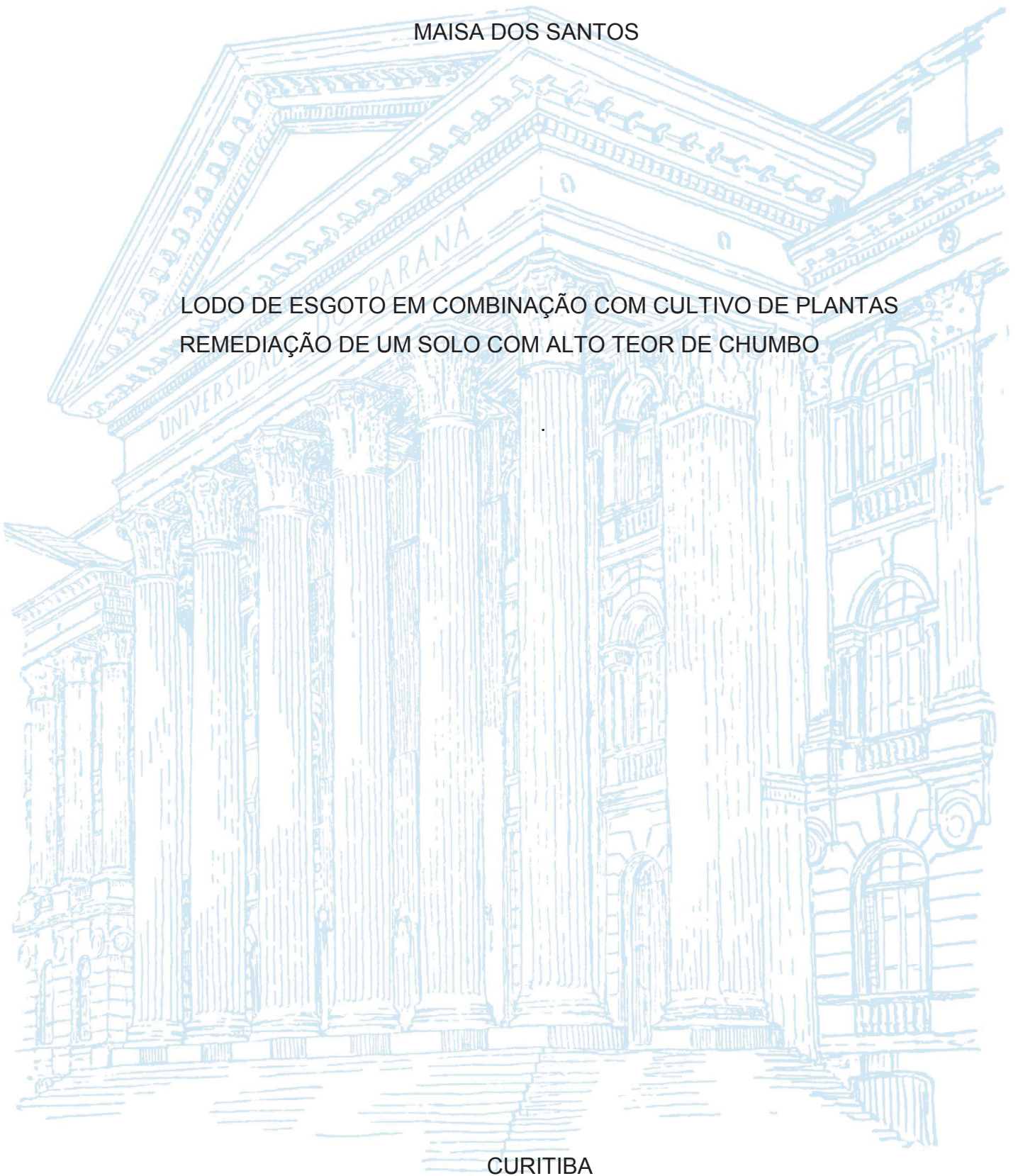


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAISA DOS SANTOS

LODO DE ESGOTO EM COMBINAÇÃO COM CULTIVO DE PLANTAS  
REMEDIAÇÃO DE UM SOLO COM ALTO TEOR DE CHUMBO



CURITIBA

2015

MAISA DOS SANTOS

LODO DE ESGOTO EM COMBINAÇÃO COM CULTIVO DE PLANTAS NA  
REMEDIAÇÃO DE UM SOLO COM ALTO TEOR DE CHUMBO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração Solo e Ambiente, na linha de pesquisa Qualidade, Manejo e Conservação do Solo e da Água, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

