70 Ab	10,06 Ab
Mn	129,00 Bb	108,66 ABb	197,33 Aa	132,66 Bb	103,10 Bb
Zn	68,83 Aa	40,13 Aab	49,80 Aab	45,26 Aab	32,76 Ab
Cr	29,00 Aa	34,10 Aa	29,40 Aa	20,50 Ba	26,40 Aa
Co	3,39 Bc	4,93 Ab	7,25 Aa	5,35 Bb	3,52 Bc
Ni	15,36 Ba	12,66 Ba	17,60 Aa	8,13 Ba	8,70 Ba
Cd	2,38 Ab	3,28 Aa	2,77 Ab	1,73 Bc	2,68 Ab
Pb	34,20 Aa	26,33 Ab	20,20 Ac	17,53 Ac	16,73 Ac

Nota: letras minúsculas iguais na mesma linha e letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença entre os pontos e os extratores, respectivamente, pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade.

A cada 15 dias, foram adicionados 250 mL de água ultrapura em cada coluna, sendo medido o volume de água drenada em cada evento. Depois de medidos os volumes drenados de cada coluna, foram separados em tubos tipo Falcon, 50 mL de percolado para serem analisados diretamente no ICP-AES da Embrapa Solos, com o propósito de determinar os teores de metais pesados de interesse. Ao todo foram realizadas cinco coletas em cinco intervalos de tempo, totalizando 60 dias de ação do quelante EDTA sobre a matriz do solo.

No dia 8 de maio de 2008, as colunas foram desmontadas. Como cada coluna possuía sete anéis, sendo o primeiro sem solo (bacia de contenção), foram coletados seis anéis nas seguintes profundidades de solo: 0-5 cm; 5-10 cm; 10-15 cm; 15-20 cm; 20-25 cm e 25-30 cm. Para a coleta do solo dirigida às análises químicas posteriores, foi estabelecido um procedimento padrão que consistia em desprezar a área da massa de solo próxima à bordadura (parede do anel), visando evitar o possível efeito de caminhos preferenciais de fluxo hidráulico já estabelecido em vários trabalhos científicos na área de experimentação com colunas de solos. Desse modo, cada segmento, em forma de fatias de pizza, foi cortado em um quadrado de  $320 \text{ cm}^3$  (10 cm X 10 cm x 5 cm) a partir do centro geométrico do círculo em questão. Essa amostra foi então homogeneizada e em seguida segregada em duas.

## **Caracterização dos Solos do Hot-Spot**

### **Análises Realizadas no Solo**

Após a efetivação dos tratamentos utilizando o quelante EDTA nos solos, foram realizadas análises para a caracterização das propriedades químicas e aferição das concentrações biodisponíveis e pseudototais dos metais pesados presentes nos solos, fazendo-se o uso de seis extratores químicos (DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3, Água Régia, EPA-3051 e EPA-3051-Modificado).

#### **Análises Químicas:**

- pH em água e KCl 1 N, com relação solo:solução de 1:2,5.
- Acidez potencial ( $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ ): extração do  $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$  pelo acetato de cálcio ( $\text{CaOAc } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) a pH 7.

- $Al^{3+}$  trocável: extração em solução de KCl 1N e titulação com NaOH 0,05 mol L<sup>-1</sup>, em presença de azul de bromotimol;
- Cátions trocáveis ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  e  $Na^+$ ): extração dos elementos com Mehlich-1 e leitura no ICP-AES ( $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ) e fotômetro de chama ( $K^+$  e  $Na^+$ ). A partir dos resultados obtidos, calcularam-se:
  - a) Soma de bases (Valor S) =  $Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+$ .
  - b) CTC efetiva ( $CTC_e$ ) = S + Al.
  - c) CTC total ( $CTC_t$ ) = S + H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>.
  - d) Saturação por base s (V%) = (SB/CTC total)\*100.
  - e) Saturação por alumínio (Al%) = (Al<sup>3+</sup> x 100)/CTC efetiva.
- Carbono orgânico (C): oxidação da matéria orgânica com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso dicromato com sulfato ferroso amoniacal.
- Fósforo (P): extração dos teores biodisponíveis de P por Mehlich-1 e quantificação por colorimetria.
- Nitrogênio (N): metodologia de arraste a vapor.
- Condutividade elétrica (CE): relação solo:solução (1:1,5) e quantificação realizada por condutivímetro.

### **Análises Físicas:**

Frações da amostra total = quantificar as frações terra fina, cascalho e calhaus presentes na amostra original, através de peneiramento e pesagem de cada uma dessas frações.

- Composição granulométrica da terra fina = dispersão com NaOH/calgon e quantificação da areia grossa, areia fina, silte e argila.
- Argila dispersa = grau de dispersão da argila em água.

- Grau de floculação da argila = relação entre argila naturalmente dispersa em água e a argila total obtida após a dispersão
- Relação silte/argila (%) = cálculo da relação entre o teor de silte e de argila.
- Densidade Aparente = método do anel volumétrico.
- Densidade de partículas = determinação do volume de álcool necessário para completar a capacidade de um balão volumétrico, contendo solo seco.
- Porosidade = determinar o volume de poros totais ocupados por água e/ou ar.

### **Extração dos Metais Pesados**

Na extração dos metais pesados, usaram-se os métodos Mehlich-1 (MEHLICH, 1953), Mehlich-3 (MEHLICH, 1984) e DTPA (LINDSAY; NORVELL, 1978), para a determinação dos teores biodisponíveis, e os métodos Água Régia (BERROW; STEIN, 1983), EPA 3051 (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2008) e EPA 3051 Modificado (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2008) para a quantificação dos teores pseudototais. Foi utilizada a digestão fechada em forno de micro-ondas da marca Anton Paar, modelo Multiwave 3000 pertencente ao LASP da Embrapa Solos, para as metodologias Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051-Modificado de acordo com as potências, pressões, temperaturas e tempo requeridos em cada metodologia. Para os métodos EPA 3051 e EPA 3051-Modificado, a programação das etapas de aquecimento utilizadas foram as seguintes: potência: 1.400 W; pressão: 0,5 bar s<sup>-1</sup>; temperatura na rampa: 175 °C em 5'30"; tempo de permanência a 175 °C no platô: 4'30" e tempo de resfriamento: 15'00". A programação de aquecimento para o método de Água Régia foi: potência: 1200 W; pressão: 0,5 bar s<sup>-1</sup>; temperatura na rampa: 140 °C em 5'30"; tempo de permanência a 140 °C no platô: 15'00" e tempo de resfriamento: 20'00". Para a determinação analítica dos metais pesados, foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Óptico

com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) da marca Perkin Elmer, modelo Optima 3000 pertencente ao LASP da Embrapa Solos, com a potência de trabalho de 1.500 W e altura de janela de 9 mm. As vazões do argônio no nebulizador foram de 0,80 L min<sup>-1</sup>, no plasma, 15,00 L min<sup>-1</sup> e, do gás auxiliar N, 0,50 L min<sup>-1</sup>. A vazão da amostra foi de 2,00 mL min<sup>-1</sup>. Foram utilizados os seguintes comprimentos de ondas de leitura para os metais: 324,751 nm (Cu); 257,604 nm (Mn); 213,851 nm (Zn); 205,554 nm (Cr); 228,610 nm (Co); 231,998 nm (Ni); 214,433 nm (Cd) e 220,346 nm (Pb).

Como parte dos protocolos analíticos para determinação dos metais pesados de interesse, o controle da qualidade analítica é essencial para assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos e como parte da validação dos métodos. Neste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais de referência certificados: NIST 2709 – San Joaquim Soil (metais em solos); NIST 2710 – Montana Soil (teor elevado de traços de metais) e o NIST 2711 – Montana Soil (teor moderado de traços de metais).

### **Análises Realizadas no Percolado**

A solução lixiviada nas colunas, denominada de “percolado”, foi quantificada volumetricamente e avaliada em cada evento (no total de cinco eventos), segundo sua condutividade eletrolítica e os metais pesados de interesse ambiental (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, Mn, Cr e Co). A condutividade eletrolítica foi determinada em medidor de condutividade de bancada, marca Tecnopon, modelo mCA –150 e os metais no ICP-OES.

### **Tratamento Estatístico dos Dados Obtidos**

O delineamento experimental utilizado neste experimento foi inteiramente casualizado.

Os dados obtidos das análises realizadas nas amostras de percolado e solo foram organizados em planilhas eletrônicas, e, em seguida, foram calculados os resíduos no software SAS. Foram então submetidos

os testes de homogeneidade de variância, segundo os métodos de Cochran/Bartlet, e de normalidade, pelo teste de Lilliefors, utilizando o software SAEG 9.1. Posteriormente, aplicou-se a análise de variância nos dados por meio do programa estatístico Sisvar versão 5.1, sendo estes comparados por teste de confrontamento de médias (Turkey a 5% de probabilidade) e de regressão, visando à construção de gráficos para que se pudesse compreender e modelar o efeito das doses do agente quelante EDTA na matriz do solo e, conseqüentemente, na disponibilidade dos metais pesados em solução. Nos dados obtidos dos teores biodisponíveis e pseudototais dos metais pesados sob investigação, no estudo em questão, foi também verificada a correlação linear simples entre os extratores na recuperação dos metais, utilizando o método de Pearson por meio do software SAEG 9.1.

## **Resultados e Discussão**

Inicialmente, são apresentados os resultados de condutividade elétrica e dos metais pesados de interesse ambiental (deste estudo) nas soluções percoladas ao longo do perfil das colunas e do tempo. Também são apresentados e discutidos os resultados das análises químicas do solo após o desmonte das colunas segmentadas. Em seguida, neste solo foram realizadas as determinações dos teores biodisponíveis e pseudototais dos metais pesados de interesse. As amostras foram submetidas a 6 diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051-Modificado, DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3). Essa investigação teve por objetivo avaliar a movimentação vertical dos metais pesados de interesse (Cu, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Cd e Pb), devido à aplicação de diferentes doses de EDTA nesses solos pertencentes aos hot-spots do site contaminado da indústria fluminense de galvanoplastia, objeto deste estudo.

### **Análise Química dos Percolados**

A Tabela 6 apresenta os volumes lixiviados (percolados) em cada coluna de solo ao longo dos cinco eventos de adição de 250 mL/coluna e, conseqüentemente, das cinco coletas. Observa-se que, durante os quatro primeiros eventos, a percolação foi um pouco superior à metade

dos volumes adicionados nas colunas, com uma única exceção do último evento, ocasionado pelo maior intervalo de coleta (1 mês) em relação aos intervalos quinzenais das outras coletas. Essa provocação experimental foi calculada exatamente de acordo com as características físico-químicas do solo, de modo a simular um movimento descendente do fluxo hidráulico do solo, visando atingir profundidades bem abaixo das profundidades estabelecidas nas colunas (30 cm). Com esse volume de água, foram simulados cinco eventos de chuvas de 24 mm, totalizando 120 mm de precipitação pluviométrica.

**Tabela 6.** Volume lixiviado a cada coleta nas colunas de solo.

		Percolado				
Dose (g.kg <sup>-1</sup> )	Repetição	Coleta (ml)				
		1 01/03/08	2 16/03/08	3 31/03/08	4 15/04/08	5 15/05/08
0,0	1	154	122	114	130	76
0,0	2	200	130	120	140	84
0,0	3	118	134	126	138	98
	Média	157	129	120	136	86
0,5	1	218	150	146	146	84
0,5	2	112	68	164	104	74
0,5	3	182	140	136	140	80
	Média	170	119	149	130	79
1,0	1	82	100	115	122	68
1,0	2	222	132	124	138	64
1,0	3	84	52	80	96	62
	Média	129	95	106	119	65

Entre os metais analisados, o Cr foi o único que não teve suas concentrações estabelecidas, pois seus valores lixiviados para todas as doses ficaram abaixo do limite de detecção do ICP OES utilizado para a determinação, que é de 0,01 mg kg<sup>-1</sup>. Na avaliação inicial (antes da aplicação dos tratamentos nas colunas de solos), esse elemento apresentou valores baixos (abaixo dos valores de referência da lista da CETESB), tanto para os teores biodisponíveis como para os pseudototais. Gomes et al. (2001), estudando solos com características semelhantes

ao usado nas colunas deste trabalho e com base no coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), que representa a afinidade para sorção de metais na fase sólida, definiram duas sequências de adsorção mais comuns entre os metais estudados:  $Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$  e  $Pb > Cr > Cd > Ni > Zn$ . Fontes e Gomes (2003) avaliaram a adsorção competitiva de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb nos solos mais representativos do Brasil (Latosolos, Argissolos e Nitossolos) após a remoção da matéria orgânica e observaram que os metais com maior efeito competitivo foram: Cr, Cu e Pb. A sequência de seletividade mais comum foi:  $Cr = Pb >> Cu >>> Ni > Cd = Zn$ . Sem a remoção da matéria orgânica, o níquel foi sempre o metal menos retido pelos solos. Como o solo das colunas provavelmente trata-se de um aterro proveniente de um Argissolo Vermelho Amarelo, o pouco Cr que estava presente na matriz do solo, devido à contaminação antropogênica da indústria, deve ter ficado adsorvido na parte sólida do solo.

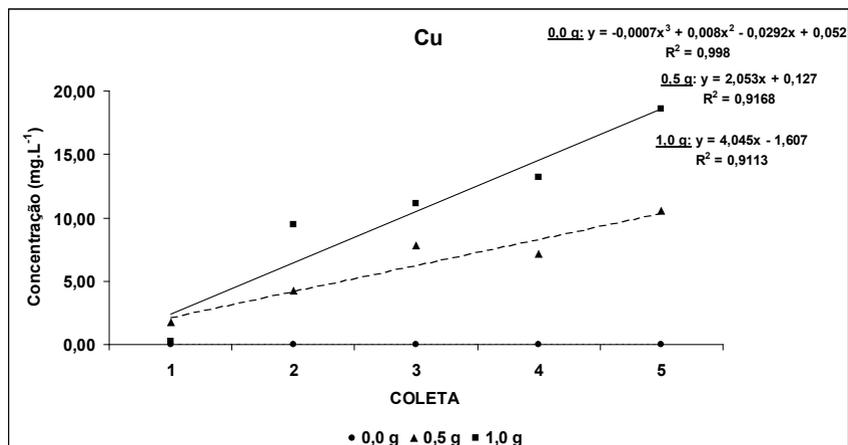
A adição de EDTA no solo promoveu uma maior lixiviação de Cu, Zn, Cd e Pb no tratamento com maior dose desse agente quelante ( $1,0 \text{ g kg}^{-1}$ ). Para o Cu, Zn e Pb, as equações de regressões apresentaram efeitos lineares, o que indica ainda um potencial de lixiviação crescente no tempo (até certo ponto) desses metais ao longo da coluna de solo. Para o elemento Cd, o modelo de regressão foi quadrático, atingindo o metal a um ponto de máxima, aproximadamente, entre a quarta e quinta coleta. Já para os elementos Mn, Co e Ni, a aplicação do quelante EDTA na dose  $0,5 \text{ g kg}^{-1}$  foi melhor do que o uso da maior dose do quelante. O Mn e Co obtiveram ajustes quadráticos, enquanto o Ni teve um ajuste linear (Figuras 1 a 7). O ponto de máxima para o Mn foi na terceira coleta, enquanto, para o Co, foi na quarta coleta.

De modo geral, o quelante EDTA aplicado nas colunas de solos provenientes dos hot-spots aumentaram muito significativamente ( $p < 0,01$ ) todos os metais pesados de interesse neste estudo, com exceção apenas do Mn, que teve significância de 5% ( $p < 0,05$ ), já que o efeito de dose mostrou significância em todos os metais (Tabela 2).

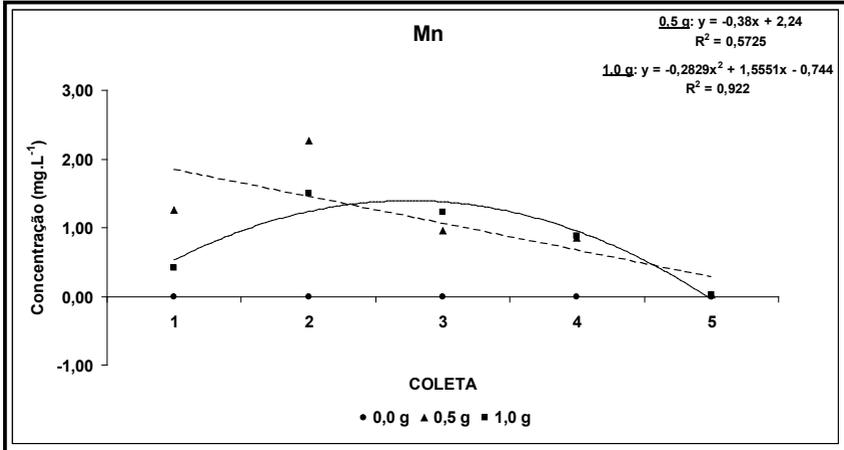
**Tabela 7.** Análise de variância dos metais pesados de interesse ambiental e condutividade elétrica nos percolados em 3 doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg<sup>-1</sup>) e cinco coletas ao longo da experimentação.

FV	GL	Metais no Percolado								CE (mS/cm)
		Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb	
Dose	2	**	*	**	-	**	**	**	**	*
Coleta	4	n.s	n.s	**	-	n.s	**	**	**	**
Dose*Coleta	8	n.s	n.s	**	-	n.s	**	**	**	**
C.V. (%)		123,55	188,16	57,13	-	106,88	61,49	50,18	50,55	9,34

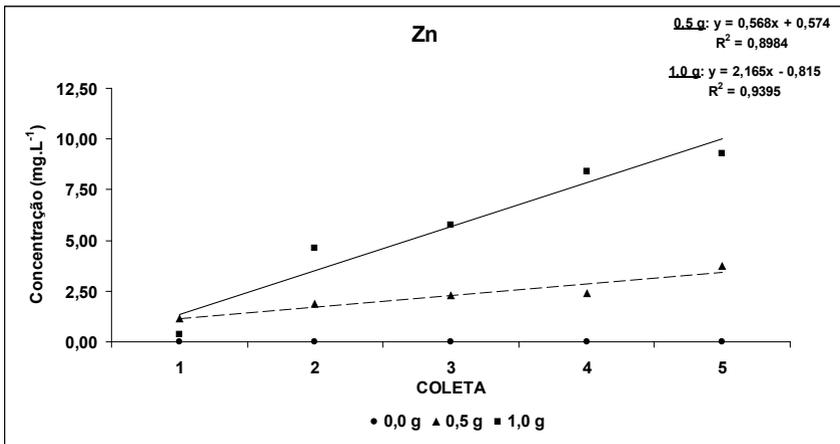
Significativo ao nível de 5% e \*\* Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.



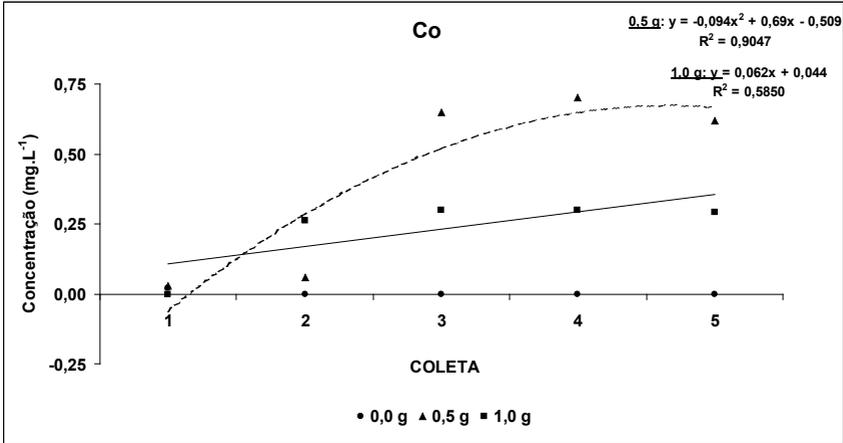
**Figura 1.** Concentração do Cu presente em cada lixiviado solubilizado nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.



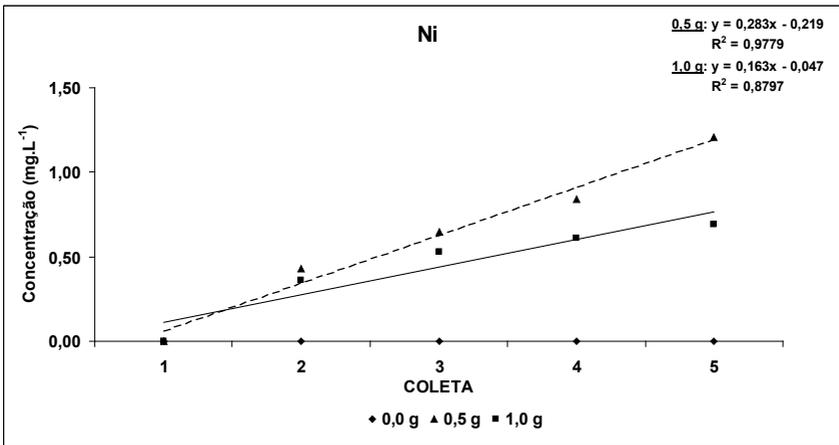
**Figura 2.** Concentração do Mn presente em cada lixiviado solubilizado nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.



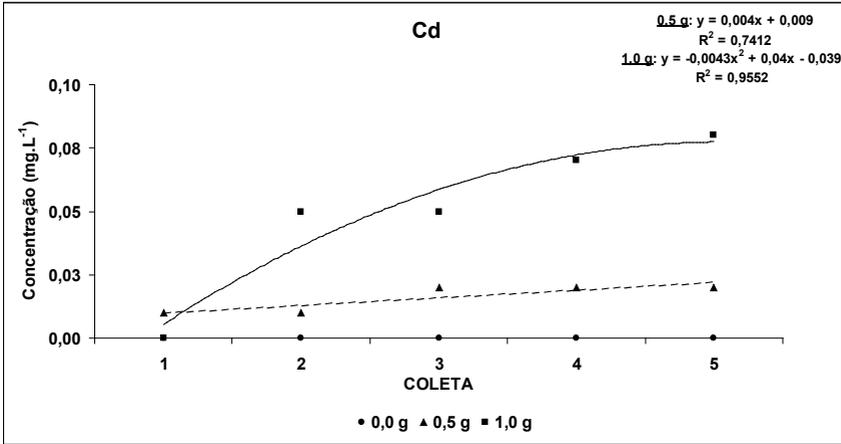
**Figura 3.** Concentração do Zn presente em cada lixiviado solubilizado nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.



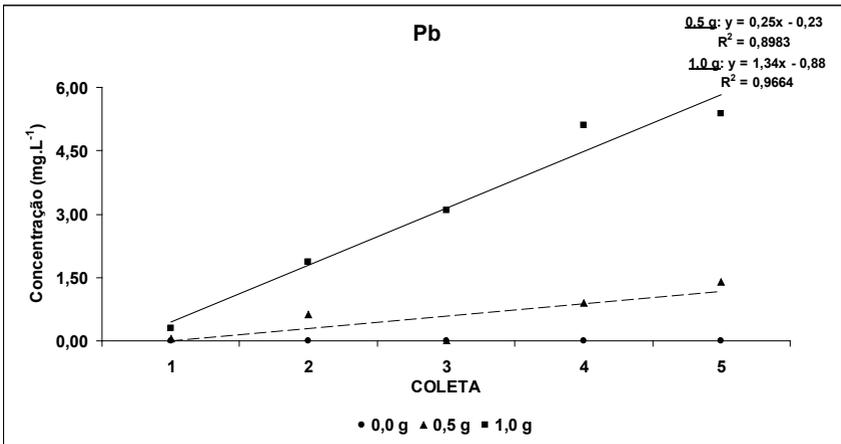
**Figura 4.** Concentração do Co presente em cada lixiviado solubilizado nos solos das colunas por aplicação.



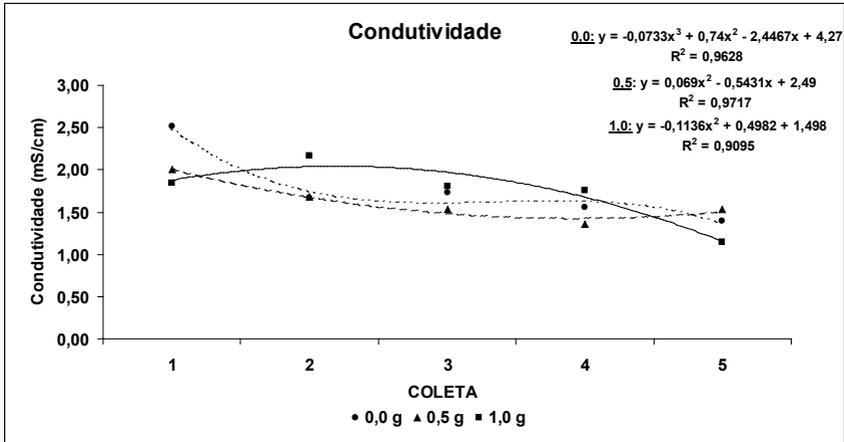
**Figura 5.** Concentração do Ni presente em cada lixiviado solubilizado nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.



**Figura 6.** Concentração do Cd presente em cada lixiviado solubilizado nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.



**Figura 7.** Concentração do Pb presente em cada lixiviado solubilizado nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.



**Figura 8.** Condutividade elétrica determinada em cada lixiviado dos solos das colunas com diferentes doses de EDTA.

Pode-se concluir que a aplicação do agente quelante na dose de  $1,0 \text{ g kg}^{-1}$  obteve efeito extremamente positivo na concentração de quase todos os metais pesados estudados na solução do solo e, conseqüentemente, na sua fitodisponibilidade para as possíveis plantas a serem usadas neste solo como fitorremediadoras. Contudo, esse quelante pode causar efeitos indesejáveis como fitotoxidez e a lixiviação dos metais pesados, contaminando os lençóis freáticos.

A quantidade de aplicação de EDTA no solo das colunas afetou marcadamente a concentração de todos os metais pesados encontrada em cada lixiviado, sendo que a maior concentração de EDTA foi muito superior para a maioria dos metais do que a concentração mediana do mesmo quelante. Em alguns metais, observou-se um ajuste linear crescente, indicando incremento no teor desses metais no percolado com o aumento no volume do lixiviado. Tendências semelhantes foram observadas por Wenzel et al. (2003), que estudaram o parcelamento do EDTA para fitorremediar solos com altos teores de Pb, Zn e Cu. Eles verificaram que a lixiviação de todos os metais foi mais acentuada para as maiores doses do quelante. Esse resultado sugere que o parcelamento do EDTA (ou a aplicação de pequenas doses) pode evitar a contaminação dos metais nas camadas subsuperficiais do solo e, conseqüentemente, do lençol freático.

Todos os metais pesados analisados neste experimento, com exceção do Cr, apresentaram quantidades (concentrações) de metais lixiviados a cada coleta nos tratamentos em que foi aplicado EDTA (principalmente na maior dose), com valores que, alcançando as águas subterrâneas, podem ser prejudiciais ao ambiente e ao homem. Segundo normas da CETESB (2001), os seguintes valores são de intervenção, ou seja, que apresentam riscos potenciais, diretos ou indiretos à saúde humana: Pb = 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Cu = 2.000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Mn = 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Zn = 5.000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Co = 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Ni = 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  e Cd = 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A Tabela 8 mostra a quantidade dos metais pesados de interesse ambiental deste trabalho (em mg) obtida em cada lixiviação em função do aumento das doses do quelante EDTA, e a Tabela 9 mostra a porcentagem da quantidade média desses metais pesados lixiviados em relação à quantidade inicial antes dos tratamentos com o quelante.

Para o Cu, a maior massa foi observada com a aplicação de 1,0  $\text{mg kg}^{-1}$  do quelante EDTA, verificada na quarta lixiviação, resultando em um valor médio de lixiviação na casa de 1,04  $\text{mg kg}^{-1}$ . A massa total obtida nas cinco lixiviações foi de 5,18  $\text{mg kg}^{-1}$ . Independentemente de o  $\text{Cu}^{2+}$  precipitar em pH 6 (o solo estudado apresentava em média pH em torno de 7,4), esse foi, relativamente aos outros metais estudados, o metal que mais lixiviou percentualmente nos percolados (4,61%), em relação à quantidade inicial do conteúdo do metal no solo. Em geral, o cobre se complexa mais fortemente e em maior proporção com substâncias orgânicas do que com Zn, Cd e Pb (ISLAM et al., 2000). Fiori (2008) também trabalhou em ensaio de lixiviação de coluna bem parecido com este trabalho, utilizando dois quelantes (EDTA e EDDS) em um Cambissolo Háplico Distrófico, textura argilosa (oriundo de uma área contaminada por resíduo de sucata automobilística em Piracicaba, SP). Apesar de o solo por ele estudado apresentar uma contaminação inicial (determinada pela metodologia USEPA 3051) de 1.495  $\text{mg kg}^{-1}$  de Zn, o autor conseguiu, com o EDDS na dose de 0,5  $\text{g kg}^{-1}$ , a maior quantidade de Cu lixiviada dos seus tratamentos e que correspondeu a menos de 1% de teor inicial do elemento na coluna. O autor realizou nove lixiviações nas suas colunas e utilizou as dosagens de 0 g; 0,25 g; 0,5 g e 0,75 g de EDTA e EDDS (separadamente) por cada kg de solo.

**Tabela 8.** Q Quantidade dos metais pesados de interesse ambiental em mg, obtida em cada lixiviação (média de três determinações) em função do aumento das doses do quelante EDTA.

METAL	EDTA (g kg <sup>-1</sup> )	Lixiviação					$\bar{X}$	$\Sigma$
		1	2	3	4	5		
		(mg)						
Cu	0,0	0,0047 a	0,0025 a	0,0019 a	0,0022 a	0,0011 a	0,0025 B	0,0125
	0,5	0,2941 a	0,5046 a	1,1552 a	0,9321 a	0,8416 a	0,7463 A	3,7316
	1,0	0,3225 a	0,8997 a	1,1777 a	1,5708 a	1,2097 a	1,0361 A	5,1803
Mn	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	0,2155 a	0,2701 a	0,1416 a	0,1105 a	0,0016 b	0,1478 A	0,7392
	1,0	0,0542 a	0,1425 a	0,1304 a	0,1047 a	0,0013 b	0,0866 AB	0,4331
Zn	0,0	0,0031 a	0,0025 a	0,0012 a	0,0014 a	0,0017 a	0,0020 C	0,0099
	0,5	0,1949 a	0,2213 a	0,3427 a	0,3068 a	0,2984 a	0,2728 B	1,3642
	1,0	0,0452 c	0,4370 b	0,6127 b	0,9964 a	0,6032 b	0,5393 A	2,6964
Cr	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	1,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Co	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	0,0051 b	0,0071 ab	0,0969 a	0,0910 a	0,0496 ab	0,0499 A	0,2497
	1,0	< L.D.	0,0247 a	0,0318 a	0,0357 a	0,0188 a	0,0222 B	0,1110
Ni	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	0,0000 c	0,0512 cb	0,0969ab	0,1092 a	0,0968 ab	0,0708 A	0,3540
	1,0	0,0000b	0,0342 ab	0,0562 a	0,0726 a	0,0449 ab	0,0416 B	0,2078
Cd	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	0,0017 a	0,0012 a	0,0029 a	0,0026 a	0,0016 a	0,0020 B	0,0101
	1,0	0,0000 c	0,0048 b	0,0053ab	0,0083 a	0,0052 ab	0,0047 A	0,0236
Pb	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	0,0086 a	0,0738 a	0,1252 a	0,1157 a	0,1112 a	0,0869 B	0,4344
	1,0	0,0374d	0,1767 cd	0,3265bc	0,6069 a	0,3491 b	0,2993 A	1,4965

Nota: Letras minúsculas iguais na mesma linha e letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença entre as lixiviações pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade.