CURITIBA

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR -  
BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, DOUGLAS ALEX JANKOSKI CRB 9/1167  
COM OS DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

2371 Santos, Maisa dos  
Lodo de esgoto em combinação com cultivo de plantas  
na remediação de um solo com alto teor de chumbo /  
Maisa dos Santos. - Curitiba, 2015.  
40 f. : il., grafs., tabs.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal  
do Paraná. Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-  
Graduação em Ciência do Solo.  
Orientador: Vander de Freitas Melo  
Coorientadora: Beatriz Monte Serrat

1. Lodo de esgoto. 2. Fitorremediação. 3. Solos – Teor de  
chumbo. I. Melo, Vander de Freitas. II. Serrat, Beatriz Monte.  
III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDU 628.336

## TERMO DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO  
Mestrado e Doutorado



### PARECER

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Dissertação de Mestrado de **MAÍSA DOS SANTOS**, intitulada: “**Lodo de esgoto em combinação com cultivo de plantas na remediação de um solo com alto teor de chumbo**”, do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição da candidata, emitem parecer pela “**APROVAÇÃO**” da referida Dissertação. A candidata atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 02 de outubro de 2015.

Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente

Dra. Simone Bittencourt, 1ª. Examinador

Prof. Dr. Volnei Pauletti, 2ª. Examinador

Dedico ao amor da minha vida, daqui até a eternidade, Jorge.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização e conclusão deste curso, e a CAPES pela concessão da bolsa de estudos;

Ao professor Vander de Freitas Melo, pela orientação, confiança e paciência e gentileza em aceitar a orientação mesmo à distância.

À minha co-orientadora Dra. Beatriz Monte Serrat, por toda a ajuda e contribuição no desenvolvimento do trabalho e por instigar o espírito de pesquisa.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, especialmente ao Prof. Jorge Luiz Morret de Souza por acreditar no meu potencial e pelas palavras de incentivo que possibilitou o meu ingresso no programa de Pós Graduação.

A todos os técnicos dos laboratórios e técnicos administrativos do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, especialmente a Maria, Eveline, Roberto e Hilbert por toda ajuda e colaboração no decorrer do trabalho; e a Denise pelas conversas de fim de tarde e pela amizade.

A SANEPAR pelo fornecimento do Lodo de Esgoto.

Aos companheiros de Laboratório, Daniel Pontoni e Marcos Pontoni pela troca de experiências, pela amizade e conversas durante o compartilhamento da pia.

Aos meus colegas de turma de 2013 e 2014, em especial, Stephanie, Jana e Leocimara, pelos momentos compartilhados.

Agradeço em especial ao William, meu companheiro, parceiro na vida e no mestrado.

Aos meus amigos Marcelo, Daniela, Meia Lua e Jonas pela amizade, conselhos e momentos de distração.

Aos meus pais José Luiz e Lenir, pelos ensinamentos, dedicação e carinho.

Gratidão a todos.

*“Afagar a terra  
Conhecer os desejos da terra  
Cio da terra, a propícia estação  
E fecundar o chão”*