**Tabela 9.** Porcentagem da quantidade média dos metais pesados de interesse ambiental lixiviados em relação à quantidade inicial antes dos tratamentos com o quelante EDTA.

Metal	EDTA 0,0 g.kg <sup>-1</sup>	EDTA 0,5 g.kg <sup>-1</sup>	EDTA 1,0 g.kg <sup>-1</sup>
Cu	0,01	3,32	4,61
Mn	0,00	0,08	0,05
Zn	0,00	0,43	0,85
Cr	0,00	0,00	0,00
Co	0,00	0,62	0,27
Ni	0,00	0,12	0,07
Cd	0,00	0,06	0,15
Pb	0,00	0,31	1,08

Para o Mn, a maior lixiviação ocorreu na dose 0,5 g kg<sup>-1</sup> do EDTA, e a quantidade lixiviada foi pequena (0,08%) em relação ao teor inicial do elemento na coluna. Como o solo utilizado neste experimento é bastante intemperizado (com alto teor natural de óxidos de Mn) e o Mn não possui valores orientadores para solo na lista da Cetesb, torna-se a sua análise apenas suficiente para fins de efeito competitivo iônico deste metal com os demais metais de interesse nesta pesquisa.

A maior dose do EDTA resultou na maior quantidade de Zn lixiviado. O maior valor médio de lixiviação foi de 0,99 mg kg<sup>-1</sup>, verificado na quarta percolação. A massa total obtida nas cinco lixiviações para essa dose foi de 2,70 mg kg<sup>-1</sup>. A partir desse pico de lixiviação (quarta percolação), a tendência foi de decaimento grande da massa lixiviada do Zn (quase 50%), fato esse também verificado por Fiori (2008), usando o mesmo quelante. Neste trabalho, o autor concluiu que, para o Zn, o extrator EDTA foi melhor do que o extrator EDDS em todas as doses. De acordo com Smith et al. (2001), a constante de estabilidade do Zn complexado com EDTA é maior do que a constante do elemento complexado com o EDDS. Portanto, o melhor desempenho do EDTA sobre o EDDS na lixiviação do Zn se deve a esse fato. A massa total lixiviada de Zn com a aplicação do EDTA constitui um valor baixo, e, em porcentagem, representa 0,85% da massa original do elemento no solo (52,78 mg kg<sup>-1</sup>). Barona et al. (2001) compararam a concentração de Pb, Zn e Ni antes e após a aplicação de EDTA em solos espanhóis. A contaminação original

do Zn no solo estudado era de  $722 \text{ mg kg}^{-1}$  e, após tratamento com o quelante, houve a lixiviação de 14% de elemento, que foi considerado um valor baixo pelos autores. Neste experimento, a possibilidade mais aceitável para os baixos percentuais de Zn lixiviados nas colunas é de que a maior parte do Zn estaria precipitado. De acordo com Basset et al. (1981), o íon metálico  $\text{Zn}^{+2}$  é precipitado na forma de hidróxido com pH acima de 6,0. Assim, a forma do elemento dissociada pode ter sido simplesmente precipitada em função do pH, o que poderia ter sido comprovado com o fracionamento por meio de extração sequencial (FIORI, 2008).

Para o Co, a maior lixiviação ocorreu na dose  $0,5 \text{ g kg}^{-1}$  do EDTA, e a quantidade lixiviada foi pequena, em torno de 0,62% do teor inicial do elemento na coluna. O maior valor médio de lixiviação foi de  $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$ , verificado na terceira percolação. A massa total obtida nas cinco lixiviações para essa dose foi de  $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ . A partir desse pico de lixiviação (terceira percolação), a tendência foi de um descaimento da massa lixiviada do Co.

Embora a precipitação do íon  $\text{Ni}^{+2}$  ocorra em pH 8,0 (BASSET et al., 1981), esse elemento também apresentou baixos valores nos lixiviados. Nos solos contaminados por Pb, Zn e Ni, estudados por Barona et al. (2001), a concentração inicial de Ni era de  $152 \text{ mg kg}^{-1}$ . Após o tratamento com EDTA, a extração recuperou 5% desse total, valor que os autores consideraram baixos. A maior lixiviação de Ni ocorreu na dose  $0,5 \text{ g kg}^{-1}$  do quelante, e a quantidade lixiviada foi pequena, 0,12% do teor inicial do elemento na coluna. O maior valor médio de lixiviação foi de  $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ , verificado na quarta percolação. A massa total obtida nas cinco lixiviações para essa dose foi de  $0,35 \text{ mg kg}^{-1}$ . A partir desse pico de lixiviação (quarta percolação), ao contrário do que ocorreu com os outros metais estudados, a tendência de descaimento da massa lixiviada do Ni foi muito sutil e constante, mostrando que o quelante teria ainda alguns tempos de percolações futuras. Fiori (2008) encontrou valores bem mais elevados para esse metal quando utilizou  $0,75 \text{ g kg}^{-1}$  de EDTA e EDDS (respectivamente 1,64% e 6,01% de Ni lixiviado em relação à quantidade inicial da coluna).

Para o Cd, a maior lixiviação ocorreu na dose  $1,0 \text{ g kg}^{-1}$  do EDTA, e a

quantidade lixiviada foi pequena (0,15%) em relação ao teor inicial do elemento na coluna. O maior valor médio de lixiviação foi de 0,0083 mg kg<sup>-1</sup>, verificado na quarta percolação. A massa total obtida nas cinco lixiviações para essa dose foi de 0,02 mg kg<sup>-1</sup>. A partir desse pico de lixiviação (quarta percolação), a tendência foi de um decaimento da massa lixiviada do Cd. Segundo Basset et al. (1981), o íon Cd<sup>+2</sup> é somente precipitado a partir do pH 8. Como essa faixa de pH não corresponde à faixa original do solo utilizado nas colunas, é de se esperar que outros fatores associados tenham influenciado na baixa lixiviação desse elemento. Segundo Naidu et al. (1994), em solos de cargas variáveis com altos teores de matéria orgânica ou óxidos de Fe, a concentração de Cd na solução do solo pode ser reduzida, por exemplo, pela calagem, com conseqüente redução na fitodisponibilidade e lixiviação desse elemento. A competição com outros íons metálicos, tais como Ca, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, pode inibir a adsorção de Cd. Cowan et al. (1991) explicam o forte efeito competitivo observado entre o Cd e Ca, por adsorção aos óxidos-hidróxidos de Fe, como decorrente do efeito da ação de massa nos sítios superficiais mutualmente acessíveis.

O Pb é considerado um elemento de pouca mobilidade no solo. Segundo Fiori (2008), na literatura existem diversos trabalhos que mostram o melhor desempenho do EDTA em relação ao EDDS na extração do Pb nos estudos de fitoextração induzida por agentes quelantes. Em valores altos de pH, o Pb pode precipitar-se como hidróxido, fosfato ou carbonato e pode também promover a formação de complexos Pb-matéria orgânica (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Para esse elemento, a maior lixiviação ocorreu na dose 1,0 g kg<sup>-1</sup> do quelante, e a quantidade lixiviada foi a segunda entre os metais estudados: 1,08% do teor inicial do elemento na coluna. O maior valor médio de lixiviação foi de 0,61 mg kg<sup>-1</sup>, verificado na quarta percolação. A massa total obtida nas cinco lixiviações para esta dose foi de 1,50 mg kg<sup>-1</sup>. A partir desse pico de lixiviação (quarta percolação), a tendência foi de um decaimento drástico da massa lixiviada do Pb.

Existem vários tipos de quelantes, como o EDTA, EDDS, ácidos orgânicos, entre outros, que funcionam diferentemente para cada tipo de metal, embora todos tenham por objetivo deixar o metal mais fitodisponível. Vários autores, comparando a eficiência de quelantes

orgânicos e inorgânicos para remediar metais do solo, constataram que o EDTA é um dos mais promissores (TANDY et al., 2004; NASCIMENTO et al., 2006; LOMBI et al., 2001). Contudo, o EDTA apresenta uma lenta degradação, permanecendo mais tempo ativo no solo na forma de complexo-metal, havendo risco de contaminação das águas subterrâneas, devido à sua alta mobilidade nos perfis dos solos (LOMBI et al., 2001). Frente a esse problema, tem sido proposto o parcelamento da aplicação de EDTA no solo, ou aplicação de pequenas doses para evitar a lixiviação do complexo quelante-metal (WENZEL et al., 2003). Contudo, os resultados obtidos até o momento não são conclusivos, ficando claro que o potencial de mobilidade do complexo EDTA-metal precisa ser investigado antes de se aceitar largamente essa tecnologia. Logo, essa preocupação por ser altamente minorada com a adoção de um rigor maior no projeto agrônômico, que para efeito de segurança da tecnologia, quase sempre deve vir acompanhado de um projeto de engenharia de drenagem e estruturas para ordenação e captação desses percolados em campo.

## **Análise Química do Solo**

As amostras de solo de cada coluna segregadas por perfis foram submetidas às análises químicas de rotina e às análises dos metais pesados fazendo-se o uso dos seis extratores também utilizados no experimento anterior (DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3 – para determinação de valores biodisponíveis – e Água Régia, EPA-3051 e EPA-3051-Modificado – para determinação de valores pseudototais).

## **Metais Biodisponíveis**

Os metais pesados de interesse ambiental nesta pesquisa (Cu, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Cd e Pb) das amostras pertencentes ao solo original do site contaminado foram determinados pelos métodos DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3, visando ao conhecimento dos seus novos teores fitodisponíveis, sendo que desta vez foram utilizadas diferentes doses do agente quelante EDTA.

As análises de fertilidade de rotina encontram-se na Tabela 10. Esses resultados colaboram não só para o entendimento da necessidade

ou não de se usar na tecnologia da fitorremediação, para cálculos de adubações suplementares (visando ao fornecimento de elementos essenciais às plantas), como também colaboram para o entendimento da disponibilidade dos metais pesados de interesse, por serem afetados, entre outros fatores, pela presença de outros íons competitivos nos compartimentos do solo.

Este é um experimento em parcelas subsubdivididas com delineamento experimental inteiramente casualizado (3 doses de EDTA X 3 extratores X 6 profundidades), com três repetições, perfazendo um total de 54 tratamentos, e 162 unidades experimentais. Cada unidade experimental corresponde a um anel de 825,60 cm<sup>3</sup>. A Tabela 11 apresenta a análise de variância dos teores biodisponíveis dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de três níveis de EDTA (0,0 g kg<sup>-1</sup>; 0,5 g kg<sup>-1</sup> e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com seis diferentes profundidades (0-5 cm; 5-10 cm; 10-15 cm; 15-20 cm; 20-25 cm e 25-30 cm) e três diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3).

De acordo com a Tabela 11, o efeito das doses do EDTA na biodisponibilidade dos metais pesados de interesse foi altamente significativo para todos os elementos (com exceção do Cd e do Pb). A não significância das doses do EDTA para o chumbo e para o cádmio na matriz do solo após a passagem e drenagem das precipitações pluviométricas ensaiadas pode ser atribuída às baixas concentrações originais no solo (para o Pb) e da competição iônica para o Cd, apesar do pequeno efeito da retirada desses metais das frações biodisponíveis pelo complexo metal-EDTA por meio da lixiviação nas colunas (Tabela 8, Figuras 6 e 7). Nota-se que, em média, os teores de Pb biodisponíveis foram 56%, 35% e 22% menores nos tratamentos que utilizaram o quelante em relação à média dos teores originais do solo, e 63%, 80% e 100% menores para o Cd, respectivamente, para os extratores DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3.

**Tabela 10.** Análise de fertilidade de rotina dos solos das colunas nas diferentes doses do agente quelante EDTA.

Trat.1 Prof. (cm)	pH (1:2,5)	Complexo sorativo cmolc/kg										Valor V (%)	P (mg kg-1)	C (g kg <sup>-1</sup> )	N (g kg <sup>1</sup> )	C N	CE (mS/ cm)
		Água	KCl 1N	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K+	Na+	Valor		H+	T						
								S	A <sup>3+</sup>								
T1 (0-5)	8,3	7,9	3,9	0,5	0,3	0,1	4,9	0	0	0	4,9	100	28,0	8,3	0,5	15,7	1,1
T1 (5-10)	8,4	8,0	3,8	0,4	0,3	0,1	4,6	0	0	0	4,6	100	22,7	8,6	0,6	15,7	0,8
T1 (10-15)	8,4	7,9	3,8	0,5	0,4	0,1	4,8	0	0	0	4,8	100	24,0	9,3	0,5	17,7	0,8
T1 (15-20)	8,4	8,0	4,0	0,6	0,3	0,1	5,0	0	0	0	5,0	100	22,0	8,8	0,6	15,0	0,8
T1 (20-25)	8,4	8,0	3,9	0,5	0,3	0,1	4,9	0	0	0	4,9	100	22,0	8,9	0,5	17,3	0,9
T1 (25-30)	8,3	8,0	4,0	0,8	0,4	0,2	5,3	0	0	0	5,3	100	21,0	9,2	0,6	15,3	1,1
T2 (0-5)	8,4	8,0	3,8	0,6	0,3	0,6	5,2	0	0	0	5,2	100	29,7	8,0	0,6	14,3	1,6
T2 (5-10)	8,5	8,0	3,7	0,7	0,3	0,3	4,9	0	0	0	4,9	100	29,0	8,4	0,6	14,3	1,0
T2 (10-15)	8,5	8,0	3,9	0,6	0,3	0,3	5,1	0	0	0	5,1	100	25,3	8,6	0,6	15,0	0,9
T2 (15-20)	8,5	8,0	4,2	0,5	0,3	0,2	5,1	0	0	0	5,1	100	28,3	9,1	0,6	16,0	0,9
T2 (20-25)	8,4	8,0	4,2	0,6	0,3	0,2	5,2	0	0	0	5,2	100	28,0	8,5	0,6	14,0	1,2
T2 (25-30)	8,3	8,0	4,2	0,6	0,3	0,2	5,4	0	0	0	5,4	100	29,0	8,4	0,6	14,0	1,5
T3 (0-5)	8,2	7,7	3,6	0,3	0,2	0,4	4,4	0	0	0	4,4	100	27,0	7,6	0,6	12,0	2,1
T3 (5-10)	8,4	8,0	4,1	0,4	0,2	0,6	5,3	0	0	0	5,3	100	26,7	8,2	0,6	13,7	1,7
T3 (10-15)	8,4	8,2	4,1	0,5	0,2	0,4	5,2	0	0	0	5,2	100	24,3	7,8	0,6	13,0	1,2
T3 (15-20)	8,3	7,9	3,8	0,6	0,2	0,3	4,9	0	0	0	4,9	100	25,0	8,2	0,6	14,0	1,4
T3 (20-25)	8,2	7,9	4,3	0,5	0,2	0,3	5,3	0	0	0	5,3	100	27,3	7,8	0,6	13,3	1,5
T3 (25-30)	8,2	7,9	4,2	0,6	0,2	0,3	5,3	0	0	0	5,3	100	26,7	7,9	0,6	14,3	1,7

<sup>1</sup>T1 – Tratamento com 0,0g .kg<sup>-1</sup> EDTA; T2 – Tratamento com 0,5g .kg<sup>-1</sup> do quelante EDTA; T3 – Tratamento com 1,0g .kg<sup>-1</sup> do quelante EDTA.

**Tabela 11.** Análise de variância dos teores biodisponíveis dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de três níveis de EDTA (0,0 g kg<sup>-1</sup>; 0,5 g kg<sup>-1</sup> e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com seis diferentes profundidades (0-5 cm; 5-10 cm; 10-15 cm; 15-20 cm; 20-25 cm e 25-30 cm) e três diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3).

FV	GL	Teores Biodisponíveis							
		Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
		(mg.kg <sup>-1</sup> )							
Dose	2	**	**	**	**	**	**	n.s	n.s
Profundidade	5	**	**	**	n.s	n.s	**	**	**
Extrator	2	**	**	**	**	**	**	**	**
Dose*									
Profundidade	10	n.s	**	**	n.s	n.s	n.s	**	n.s
Dose*									
Extrator	4	n.s	**	**	**	**	**	n.s	n.s
Profundidade*									
Extrator	10	n.s	**	n.s	n.s	n.s	n.s	**	n.s
Dose*									
Profundidade*	20	n.s	**	n.s	n.s	n.s	n.s	*	n.s
Extrator									
C.V. (%)		48,00	14,06	20,74	48,36	44,65	44,82	47,7	51,79

\* Significativo ao nível de 5% e \*\* Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

Gabos (2008), avaliando o efeito da aplicação de EDTA na movimentação vertical de chumbo em colunas de solo (parecidas com as colunas utilizadas neste experimento), contaminadas com 1200 mg kg<sup>-1</sup>, observou que houve movimentação vertical de Pb no solo pela adição de EDTA, principalmente quando se utilizou 0,5 g kg<sup>-1</sup> (aplicado em dose única) e parcelada em duas doses de 0,25 g kg<sup>-1</sup>.

Ainda de acordo com a Tabela 11, os efeitos das profundidades foram também altamente significativos para quase todos os elementos, com exceção de Cr e Co. Esse parâmetro mostra exatamente como foram as dinâmicas de movimentação dos metais ao longo da coluna. Logo, é muito importante que os metais que não forem absorvidos pelos vegetais plantados, com esse objetivo específico de fitoextraí-los da solução do solo, possam migrar ao longo da massa do solo e alcançar os drenos com a finalidade de serem direcionados às outras estruturas construídas (barreiras reativas e wetland) a fim de serem

capturados. Já com relação ao efeito dos diferentes extratores, os elementos apresentaram diferenças altamente significativas para os teores biodisponíveis, mostrando assim um efeito positivo no aumento da biodisponibilidade desses metais em solução. Com relação aos efeitos de interações entre as fontes de variações estudadas, observa-se que, para o Cu e o Pb, nenhuma das interações apresentou efeitos significativos e, para os elementos Cr, Co e Ni, somente a interação dose x extrator foi altamente significativa, ao contrário do Cd, que somente essa interação não foi significativa. Para o Zn, as interações dose x profundidade e dose x extrator foram altamente significativas, e, para o Mn, todas as interações foram significativas.

De maneira geral, observando a Tabela 11 e analisando os dados brutos obtidos nesta experimentação, verifica-se na verdade o grande efeito da significância indicado pelo teste F, para a comprovação ou não da validade da hipótese estabelecida neste experimento, de que a adição quantitativa de doses do quelante EDTA aumentaria a biodisponibilidade dos metais pesados de interesse nesta pesquisa. Fica evidente na tabela de análise de variância que, na maioria dos metais, os efeitos altamente significativos estão nas doses do quelante isoladas e nos extratores isolados, o que mostra claramente o efeito do quelante e de suas doses no aumento da biodisponibilidade dos metais pesados de interesse neste estudo.

Verificada a existência da significância do teste F, foram testados e comparados os efeitos dos extratores nos resultados dos metais. Deste modo, foram considerados e testados os efeitos entre os mesmos níveis do agente quelante EDTA como tratamentos do tipo qualitativo em relação aos diferentes extratores. Procedendo dessa maneira, tem-se a necessidade de se definir onde estão ocorrendo as diferenças entre os extratores, o que deve ser feito pela aplicação de um teste para a comparação de médias ou pelo uso de contrastes ortogonais. Nesse caso, optou-se pelo teste Tukey. Na Tabela 12, são apresentadas as médias dos teores biodisponíveis dos metais pesados de interesse analisados neste experimento.

**Tabela 12.** Médias dos teores biodisponíveis dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de três níveis de EDTA (0,0 g kg<sup>-1</sup>; 0,5 g kg<sup>-1</sup> e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com seis diferentes profundidades (0-5 cm; 5-10 cm; 10-15 cm; 15-20 cm; 20-25 cm e 25-30 cm) e três diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3).

Metais	EDTA (g.kg <sup>-1</sup> )	DTPA	(mg.kg <sup>-1</sup> )	
			Mehlich-1	Mehlich-3
Cu <sup>n.s</sup>	0,0	5,66 Ab	14,28 ABa	15,18 Ba
	0,5	10,42 Ab	18,43 Aa	22,06 Aa
	1,0	6,94 Ab	11,49 Bab	13,98 Ba
	X	7,67 c	14,74 a	17,11 a
Mn <sup>**</sup>	0,0	2,91 Ac	26,55 Ab	29,86 Aa
	0,5	2,55 Ac	22,91 Bb	27,72 Ba
	1,0	2,49 Ac	20,05 Cb	24,71 Ca
	X	2,65 c	23,17 b	24,48 a
Zn <sup>**</sup>	0,0	2,03 Cb	7,07 aA	6,57 Aa
	0,5	2,84 ABb	6,90 aA	7,20 Aa
	1,0	2,96 Ab	5,17 aB	5,65 Ba
	X	2,61 b	6,38 a	6,49 a
Cr <sup>**</sup>	0,0	< L.D.	0,34 Aa	0,28 Aa
	0,5	< L.D.	0,31 Aa	0,30 Aa
	1,0	< L.D.	0,21 Ba	0,19 Ba
	X	< L.D.	0,28 a	0,26 a
Co <sup>**</sup>	0,0	0,03 Bc	0,73 Ab	0,92 Aa
	0,5	0,23 Ac	0,52 Ab	0,78 Aa
	1,0	0,17 Ab	0,31 Bab	0,46 Ba
	X	0,14 c	0,52 b	0,72 a
Ni <sup>**</sup>	0,0	0,12 Bc	1,34 Aa	1,00 Ab
	0,5	0,56 Ab	1,39 Aa	1,17 Aa
	1,0	0,39 Ab	0,82 Ba	0,42 Ba
	X	0,36 c	1,18 a	0,87 b
Cd <sup>n.s</sup>	0,0	0,01 Aa	0,01 Aa	< L.D.
	0,5	0,02 Aa	0,01 Aa	< L.D.
	1,0	0,01 Aa	0,01 Aa	< L.D.
	X	0,01 a	0,01 a	< L.D.
Pb <sup>n.s</sup>	0,0	1,30 Ab	1,24 Ab	4,16 Aba
	0,5	1,53 Ab	1,48 Ab	4,62 Aa
	1,0	1,44 Ab	1,22 Ab	3,41 Ba
	X	1,42 b	1,31 b	4,08 a

Nota: Médias seguidas por mesma letra nas linhas não diferem entre si, pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade. Letras Maiúsculas contrastam doses e minúsculas contrastam os diferentes extratores.

De maneira geral, a solução extratora Mehlich-3 apresentou melhores resultados, pois foi a solução que extraiu maiores quantidades de metais biodisponíveis, seguido pelo extrator Mehlich-1. Apenas para o Cd, o DTPA foi mais eficiente na recuperação desse metal. Em relação

aos teores extraídos por esses extratores antes do uso das doses dos agentes quelantes, os resultados obtidos pós-tratamentos com EDTA mostraram uma tendência de se obter maior biodisponibilidade dos respectivos metais e os extratores recuperarem uma maior quantidade deles no solo. As únicas modificações foram observadas para a melhoria da recuperação do Zn e do Ni pelo Mehlich-1 que se assemelharam (em média) ao Mehlich-3, e o Cd também para o Mehlich-1.

Segundo Vázquez (2005), o DTPA é o extrator de referência utilizado no Estado de São Paulo e em outros muitos estados da federação. Entretanto, existe muita discussão sobre a eficiência desse quelante para solos contaminados numa extração simultânea de metais, pois o excesso de metais pode exceder a capacidade de saturação desse quelante. As menores extrações observadas para o DTPA podem ser explicadas pelo fato de as soluções com ácidos extraírem mais metais do que os encontrados na fração disponível. Gonçalves (2008), analisando a fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística, utilizou três extratores (ácido acético, ácidos orgânicos e DTPA) e concluiu que as quantidades retiradas de Cd, Cu, Mn, Pb e Zn pelos três extratores se correlacionaram significativamente com as quantidades acumuladas desses elementos na parte aérea da cultura de alface, indicando a possibilidade de qualquer um desses três métodos ser usado na predição de suas quantidades disponíveis para as plantas. Contudo, esses resultados devem ser vistos com cautela, haja vista que os níveis de contaminação daquele trabalho são bem superiores aos níveis do presente trabalho e, logicamente, a correlação positiva na parte aérea da alface se deveu a um bom índice de biodisponibilidade desses elementos na solução do solo. Entretanto, o método DTPA foi o que melhor correlacionou com as quantidades fitodisponíveis de Cd e Cu e obteve praticamente o mesmo coeficiente de correlação linear que os ácidos orgânicos para o Zn, diferentemente dos resultados desta presente pesquisa, que apontou apenas para o elemento Cd a sua eficiência como extrator.

Neste experimento, os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 obtiveram altos coeficientes lineares de correlação e altíssima significância

entre eles, praticamente para todos os elementos determinados, com exceção do Cd, que não teve correlação nem foi significativo, já que para esse elemento o M-3 não foi eficiente na extração (Tabela 13). Para o Cr e o Pb, os extratores se correlacionaram em 50% com altíssima significância. De modo geral, novamente o extrator Mehlich-3 foi o mais indicado como bom extrator para todos os metais pesados analisados de interesse nesta pesquisa, não sendo indicado neste caso somente para o Cd (Tabela 12). Abreu et al. (1995), trabalhando com esses mesmos extratores aqui testados, visando à comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais (Pb, Cd, Cr e Ni) em 31 amostras de solos paulistas, concluíram que os métodos Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA devem ser utilizados com cautela para avaliar a disponibilidade desses metais em solos não contaminados ou com baixas concentrações desses metais, já que, de maneira geral, os métodos testados foram ineficientes para avaliar a disponibilidade dos metais (Pb, Cd, Cr e Ni) para as plantas testadas de trigo, e Pb e Cd para as plantas testadas de feijão, considerando que é provável que isso ocorra devido aos baixos teores existentes nos solos analisados.

O extrator Mehlich-1 teve boa recuperação para os elementos Cu, Zn, Cr, Ni e Cd. Vale salientar que Mehlich-1 e DTPA são os extratores oficialmente utilizados no Laboratório de Fertilidade da Embrapa Solos para determinação de micronutrientes de interesse na fertilidade do solo e da nutrição vegetal. Como o próprio nome já diz, agronomicamente o conceito de micronutrientes estabelece aqueles elementos absorvidos pelas plantas em pequeníssimas proporções e que satisfazem um ou mais dos critérios de essencialidade estabelecidos por Arnon (1950).

O extrator DTPA foi eficiente apenas na determinação do Cd biodisponível. A importância de se estabelecer um bom extrator para o Cd biodisponível é grande, pois esse elemento, juntamente com o Ni e o Zn, é mais facilmente lixiviado que o Cu e Pb, constituindo, portanto, potencial poluidor das águas subterrâneas, além do fato de ser um elemento não essencial para as plantas e animais e altamente tóxico, mesmo em baixas concentrações. Nos humanos, a toxicidade

se manifesta na redução do crescimento, retenção de Na e hipertensão, além de produzir efeitos adversos em algumas enzimas, na reprodução e nos níveis de alguns elementos-traços nos tecidos (DOYLE, 1977). Em plantas, vários relatos na literatura estabelecem que o Cd é um dos metais pesados mais fitotóxicos e, mesmo em plantas cultivadas em solos poluídos que podem acumular Cd em níveis subfitotóxicos, aumenta o risco para os consumidores, uma vez que mesmo pequenas concentrações nos alimentos representam um significativo efeito adverso para a saúde humana e animal.

O Cd tende a ser mais móvel nos solos e, portanto, mais disponível para as plantas que muitos outros elementos-traços, incluindo Pb e Cu (ALLOWAY, 1990; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Essa alta mobilidade é atribuída ao fato de que o Cd é adsorvido bastante fracamente na matéria orgânica, argilominerais e óxidos do solo em pH inferior a 6,0 (McBRIDE, 1994). Esse fato explica a eficiência do extrator DTPA para esse elemento, já que grande parte das frações biodisponíveis estão em solução ou fracamente adsorvidas nas partículas do solo, propiciando uma maior eficiência do processo de quelatação do DTPA com o metal.

**Tabela 13.** Coeficientes de correlação linear simples para a determinação dos teores de cada metal pesado entre métodos biodisponíveis (DTPA, Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M-3)) e teores pseudototais (Água Régia (AR), EPA 3051 e EPA 3051 Modificado).

Teores Biodisponíveis																
	Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb								
Método de extração	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA										
M-1	0,9**	0,8**	0,9**	0,4*	0,9**	0,4*	0,5**	0,0**	0,9**	-0,4**	0,8**	0,2**	0,0**	0,6**	0,5**	0,8**
M-3	1,0**	0,9**	1,0**	0,3**	1,0**	0,6**	1,0**	0,0**	1,0**	-0,03**	1,0**	0,2**	1,0**	0,0**	1,0**	0,5**
Teores Pseudototais																
	Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb								
Método de extração	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051											
EPA 3051	1,0**	0,7**	1,0**	0,4*	1,0**	0,3*	1,0**	0,7**	1,0**	0,0**	1,0**	-0,4**	1,0**	0,7**	1,0**	0,0**
EPA 3051 M	0,8**	0,7**	0,6**	0,4*	0,5**	0,7**	0,7**	0,7**	0,0**	0,2**	0,7**	-0,5**	0,8**	0,6**	0,2**	-0,1**

\*\* Significativo ao nível de 1%; \* Significativo ao nível de 5%; n.s. Não significativo.

Embora vários atributos dos solos possam afetar a biodisponibilidade de Cd, a quantidade total do elemento presente nos solos é um dos principais fatores que afetam o conteúdo de Cd nas plantas. O Cd, juntamente com Mn, Zn, B, Mo e Se, é prontamente translocado para a parte aérea das plantas após a absorção pelas raízes (FLORDN et al., 1993), sendo a capacidade das plantas em acumular Cd altamente variável em relação à sua concentração no solo. Concentrações médias em alguns produtos agrícolas situam-se entre 0,03 e 3,0 mg kg<sup>-1</sup> da matéria seca (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Corroborando com outros resultados citados na literatura que solos com baixos teores de metais pesados apresentam dificuldades para a escolha de um extrator eficiente para a determinação das frações biodisponíveis, Haq et al. (1980) testaram nove extratores (água régia; DTPA; NTDAs; ADTA, ácido acético, acetato de amônio, água, ácido clorídrico e cloreto de alumínio) e constataram que nenhum dos métodos foi eficiente para avaliar a disponibilidade de Cd. Entretanto, quando o elemento analisado foi o Ni, houve destaque para o ácido acético. Já Bidwell e Dowdy (1987) comentam que, embora os teores de Cd extraído do solo com DTPA ou com HNO<sub>3</sub> tenham sido altamente correlacionados com a sua absorção pelas plantas de trigo, o emprego dessas soluções deve ser cauteloso porque os valores encontrados podem não refletir a realidade da disponibilidade do metal no solo.

Percebe-se, na literatura, que os métodos de extração com DTPA e Mehlich-1 têm tido sucesso para avaliar a disponibilidade de Pb, Cd, Cr e Ni, principalmente em solos com altos teores desses elementos (ABREU et al., 1995). Korcak e Fanning (1978) verificaram que os teores de Cd e Zn em plantas de milho foram significativamente correlacionados com a extrairabilidade desses elementos pelos extratores Mehlich-1 e DTPA, em solos com níveis excessivos.