Milton Nascimento e Chico Buarque

## RESUMO

O uso combinado da fitorremediação e estabilização, apresenta um alternativa interessante e que pode potencializar a mitigação dos efeitos negativos da presença de altos teores de Pb no solo. Com o intuito de verificar o potencial de fitoextração, fitoestabilização e redução das frações biodisponíveis do Pb no solo, foi realizada aplicação de lodo de esgoto (LE) combinado com o cultivo de aveia preta e nabo forrageiro em um solo com alto teor de Pb trocável. O esquema experimental foi em blocos ao acaso, em fatorial 5 (doses de LE) x 3 (condições de cultivo: sem cultivo, com cultivo de aveia preta -AP e com cultivo de nabo forrageiro- NF) com 4 repetições. As doses de LE foram delimitadas pela capacidade do LE em adsorver o Pb presente na fração trocável, que correspondeu em sólidos totais a aplicação de 0; 13,35; 26,7; 53,4; 106,8 Mg ha<sup>-1</sup>. Após 60 dias de cultivo foram realizadas análises do tecido vegetal e compartimentação do Pb no solo em sete frações (Pb-solúvel; Pb-trocável; Pb-precipitado; Pb-matéria orgânica; Pb-óxidos de Fe e Mn; Pb-gibbsita e caulinita e; Pb-residual) O uso AP e NF como plantas fitoextratoras não apresentou uma alternativa viável para recuperação do solo utilizado, devido ao seu alto teor de Pb total (28.650 mg kg<sup>-1</sup>) e baixo conteúdo extraído pela parte aérea por ambas as espécies. A aplicação do lodo de esgoto potencializou a fitoestabilização de ambas as espécies, proporcionando o incremento do conteúdo de Pb estocado na raiz e maior desenvolvimento radicular e aéreo. Não houve interação entre as doses de LE e o cultivo de plantas sobre a compartimentação do Pb no solo, porém isolando os fatores (doses de LE e cultivo de plantas) foi possível observar a transferência das frações mais instáveis ambientalmente para as frações mais estáveis, em ambas as situações houve a diminuição da fração trocável e aumento da fração ligada a caulinita.

Palavras-chave: Fitorremediação, fitoextração, fitoestabilização, chumbo no solo, estabilização, lodo de esgoto.



## ABSTRACT

The use of combined phytoremediation and stabilization presents an interesting way and can potentiate the mitigations of the negative effects of the presence of high levels of Pb on soils. With the aim of verify the potential of phytoextraction, phytostabilization and the reduction of bioavailable Pb fractions on soil, sewage sludge (LE) was applied on a high soil exchange Pb level combined with cultivation of black oat and turnip. The experimental design was randomized blocks in factorial 5 (LE doses) X 3(cultivation conditions: without cultivation; *Avena strigosa*– AP; *Raphanus sativus* – NF) with 4 repetitions. The sewage sludge doses were determined by its capacity of absorb the exchangeable Pb fraction, what measure up in total solids the application of 0; 13.35; 26.7; 53.4; 106.8 Mg ha<sup>-1</sup>. Sixty days after the cultivation were analyzed plant tissue and compartmentation of soil Pb in seven fractions (Pb-soluble; Pb-exchangeable; Pb-precipitate; Pb-organic matter; Pb-Fe and Mn oxides; Pb-gibbsita and kaolinite; Pb-residual). The use of AP and NF as phytoextractant plants was not viable to recuperate the soil in this study, due to its high Pb total level (28,650 mg kg<sup>-1</sup>) and the low content extracted by the stem of both species. The sewage sludge application potentiated the phytostabilization of both species, due to proportional increase of Pb content in roots and the great development of roots and stem. There weren't interactions amongst the LE doses and the plant cultivations on the soil PB compartmentalization, however isolating the factors (LE doses and plant cultivation) was possible to see the transfer of the most instable environmentally fractions to the most stable fractions, in both situations there was a decrease of the exchangeable fraction and the increase of the kaolinite bind fraction.

Key-word: Phytoremediation, phytoextration, phytostabilizarion, soil lead, stabilization, sewage sludge.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>13</b>
2.1 DESCRIÇÃO DO LODO DE ESGOTO .....	13
2.3 SELEÇÃO DAS ESPÉCIES UTILIZADAS NO EXPERIMENTO. ....	16
2.4 MONTAGEM E CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO .....	17
2.5 ANÁLISE DO TECIDO VEGETAL .....	19
2.6 ANÁLISE DO SOLO EXPERIMENTAL .....	20
2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	21
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>21</b>
3.1 DESENVOLVIMENTO DAS PLANTAS X DOSES DE LODO .....	21
3.2 FRAÇÕES DO PB NO SOLO SEM O CULTIVO DE PLANTAS (30 DIAS DE INCUBAÇÃO COM LE).....	27
3.3 INTERAÇÃO ENTRE AS DOSES DE LODO DE ESGOTO E O CULTIVO DE AP E NF NAS FRAÇÕES DE PB DO SOLO .....	30
3.3.1 Relação entre as doses de LE e as frações de Pb após 60 dias de cultivo .....	32
<b>4 CONCLUSÕES</b> .....	<b>35</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>36</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os Metais Pesados (MP) são conhecidos pelo seu efeito prejudicial à saúde humana (DAVYDORA, 2005) e seu alto potencial de transferência ecológica (MORTON-BERMEA et al., 2008). Dentre os MP, o Pb é considerado tóxico por apresentar longo tempo para a degradação (1.000 anos) (DAVYDORA, 2005) e por ocasionar efeitos adversos para a saúde (Meyer et al., 2008).