As Figuras 9 a 16 mostram as distribuições, em diferentes profundidades ao longo dos perfis das colunas, das concentrações biodisponíveis dos metais pesados solubilizados nos solos pelas aplicações das doses de EDTA e recuperados pelos diferentes extratores (DTPA,

M-1 e M-3). As análises desses perfis possibilitam obter inferências a respeito da movimentação dos metais ao longo da coluna, tanto das frações biodisponíveis como nas frações pseudototais. O entendimento dessa dinâmica é de extrema importância não só para observação dos fenômenos de transporte dos metais no perfil do solo, mas também na escolha de espécies vegetais que apresentam uma constituição de arquitetura do sistema radicular mais adequada para interceptação desses metais nas profundidades mais adequadas ao longo da profundidade do solo. De uma maneira geral, observa-se um comportamento geométrico das curvas em profundidade no formato de um “embarrigamento inverso” no sentido do eixo das abscissas que significa que, com exceção do Cr e Mn, existe uma clara tendência de que esses metais estão migrando juntamente com a água de percolação para os compartimentos inferiores das colunas, ou seja, estão percolando para o sistema de drenagem delas. Esse comportamento é muito interessante, pois, nas confecções das colunas, foram utilizados solos dos hot-spots homogeneizados fisicamente (amostras compostas oriundas de várias amostras simples) e teoricamente com uma distribuição uniforme ao longo de toda a coluna. Como o tempo de residência das massas de água que percolam nas colunas tende a ser maior no meio para as partes inferiores das colunas, a reatividade do quelante fica mais pronunciada nesses compartimentos, juntamente com o fenômeno de fluxo de massa (ou transferência de massa) e difusão (que são os principais processos de fluxo iônico no solo) que se potencializa nessas regiões. A difusão é o movimento de íons devido ao gradiente de atividade, e a transferência de massa é o movimento de íons arrastados pelo fluxo de água (REICHARDT, 1985). Isso explica as configurações geométricas do início e do final das curvas que mostram uma maior concentração desses metais nos topos e nas bases das colunas. Nos topos, a influência do pouco tempo de residência da solução do solo próximo à capacidade de campo explica suas maiores concentrações metálicas, pois, nas irrigações provocadas no experimento, em doses elevadas de água (com a finalidade de preencher em média 70% da porosidade desse solo), a componente potencial gravitacional prevalece em relação às outras

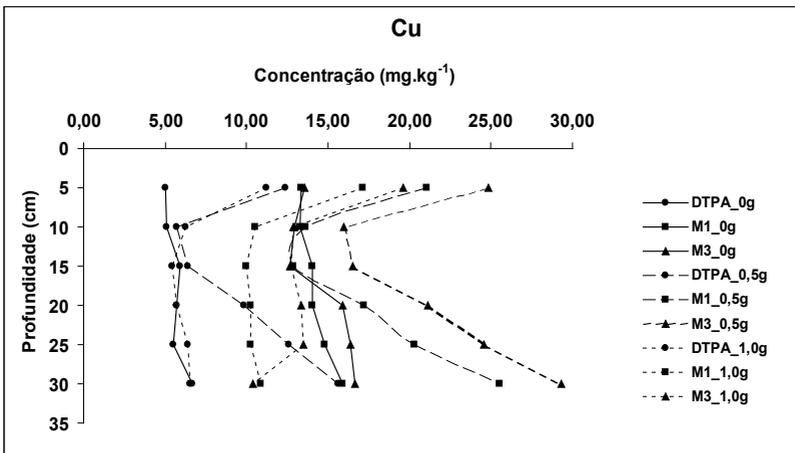
componentes do potencial total da água no solo ( $\psi = \psi_p + \psi_g + \psi_{os} + \psi_m$ ) nas primeiras horas dos eventos. Já nas bases das colunas, os poucos eventos de irrigação (somente cinco num intervalo a cada 15 dias em dois meses) não foram suficientes para criarem maiores depleções iônicas (principalmente nos últimos segmentos dos anéis) devido, em grande parte, ao fenômeno de difusão. Se o experimento durasse mais 2 ou 3 eventos de irrigação, provavelmente essa zona de concentração metálica diminuiria e esses metais sairiam do sistema junto com a água drenada. Com exceção do manganês, as curvas e as equações de regressões ajustadas para as concentrações dos metais pesados de interesse presente em cada lixiviado mostram essa tendência, pois as maiorias dos modelos matemáticos mostram ajustes lineares e quadráticos positivos, o que significa ainda possibilidade de lixiviação desses elementos químicos nos percolados (Figuras 1 a 7).

As Figuras 17 a 24 mostram e comparam as médias das distribuições nas mesmas profundidades das concentrações biodisponíveis dos metais pesados solubilizados nos solos pelas aplicações das doses de EDTA e recuperados pelos diferentes extratores (DTPA, M-1 e M-3). Essa análise gráfica é importante, pois permite visualizar espacialmente as diferenças ou não dos tratamentos, bem como as atuações dos extratores independentes dos tratamentos com uso do agente quelante EDTA.

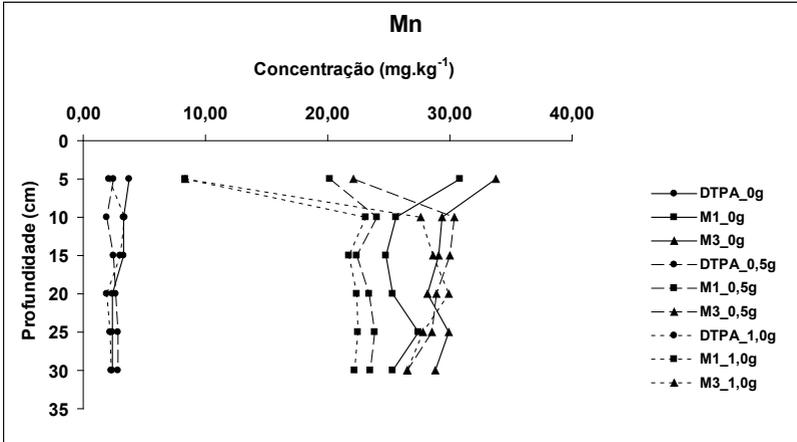
A primeira importante informação que se extrai dos gráficos é de que, para a maioria dos elementos, com exceção do Cd e Pb, na dose 0 (sem uso do EDTA), os extratores M-1 e M-3 foram mais eficientes na extração dos metais do que o método DTPA, e não diferiram pelo teste de médias entre si (M-1 e M-3) em todas as profundidades, mostrando novamente não haver diferença estatística no uso de uma metodologia ou de outra para a determinação desses metais em solos com baixas concentrações desses metais. Para o elemento Pb, o Mehlich-3, também em todas as profundidades, extraiu maiores concentrações desse metal em relação às metodologias Mehlich-1 e DTPA, assim como Mitsch e Gosselink (1993) observaram também maiores valores recuperados pela metodologia Mehlich-3 para extrair Pb, Cd, Ni e Cr de solos sob

influência dos rios Green e Pond, no oeste de Kentucky (EUA). Para o Cd, sem aplicação do quelante, o Mehlich-3 não conseguiu recuperar valores de concentração maiores do que o limite de detecção do ICP OES utilizado. Para esse elemento, o DTPA, apesar de apresentar médias menores do que o Mehlich-1, não diferiu pelo teste Tukey.

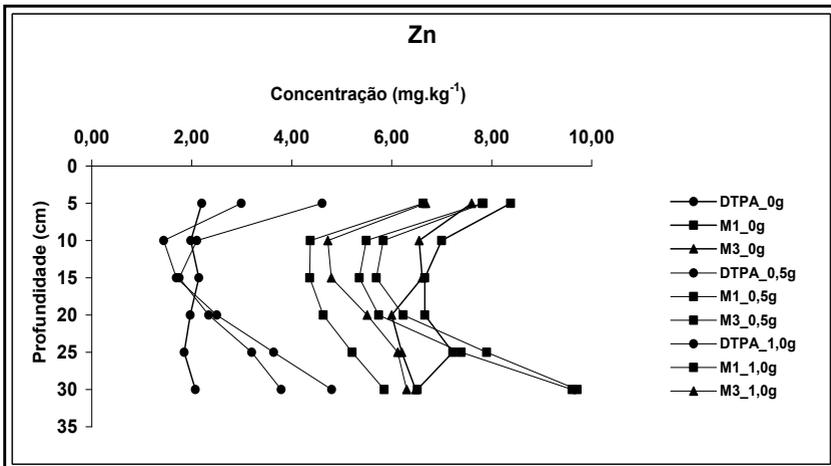
Na utilização das dosagens de 0,5 g kg<sup>-1</sup> de EDTA, os três extratores não diferiram estatisticamente para os elementos Cu e Cd. Para o Zn, Cr, Co e Ni, os extratores M-1 e M-3 foram iguais e extraíram maiores concentrações do que o DTPA. Para o Mn, o M-3 foi melhor do que o M-1, que por sua vez foi melhor do que o DTPA. Já para o Pb, o M-3 foi melhor do que os outros extratores que não se diferenciaram entre si. Já nas doses de 1,0 g kg<sup>-1</sup>, os três extratores não diferiram para Cu, Co e Ni. Para o Zn e Cr, os extratores M-1 e M-3 foram iguais e extraíram maiores concentrações do que o DTPA. Para o Mn, nessa dose, também o M-3 foi melhor do que o M-1, que por sua vez foi melhor do que o DTPA. Já para o Pb, o M-3 foi melhor do que os outros extratores, que não se diferenciaram entre si.



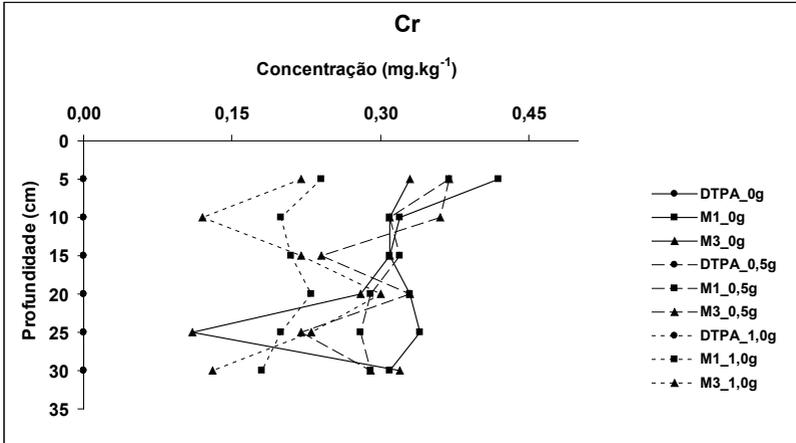
**Figura 9.** Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Cu solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



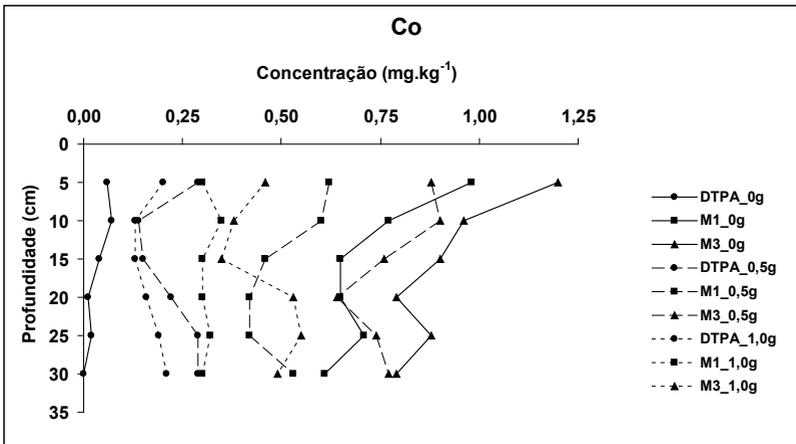
**Figura 10.** Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Mn solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



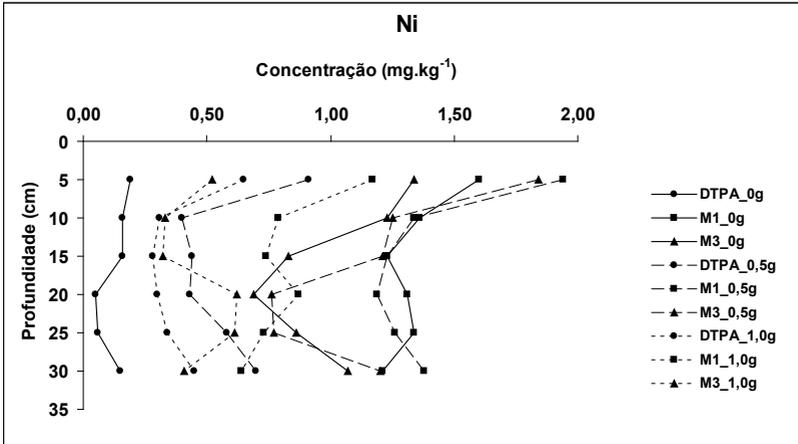
**Figura 11.** Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Zn solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



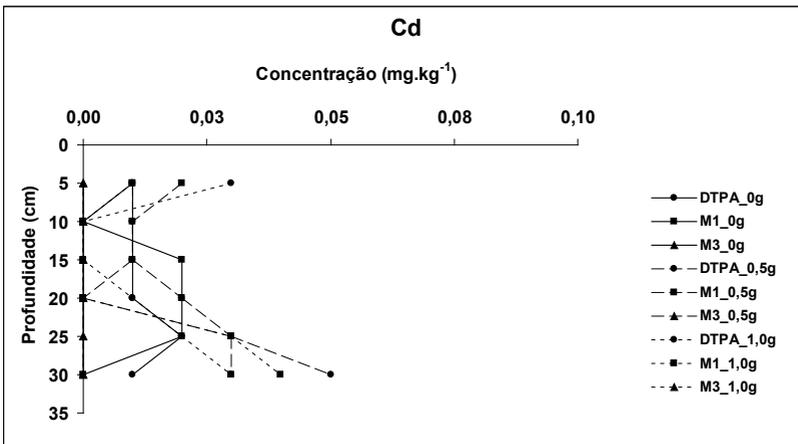
**Figura 12.** Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Cr solubilizado nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



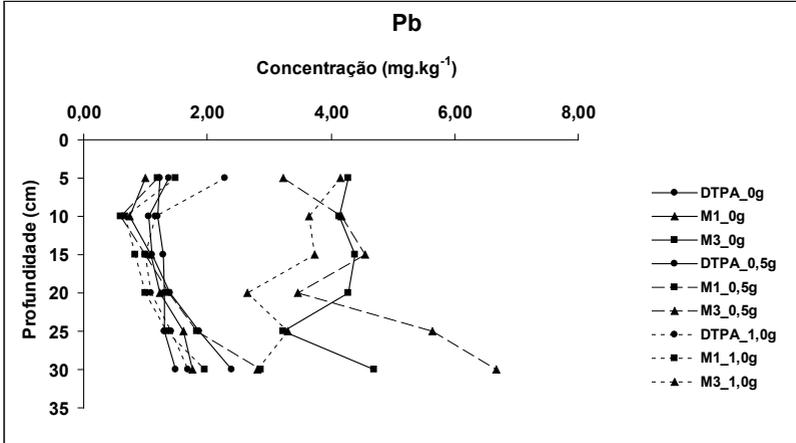
**Figura 13.** Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Co solubilizado nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



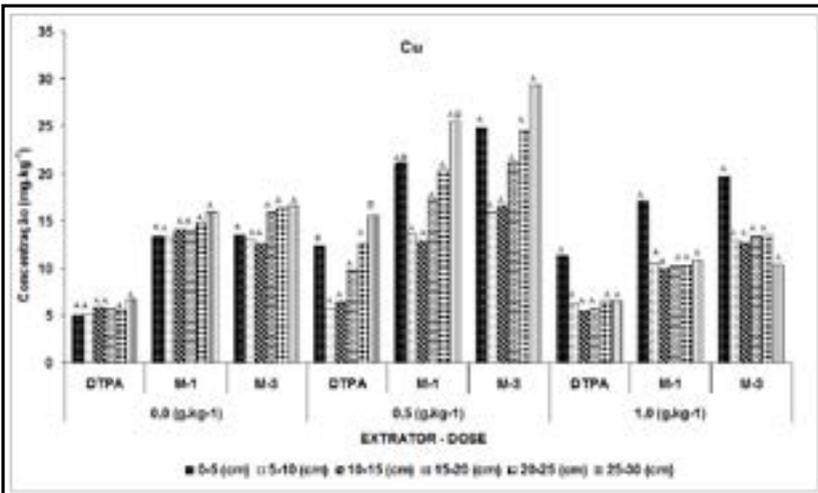
**Figura 14.** Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Ni solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



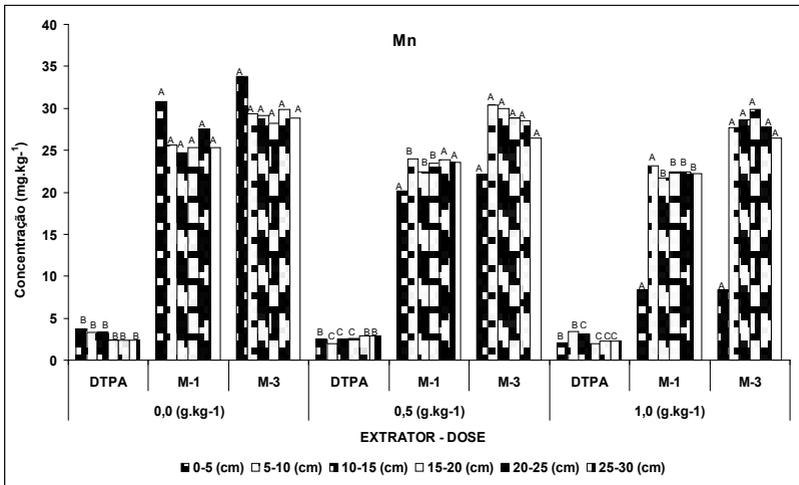
**Figura 15.** Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Cd solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



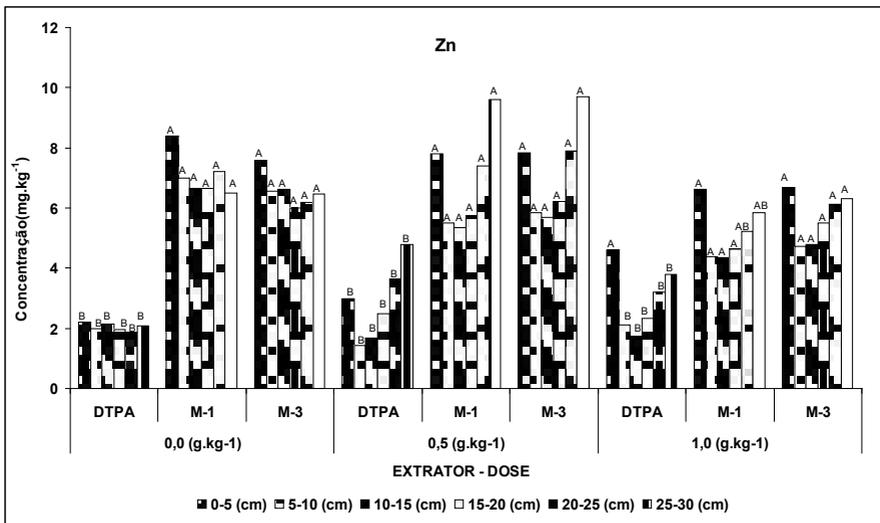
**Figura 16.** Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Pb solubilizado nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



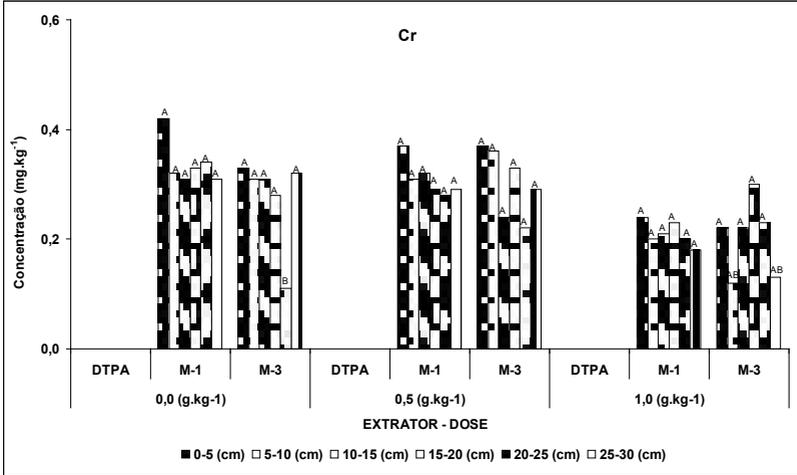
**Figura 17.** Concentração Biodisponível do Cu nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA ( $0,0$ ;  $0,5$  e  $1,0 \text{ g.kg}^{-1}$ ), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



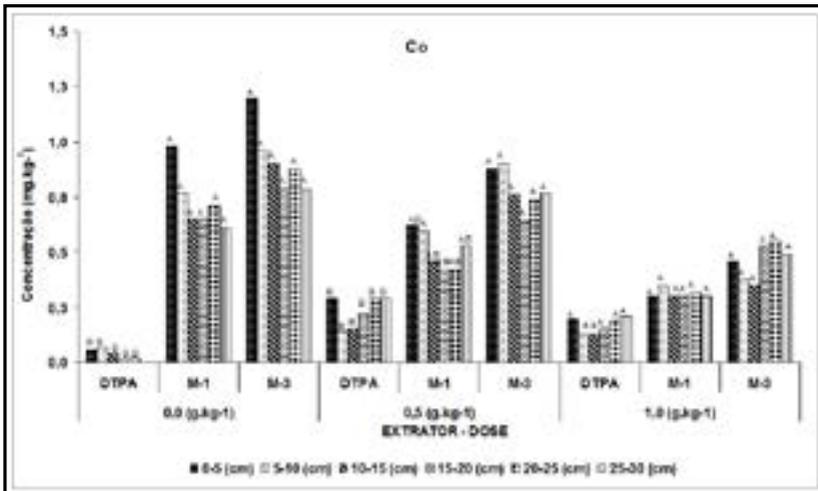
**Figura 18.** Concentração Biodisponível do Mn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



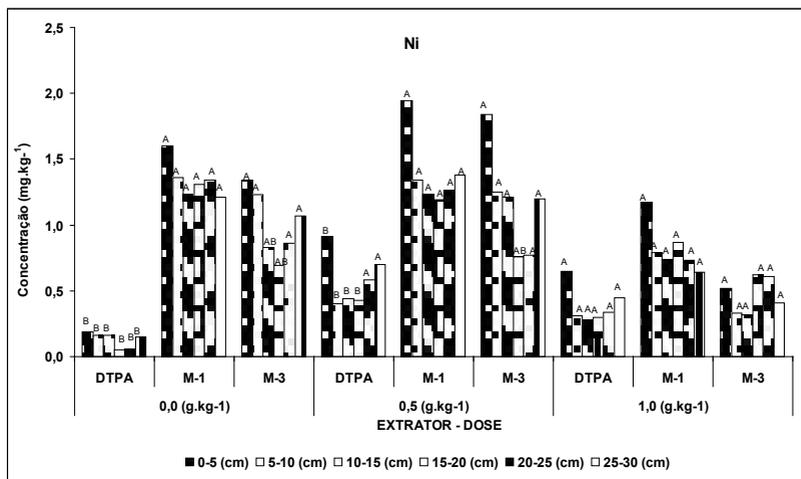
**Figura 19.** Concentração Biodisponível do Zn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



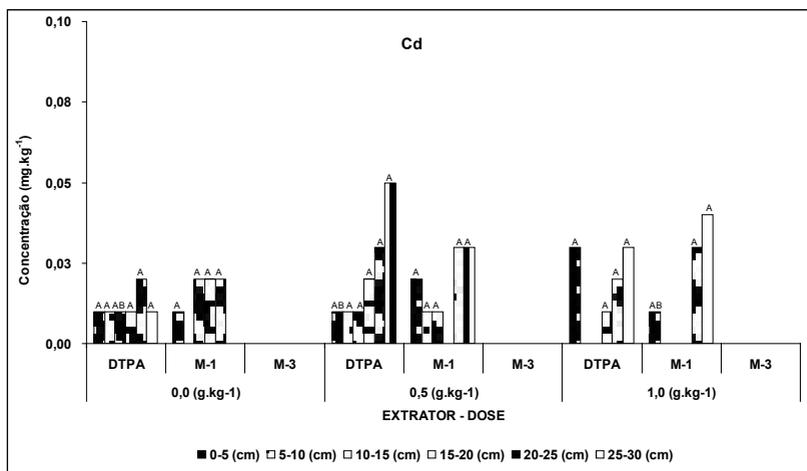
**Figura 20.** Concentração Biodisponível do Cr solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



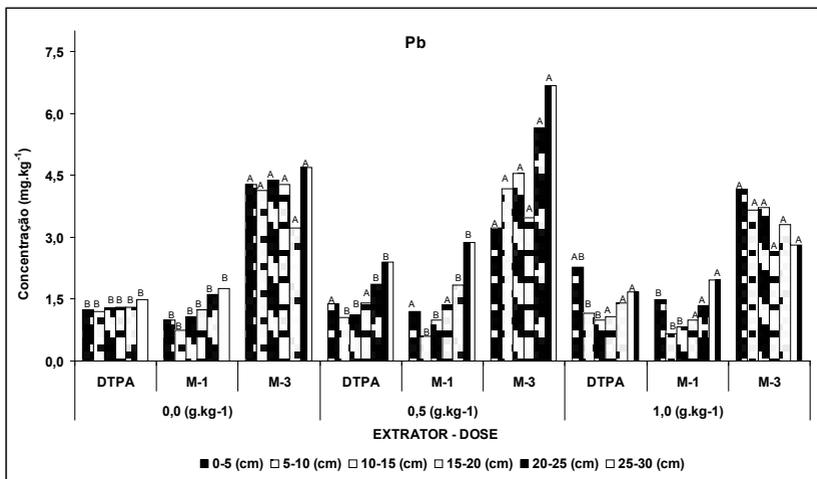
**Figura 21.** Concentração Biodisponível do Co solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



**Figura 22.** Concentração Biodisponível do Ni solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



**Figura 23.** Concentração Biodisponível do Cd solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



**Figura 24.** Concentração Biodisponível do Pb solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

## Metais Pseudototais

Os metais pesados de interesse ambiental nesta pesquisa (Cu, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Cd e Pb) das amostras pertencentes ao solo original do site contaminado foram determinados pelos métodos Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 modificado, visando ao conhecimento dos seus novos teores pseudototais, sendo que desta vez foram utilizadas nesses solos diferentes doses do agente quelante EDTA.

A Tabela 14 mostra a análise de variância dos teores pseudototais dos metais pesados de interesse após a aplicação das doses do quelante EDTA. De acordo com a tabela, o efeito das doses do EDTA nas concentrações pseudototais dos metais pesados de interesse foi altamente significativo para a maioria dos elementos, com exceção do Co e do Ni. Já quando o fator de variação foi a profundidade, com a exceção do Pb, os outros elementos não tiveram significância, mostrando, assim, que esse parâmetro não foi influenciado pela

aplicação do quelante. Já os extratores foram altamente significativos na maioria dos metais, exceção para o Cu, mostrando diferenças na capacidade de recuperação desses metais pelos extratores. Com relação às interações, seus efeitos foram acusados somente no Pb. Praticamente não ocorreu nenhuma interação significativa para o restante dos metais.

Embora o Pb seja um dos metais com menor mobilidade no solo (ALLOWAY, 1990), a adição de EDTA aumentou a sua movimentação vertical. Pereira (2005), avaliando o desempenho de algumas culturas agrícolas em solos contaminados por Pb na presença e ausência de EDTA ( $0,0 \text{ g kg}^{-1}$  e  $0,5 \text{ g kg}^{-1}$ ), observou que os metais que possuem afinidade com o complexante EDTA (Pb, Al e Fe) tiveram suas concentrações, na solução do solo, alteradas pela presença do EDTA, influenciando a absorção desses elementos pela planta. Isso possui grande importância para os solos brasileiros, que apresentam altos teores de ferro e alumínio. O autor observou que, na presença do quelante EDTA, mais de 90% do total das formas de Pb e Fe foram complexados. Segundo Baccan et al. (2001), dentre os metais presentes no solo, o Fe e o Pb são os que apresentam maiores constantes de formação para complexação com o íon EDTA<sup>-4</sup>. Portanto, a eficiência do quelante em formar complexos com o Pb pode ser reduzida na presença de outros elementos que também possuem afinidade por ele, tais como: Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> (GEEBELEN et al., 2002). Quando o Pb se encontra em menor concentração no solo, a formação do complexo FeEDTA<sup>-</sup> será favorecida em relação ao complexo PbEDTA<sup>-2</sup>. Em altas concentrações de Pb no solo, o inverso poderá ocorrer. Portanto, dependendo da concentração em que se encontram, podem competir entre si para a formação de complexos com EDTA<sup>-4</sup>.

**Tabela 14.** Análise de variância dos teores pseudototais dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de três níveis de EDTA (0,0 g kg<sup>-1</sup>; 0,5 g kg<sup>-1</sup> e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com seis diferentes profundidades (0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25 e 25-30 cm) e três diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 modificado).

FV	GL	Teores Pseudototais							
		Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
		(mg.kg <sup>-1</sup> )							
Dose	2	**	**	**	**	n.s	n.s	**	**
Profundidade	5	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	**
Extrator	2	n.s	**	**	**	**	**	**	**
Dose* Profundidade	10	n.s	**	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	**
Dose* Extrator	4	n.s	n.s	n.s	**	n.s	*	**	*
Profundidade* Extrator	10	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	**
Dose* Profundidade* Extrator	20	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	**
C.V. (%)		32,02	11,65	17,55	10,88	85,07	39,17	14,58	5,94

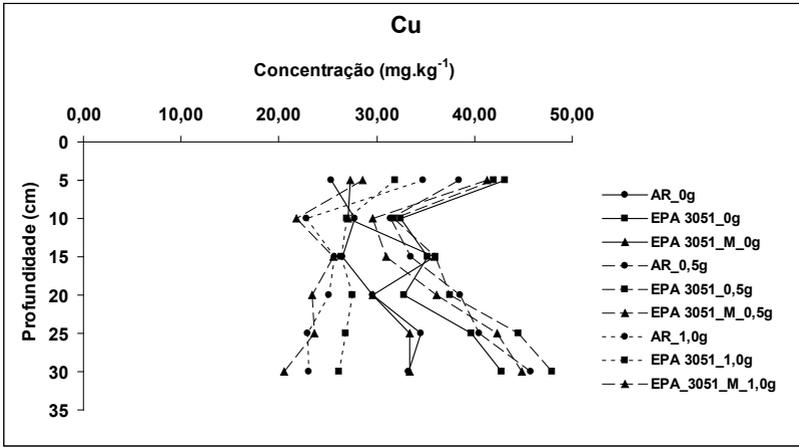
\* Significativo ao nível de 5% e \*\* Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

A Tabela 15 mostra as médias dos teores pseudototais dos metais pesados encontrados nesta pesquisa utilizando diferentes doses de EDTA e diferentes extratores químicos. A aplicação das doses do quelante EDTA em relação aos teores pseudototais praticamente só foi diferenciada estatisticamente pelo teste de médias para os elementos Cr e Cd nas maiores doses utilizadas (1,0 g kg<sup>-1</sup>), não tendo praticamente nenhuma diferença em relação aos extratores utilizados em relação às doses de EDTA. Já visando às recuperações dos metais pelos diferentes extratores, a água régia foi o extrator que mais recuperou os metais, com exceção de Ni e Pb, que foram mais recuperados pelas metodologias EPA 3051 e EPA 3051-Modificado.