Atividades antrópicas, associadas principalmente com os processos industriais, produção e disposição dos resíduos industriais e domésticos, fertilizações fosfatadas e atividades de mineração são as principais fontes de enriquecimento de metais nos solos (BOLAN et al., 2014; RAMADAN & AL-ASHKAR, 2007) , que além de provocar a poluição de solos e águas subterrâneas (CHIANG et al., 2012), implica também na supressão da vegetação ou impedimento de sua regeneração (MECHI & SANCHES, 2010).

As técnicas de recuperação de solos com altos teores de Pb ou contaminados por esse elemento são baseadas na estabilização e fitoremediação. A estabilização tem como princípio a redução da mobilidade do elemento por adição de agentes imobilizantes, modificando as frações do elemento no solo (KUMPIENE et al., 2008). Dentre os agentes imobilizantes destaca-se o lodo de esgoto, pois o seu uso na remediação de solos contaminados com metais pesados promove a redução da biodisponibilidade e aumento da fração menos disponível destes elementos (CASTALDI et al., 2005, BROWN et al., 2004, BROWN et al., 2003). As frações biodisponíveis são: solúvel e trocável (adsorvido por complexo de esfera externa na matéria orgânica ou nos minerais da fração argila) (AYDINALP & MARINOVA, 2003 e ZENG et al., 2011). As frações não trocáveis (adsorvido especificamente nos coloides do solo), precipitado ou complexado e estrutural, apresentam potencial de ficarem disponíveis a médio e a longo prazo (AYDINALP & MARINOVA, 2003).

O uso de lodo de esgoto na recuperação de solos impactados pela atividade de mineração ou pela contaminação direta apresenta uma alternativa viável para redução da biodisponibilidade e mobilidade de contaminantes in situ. Trabalhos realizados por Alvarenga et al.(2009a) utilizando solos de área de mineração de

pirita, apresentaram diminuição dos teores biodisponíveis de Pb após a aplicação de 25 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto. Brown et al. (2003), testando o efeito do lodo de esgoto nas frações do Pb no solo e na biodisponibilidade in vivo, observaram a diminuição do teor trocável de Pb no solo e na absorção gástrica em ratos. Poggere et al. (2015), simulando diferentes níveis de contaminação em dois solos brasileiros observou a diminuição da fração solúvel do Pb para as frações mais estáveis, a partir da dose 20 Mg ha<sup>-1</sup> em um Cambissolo e dose 29 Mg ha<sup>-1</sup> em um Latossolo.

A fitorremediação pode ser realizada através da técnica de fitoextração, utilizando plantas com potencial de acumular metais na parte aérea e com alta produção de matéria seca (CUNNINGHAM et al., 1995), ou fitoestabilização por meio da imobilizando de metais tóxicos pela complexação, precipitação na rizosfera e sorção e acúmulo de metais nas raízes (WONG, 2003; CUNNINGHAM ET AL. 1995). A fitorremediação possibilita a revegetação inicial, minimizando os efeitos da erosão e dos processos de lixiviação de contaminantes (MENDES & MAIER 2008). Em ambas as técnicas de fitoremediação ocorre modificações químicas no solo rizosférico, dentre elas a alteração do pH e modificações nas frações solúvel e trocável dos metais pesados (WANG et al., 2002 e CONESA et al., 2007).

Devido aos altos custos de implementação e longo prazo para obtenção de resultados, o uso da fitoextração é recomendando apenas quando há a necessidade de remoção total do poluente, em contra partida a fitoestabilização é uma técnica promissora que requer a identificação de fatores que afetam o seu sucesso, entre eles a seleção das espécies e o manejo cultural (MENDEZ & MAIER, 2008a, MENDEZ & MAIER, 2008b).