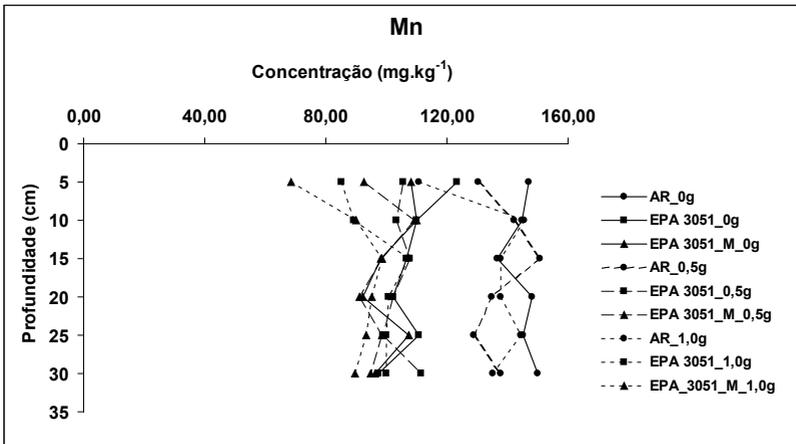
**Tabela 15.** Médias dos teores pseudo-totais dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de 3 níveis de EDTA, com 7 diferentes profundidades e 3 diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 modificado).

Metais	EDTA (g.kg <sup>-1</sup> )	Água Régia	EPA 3051 (mg.kg <sup>-1</sup> )	EPA 3051 MOD
Cu <sup>n.s</sup>	0,0	29,37 Bb	37,68 Aa	31,10 Aab
	0,5	38,02 Aa	39,96 Aa	37,54 Aa
	1,0	25,72 Ba	27,63 Ba	23,93 Ba
	X	31,04 a	35,09 a	30,85 a
Mn <sup>**</sup>	0,0	145,33 Aa	108,50 Ab	102,03 Ab
	0,5	137,44 Aa	104,91 ABb	97,44 ABb
	1,0	135,16 Aa	97,07 Bb	89,23 Bb
	X	139,31 a	103,49 b	96,23 c
Zn <sup>**</sup>	0,0	60,59 Ba	42,58 bA	42,92 Ab
	0,5	67,86 Aa	41,84 bA	43,19 Ab
	1,0	57,17 Ba	37,89 bA	37,06 Ab
	X	61,87 a	40,77 b	41,06 b
Cr <sup>**</sup>	0,0	28,50 Ba	22,90 bC	24,54 Cb
	0,5	33,84 Aa	25,93 bB	25,25 ABb
	1,0	36,10 Aa	29,66 bA	27,77 Ab
	X	32,81 a	26,16 b	26,19 b
Co <sup>**</sup>	0,0	3,48 Aa	1,96 Aa	1,83 Aa
	0,5	3,42 Aa	3,17 Aa	1,84 Aa
	1,0	2,48 Aab	3,32 Aa	1,34 Ab
	X	3,12 a	2,82 a	1,67 b
Ni <sup>**</sup>	0,0	10,43 Ab	16,37 Aa	11,08 Ab
	0,5	10,60 Ab	14,59 ABa	11,30 Aab
	1,0	13,30 Ab	12,07 Ba	9,99 Aa
	X	11,44 b	14,34 a	10,79 b
Cd <sup>n.s</sup>	0,0	3,33 Ba	1,75 Cc	2,48 Bb
	0,5	3,34 Ba	2,15 Bc	2,66 ABb
	1,0	3,98 Aa	2,87 Ab	2,97 Ab
	X	3,55 a	2,26 c	2,70 a
Pb <sup>n.s</sup>	0,0	18,41 Ab	21,94 Aa	21,50 Aa
	0,5	18,83 Ab	21,13 Aa	22,07 Aa
	1,0	17,38 Ab	19,80 Aa	20,72 Aa
	X	18,22 b	20,81 a	21,24 a

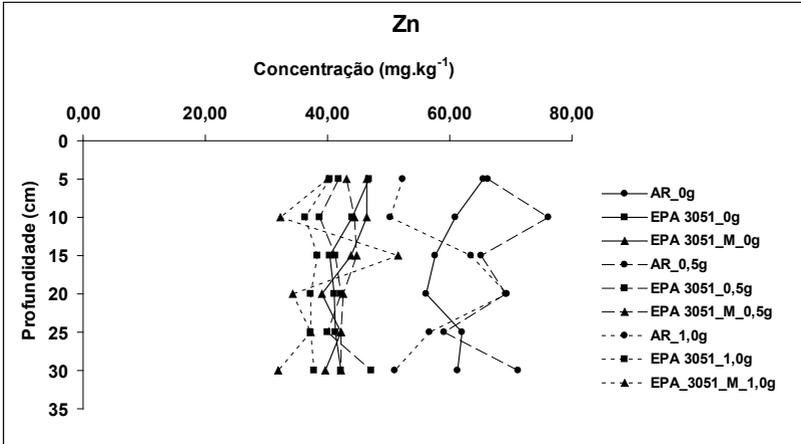
Médias seguidas por mesma letra nas linhas não diferem entre si, pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade. Letras maiúsculas contratam doses e minúsculas contrastam os diferentes extratores.



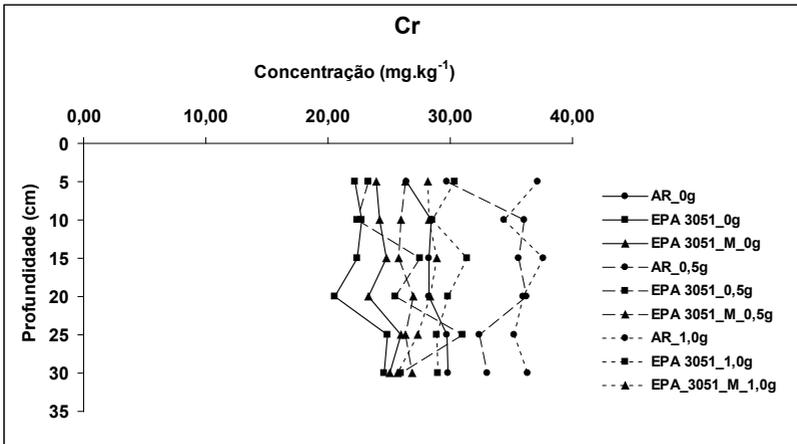
**Figura 25.** Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Cu nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



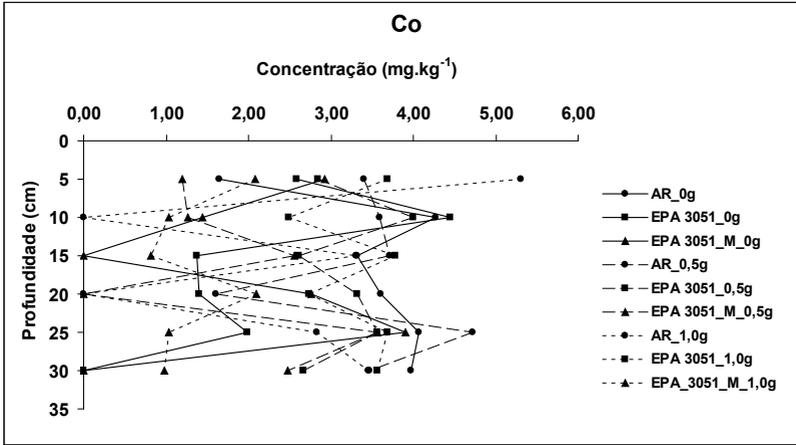
**Figura 26.** Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Mn nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



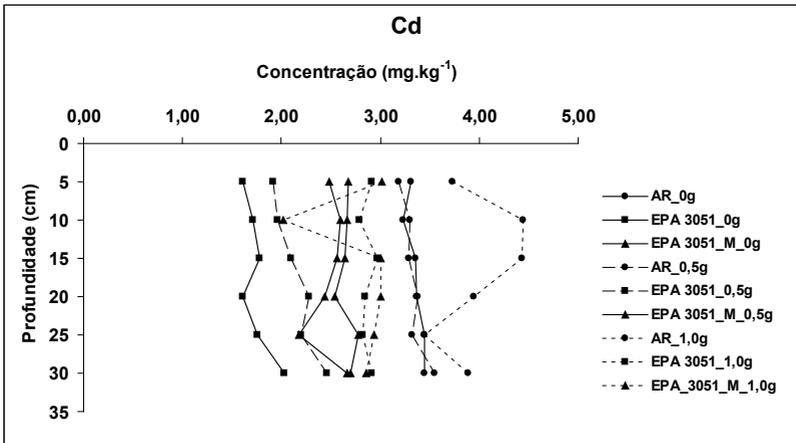
**Figura 27.** Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Zn nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



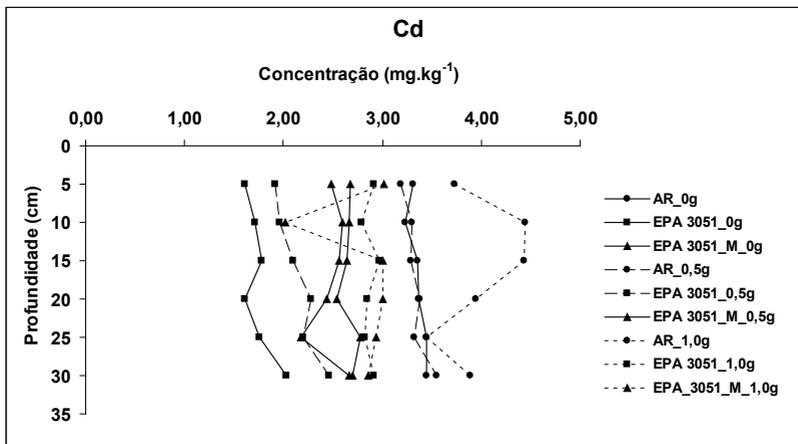
**Figura 28.** Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Cr nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



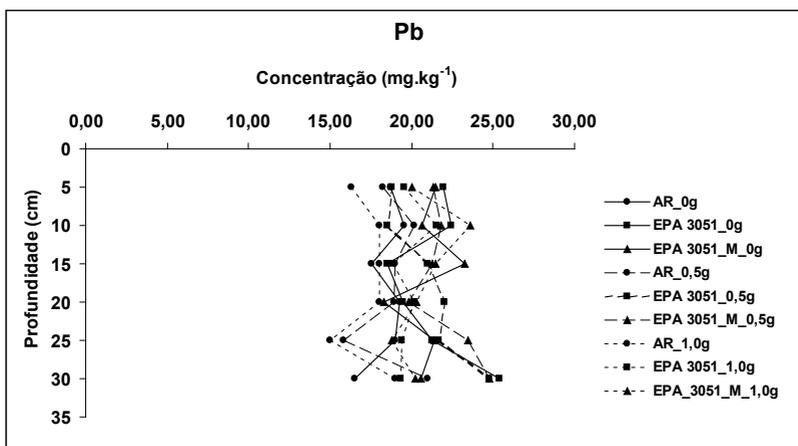
**Figura 29.** Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Co nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



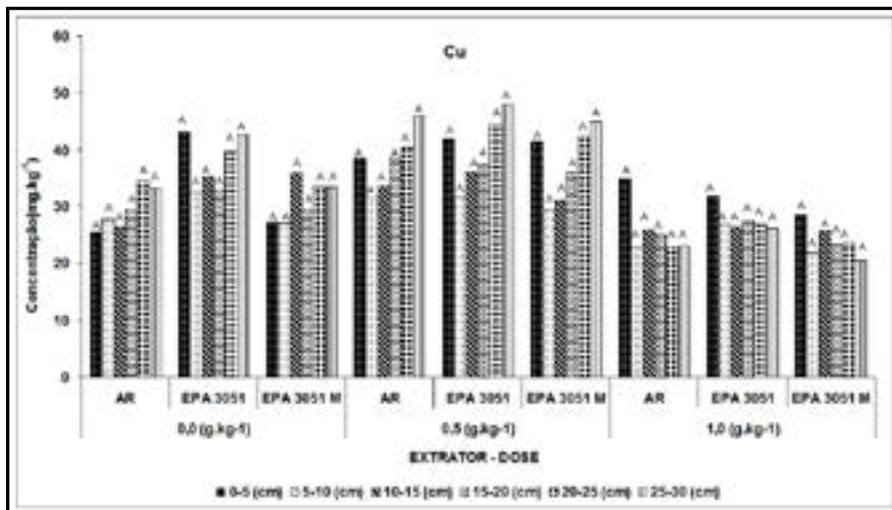
**Figura 30.** Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Ni nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



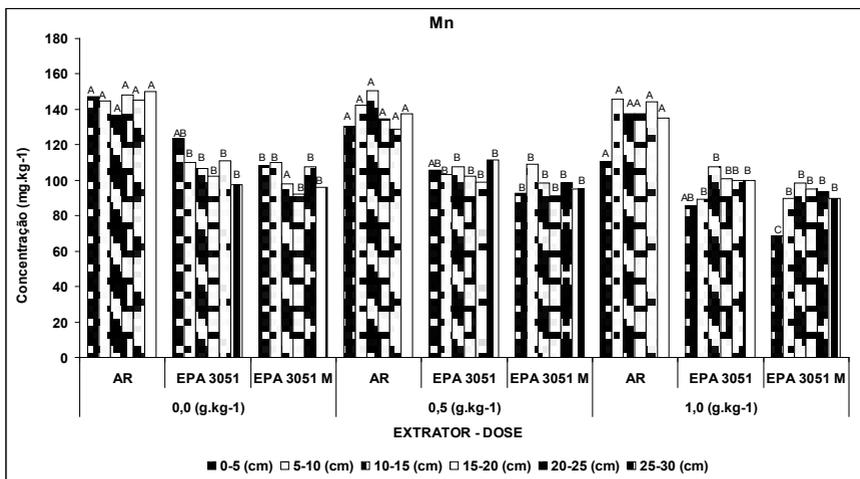
**Figura 31.** Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Cd nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



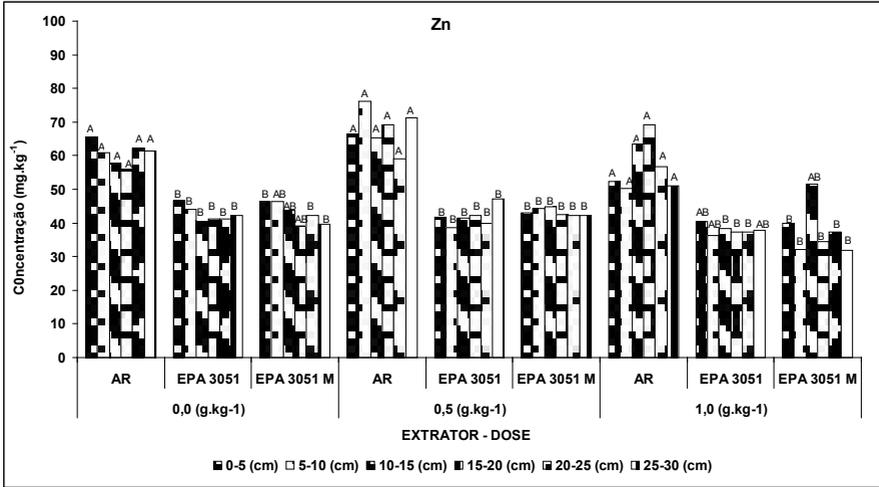
**Figura 32.** Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Pb nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.



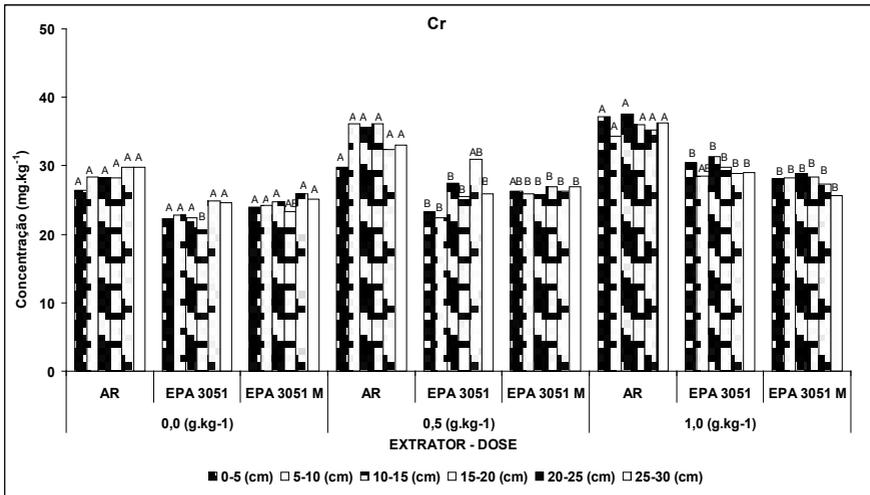
**Figura 33.** Concentração pseudo-total do Cu nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



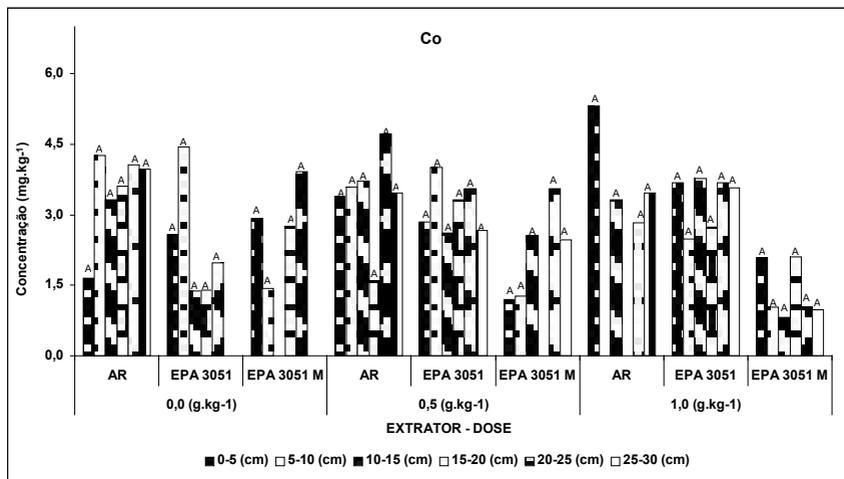
**Figura 34.** Concentração pseudo-total do Mn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



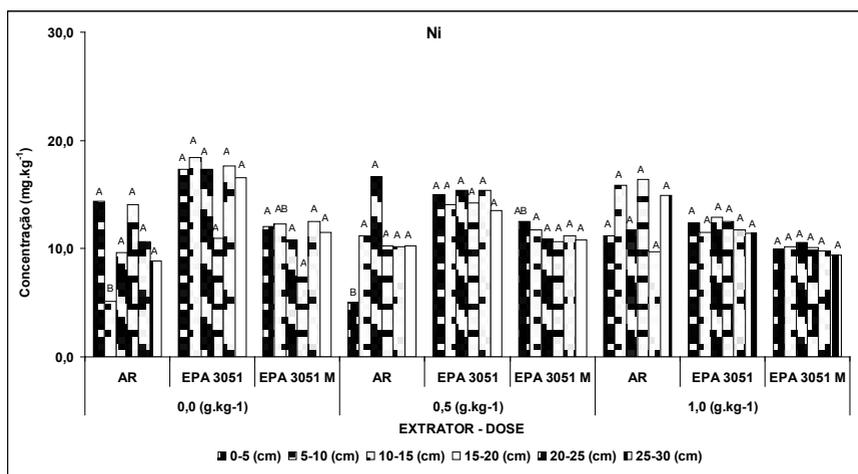
**Figura 35.** Concentração pseudo-total do Zn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



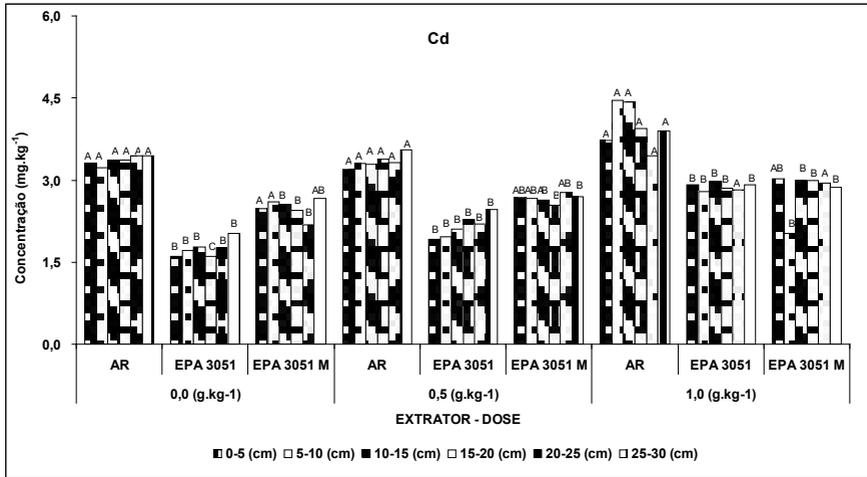
**Figura 36.** Concentração pseudo-total do Cr nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



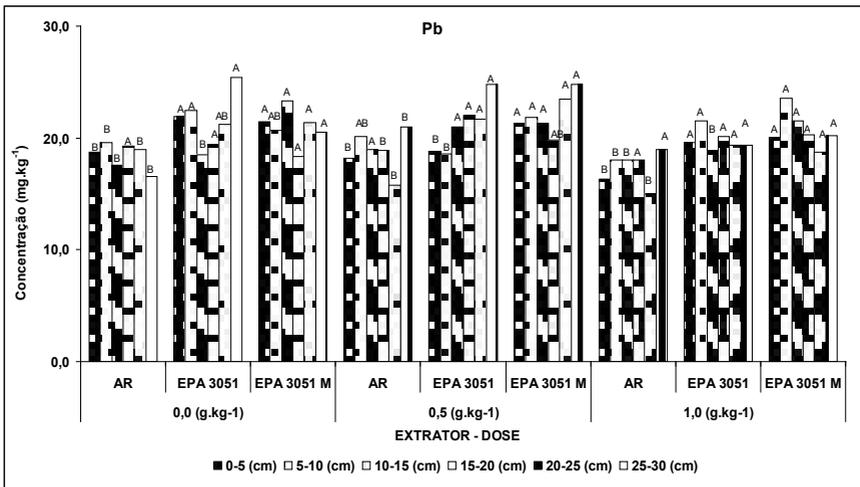
**Figura 37.** Concentração pseudo-total do Co nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



**Figura 38.** Concentração pseudo-total do Ni nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



**Figura 39.** Concentração pseudo-total do Cd nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.



**Figura 40.** Concentração pseudo-total do Pb nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg<sup>-1</sup>), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

Um fato importante a ser comentado é que as Tabelas 12 e 15 apresentam os contrastes de médias pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade para as doses do quelante EDTA utilizadas na experimentação. Esse procedimento foi adotado em razão de haver somente três tratamentos com doses ( $0,0 \text{ g kg}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ g kg}^{-1}$  e  $1,0 \text{ g kg}^{-1}$ ). Como esse tratamento é quantitativo, o correto seria o uso da regressão na análise de variância, já que esta, tal qual é feita usualmente, pressupõe a interdependência dos diversos tratamentos utilizados. Quando tal hipótese não se verifica, a análise de variância deve refletir a dependência entre os tratamentos, sob pena de não ser válida. Assim acontece neste caso, cujos tratamentos são quantitativos (doses crescentes de aplicação do quelante EDTA) com mais de dois níveis, justificando a existência de uma correspondência funcional (chamada equação de regressão) que ligue os valores dos tratamentos (X) aos dados analisados (Y). Muitos pesquisadores e estudiosos não aceitam o uso da regressão na análise de variância quando o experimento apresenta apenas três níveis (embora seja correto o uso da regressão acima de dois níveis), por entenderem que, com poucos pontos, os coeficientes de correlações ( $R^2$ ) tendem a ser altos, próximos a 100%. No entanto, o parâmetro mais importante da análise de regressão não é o  $R^2$  e sim os níveis de significância encontrados. Segundo Gomes (1996), quando temos duas variáveis, X e Y, das quais X é fixada com grande exatidão, a teoria da regressão é aplicada sem restrições e deve ser preterida.

## Conclusões

- A aplicação do agente quelante na dose de  $1,0 \text{ g kg}^{-1}$  teve efeito extremamente positivo na concentração de quase todos os metais pesados estudados na solução do solo e, conseqüentemente, na sua fitodisponibilidade para as possíveis plantas a serem usadas nesse solo como fitorremediadoras. Contudo, esse quelante pode causar efeitos indesejáveis como fitotoxidez e a lixiviação dos metais pesados, contaminando os lençóis freáticos.
- A quantidade de aplicação de EDTA no solo das colunas afetou marcadamente a concentração de todos os metais pesados

encontrada em cada lixiviado, sendo que a maior concentração de EDTA foi muito superior para a maioria dos metais do que a concentração mediana do mesmo quelante. Em alguns metais, observou-se um ajuste linear crescente, indicando incremento no teor desses metais no percolado com o aumento no volume do lixiviado. Esse resultado sugere que o parcelamento do EDTA (ou a aplicação de pequenas doses) pode evitar a contaminação dos metais nas camadas subsuperficiais do solo e, conseqüentemente, do lençol freático.

- Todos os metais pesados analisados neste experimento, com exceção do Cr, apresentaram quantidades (concentrações) de metais lixiviados a cada coleta nos tratamentos em que foi aplicado EDTA (principalmente na maior dose), atingindo valores que, alcançando as águas subterrâneas, podem ser prejudiciais ao ambiente e ao homem.

## Sugestão de Pesquisas Futuras

Realizar ensaios utilizando outros agentes quelantes (com menor potencial poluidor para o ambiente), visando a uma maior disponibilização dos metais pesados nas frações mais trocáveis do solos brasileiros (principalmente nas classes modais).

## Referências

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

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. 339 p.

ARNON, D. I. Criteria of essentiality of inorganic micronutrients for plants, with special reference to molybdenum. **Lotsya**, v. 3, p.31-38, 1950.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C. de; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Titulações complexiométricas**. In: \_\_\_\_\_. Química Analítica Quantitativa Elementar. Campinas: Edgard Blücher, 2001. p. 133-134.

BARONA, A.; ARANGUIZ, I.; ELIAS, A. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures. **Environmental Pollution**, Philadelphia, v. 113, n. 1, p. 79-85, 2001.

BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara, 1981. 268 p.

BERROW, M. L.; STEIN, W. M. Extraction of metals from soils and sludges by refluxing with aqua regia. **Analyst**, Cambridge, v. 108, p. 277-285, 1983.

BIDWELL, A. M.; DOWDY, R. H. Cadmium and zinc availability to corn following termination of sewage sludge applications. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 16 n. 4, p. 438-442, 1987.

CETESB (São Paulo). **Estabelecimento de valores de referência de qualidade e de intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo, SP, 2001.

COWAN, C. E.; ZACHARA, J. M.; RESCH, C. T. Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 25, n. 3, p. 437-446, 1991.

DOYLE, J. J. Effects of low levels of dietary cadmium in animals. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 6, n. 2, p. 111-116, 1977.

FIORI, A. A. **Uso do agente quelante alternativo EDDS na remediação de área contaminada por resíduo de sucata automobilística**. 2008. 102 p. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais) – Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, SP.

FLORDN, P. J.; KNECHT, J. A.; BEUSICHEM, M. L. van. Phytochelatin concentrations and binding state of Cd in roots of maize genotypes differing in shootroot partitioning. **Journal of Plant Physiology**, v. 142, p. 537-542, 1993.

FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, Philadelphia v. 18, p. 795-804, 2003.

GABOS, M. B. **Lixiviação e absorção de chumbo pelo feijão-de-porco assistido pela aplicação de EDTA no solo**. 2008. 52 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, SP.

GEEBELEN, W.; VANGRONSVELD, J.; ADRIANO, D. C.; POUCKE, L. C. V.; CLIJSTERS, H. Effects of Pb-EDTA and EDTA on oxidative stress reactions and mineral uptake in *Phaseolus vulgaris*. **Physiologia Plantarum**, New Jersey, v. 115, p. 377-384, 2002.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 65, p. 1115-1121, 2001.

GOMES, P. C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho Amarelo**. 1996. 178 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

GONÇALVES, F. A. **Fertilidade e fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística**. 2008. 89 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical / Gestão de Recursos Agroambientais) – Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, SP.

ISLAM, R.; LAHERMO, P.; SALMINEN, R.; ROJSTACZER, S.; PEURANIOEMI, V. Lake and reservoir water quality affected by metals leaching from tropical soils. **Environmental Geology**. Bangladesh, v. 39, n. 10, p. 1083-1089, 2000.

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

KORCAK, R. F.; FANNING, D. S. Extractability of cadmium, copper, nickel and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 7, n. 4, p. 506-512, 1978.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 42, p. 421-428, 1978.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; DUNHAM, S. J.; McGRATH, S. P. Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils: Natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction. **Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 1919-1926, 2001.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH<sub>4</sub>**. North Carolina: Soil Test Division – Department of Agriculture, 1953. 8 p.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant A modification of Mehlich 2 extractant. *Commun. Soil Science Plant Analysis Journal*, New York, v. 15, n. 12, p. 1409-1416, 1984.

MITSCH, W. J.; GOSSELINK, J. G. 1993. *Wetlands*. New York, Van Nostrand Reinhold, 2. Ed. 772 pp.

NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S.; TILLER, K. G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 45, p. 419-429, 1994.

NASCIMENTO, C. W. A.; AMARASIRIWARDENA, D.; XING, B. Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. **Environmental Pollution**, Philadelphia, v. 140, p. 114-123, 2006.

REICHARDT, K. **Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera**. 4. ed. Campinas, SP: Fundação Cargill, 1985. 466p.

SMITH, R. M.; MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J. **NIST critically selected stability constants of metal complexes, Version 6.0**. Gaithersburg: U. S. Department of Commerce Technology, 2001.

TANDY, S.; BOSSART, K.; MUELLER, R.; RITSCHER, J.; HAUSER, L.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 38, p. 937-944, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Microwave Assisted Acid Digestion of sediments, Sludges, Soils and Oils - Method 3051 - SW - 846, 2007**. Disponível em: <URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3051.pdf>>. Acesso em [2008]. Acesso em: 02 jan. 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Microwave Assisted Acid Digestion of sediments, Sludges, Soils and Oils - Method 3052 - SW - 846, 2007**. Disponível em: <URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3052.pdf>>. Acesso em: 02 jan. 2008.

VÁZQUES, E. V.; CANCELA, R. C.; CASTRO, M. M. T.; GONZÁLEZ, A. P.; AGREU, C. A. Trace elements extracted by DTPA and Mehlich-3 from agricultural soils with and without compost additions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Abingdon, v. 36, p. 717-727, 2005.

WENZEL, W. W.; REINHARD, U.; SOMMER, P.; SACCO, P. Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.): outdoors pot and lysimeter experiments. **Plant and Soil**, New York, v. 249, p. 83-96, 2003.