A aplicação de lodo de esgoto é uma alternativa de manejo cultural, que contribui para o estabelecimento da vegetação em áreas contaminadas ou degradadas, devido ao aumento da matéria orgânica do solo, melhorias na fertilidade, estrutura física, retenção de água (MADEJON et al., 2006; TORDOFF et al., 2000) e na atividade microbiana (ALVARENGA et al., 2009b). Efeitos positivos no aumento da produção de biomassa após a aplicação de lodo de esgoto em um solo de mina foram observados por Alvarenga et al. (2008) utilizando Azevém (*L. multifolium*); Alvarenga et al. (2009 a) utilizando azevém perene (*L. perenne*) e Madejon et al., (2006) observaram o aumento da revegetação espontânea.

Condições de alta toxidez de metais pesados no solo comprometem o crescimento de plantas e limita a eficácia da fitorremediação. Andrade et al. (2009) testaram a fitorremediação em solos com diferentes níveis de contaminação em uma área de mineração e metalurgia de Pb, no município de Adrianópolis (PR) e observaram que o crescimento de plantas foi pífio nos solos com teor total do metal acima de  $9600 \text{ mg kg}^{-1}$ , com produção de matéria seca total de 0,25; 0,98 e  $2,34 \text{ g dm}^{-3}$  de solo, respectivamente para aveia preta, girassol e grama batatais. Nesse mesmo estudo, a grande ocorrência de resíduos sólidos da metalurgia e a baixa qualidade agrônômica do solo (intenso comprometimento morfológico dos horizontes, como a ausência de estruturas) também limitou a eficiência da técnica de fitorremediação para Pb. Essas duas situações são exemplos típicos onde a combinação da aplicação do lodo pode ampliar a eficiência da fitorremediação.

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi verificar o potencial do uso combinado de fitorremediação e estabilização com lodo de esgoto na recuperação de em um solo com alto teor de Pb, e o efeito do uso das duas técnicas na frações de Pb no solo.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 DESCRIÇÃO DO LODO DE ESGOTO**

O lodo de esgoto (LE) utilizado, foi coletado no leito de secagem da estação de tratamento de esgoto Colombo–SEDE, no município de Colombo, PR, que utiliza sistema anaeróbico de tratamento biológico. A higienização foi realizada por processo de pasteurização (BRASIL, 2006), realizado em estufa, com aquecimento da massa do lodo a  $70^\circ\text{C}$  e mantida por 30 min. Após a higienização foi realizado o peneiramento do lodo de esgoto em malha de 2mm de diâmetro. Os atributos químicos (TABELA 1) foram determinados conformes procedimentos descritos por EMBRAPA (1997), APHA (1998) e USEPA (2007): pH em água, na relação LE\solução de 1:25; sólidos totais (ST), secagem da massa em estufa a  $105^\circ\text{C}$  até peso constante; teor de Pb, digestão em forno de micro-ondas utilizando 0,5 g de LE seco a  $65^\circ\text{C}$  e moído (0,025 mm) e 8 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado. A temperatura foi elevada até  $180^\circ\text{C}$  e mantida por 10 minutos. O extrato obtido foi filtrado e os teores

de metais pesados, (Pb, Cd e As), macronutrientes (Ca, Mg, K, P, e S) e micronutrientes (Mn, Fe, Zn e Cu) foram obtidos por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Os teores de C e N foram determinados por combustão seca em analisador elementar Vario EL III.

TABELA 1. Caracterização do lodo de esgoto após o processo de higienização

pH	TS	C	N	Ca	Mg	K	P	S
	-----%-----			-----g kg <sup>1</sup> -----				
6,5	78,83	19,86	2,27	11,56	3,99	1,21	3,96	13,76
Mn	Fe	Zn	Cu	Pb	Ba	Cd	As	
-----mg kg <sup>-1</sup> -----								
137	19672	763	149	44,18	168,93	1,15	6,41	

FONTE: o Autor 2015

Definiu-se as doses de LE aplicadas com base na capacidade máxima de absorção de Pb (CMAPb) do LE. A CMAPb foi determinada seguindo a metodologia desenvolvida por Pierangeli et al.(2001) para amostras de solos. Foram pesados 0,3 g (triplicata) de LE higienizado e seco a 65°C em tubo de centrifuga e adicionados 30 mL de solução de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>0,45 mmol L<sup>-1</sup> em Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>5 mmol L<sup>-1</sup>. As amostras permaneceram em contato com a solução por 72 h, alternado 12 h de repouso por 12 h de agitação. Em seguida a suspensão foi centrifugada a 3.500 rpm por 15 min e o sobrenadante foi coletado para leitura de Pb. O resíduo úmido (massa de lodo + solução retida) foi pesada para corrigir a concentração da solução renovada na próxima etapa de saturação com Pb. Ao resíduo foi adicionado nova alíquota de 20 mL da mesma solução de Pb, repetindo-se os processo de repouso e agitação e coleta do sobrenadante. Esses procedimentos foram realizados até que o incremento na adsorção fosse inferior a 2% (diferença do Pb adicionado e o Pb remanescente na solução). Após a 15ª série foi obtida a CMAPb de 66.182 mg kg<sup>-1</sup>, sendo o valor calculado através do somatório das quantidades absorvidas em cada etapa.

## 2.2 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

O solo utilizado no experimento foi coletado nas proximidades da mina Perau (minério de Pb na forma de galena - PbS), município de Adrianópolis, PR. O início dos trabalhos de lavra na mina Perau foi em 1920 com a extração de Cu e após a descoberta de veios-camadas contendo Pb, Zn, Cu e Ag, iniciou-se a extração do minério de Pb, com produção inicial mensal de 3.000 Mg e teor mínimo de Pb de 6% (BARBOUR & OLIVEIRA, 1979). A mina foi lavrada de 1976 a 1986 e desde a sua paralização apresenta riscos ambientais, devido ao relevo montanhoso, com predominância de Neossolos e Cambissolos e a presença de áreas desmatadas e escavadas, que favorecem a erosão de sedimentos que podem conter metais pesados (MACEDO et al., 1993).

O ponto de coleta foi em uma área terraplanada, com remoção dos horizontes superficiais, expondo o horizonte C. Como na área realizaram-se apenas as atividades de mineração, o solo amostrado não apresentavam escórias ou outros resíduos do beneficiamento, mas devido à presença de galena no material de origem, o teor total de Pb foi considerado alto ( $28.650 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (TABELA 2), muito acima do limite de intervenção industrial preconizado pelo Conama (BRASIL, 2009) ( $900 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Após a coleta na camada de 0 a 20 cm, o solo foi homogeneizado, seco ao ar e peneirado em malha de 4 mm de diâmetro.

As análises químicas foram realizadas em triplicatas, utilizando amostras do solo secas em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 24 horas e peneiradas em malha de 2 mm de diâmetro.

Para estimativa do teor trocável de Pb, foram misturadas 2 g de TFSA com 20 mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em tubos de centrifugas com capacidade de 50 mL. Os tubos foram mantidos sob agitação por 60 min em seguida a suspensão foi centrifugada a 3.000 rpm por 15 minutos. O teor de Pb no sobrenadante foi obtido por espectroscopia de absorção atômica .

O teor de Pb total foi determinado pelo método EPA 3052 (USEPA, 1996). A digestão foi realizada em forno micro-ondas utilizando 0,25g de solo (moído e peneirado em malha de 0,2 mm de diâmetro), 3 mL de HF concentrado, 4 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 1ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% v/v). Após um tempo de rampa de 9 minutos necessário para atingir  $180^{\circ}\text{C}$ , a amostra foi digerida por mais 10 minutos nessa

mesma temperatura. Os teores de Pb foram determinados por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente.

A determinação do pH em água e dos teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  e disponível de P seguiram a metodologia descrita por EMBRAPA (1997): pH em água (relação 1:2,5);  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  extraídos com  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; P e  $\text{K}^+$ , extraídos com Mehlich-1. Os teores de Ca e Mg foram determinados por espectroscopia de absorção atômica; P por colorimetria e K por espectrofotometria de chama. Por se tratar de horizonte C os teores de carbono orgânico não foram determinados.

A análise granulométrica foi realizada pelo método da pipeta (EMBRAPA,1997). As análises foram realizadas em triplicata. O teor de cascalho foi obtido com o peneiramento de 100 g do solo em malha de 2mm de diâmetro.

TABELA 2. Atributos químicos e físicos do solo.

pH (H <sub>2</sub> O)	Exchangeable Pb	Total Pb	P	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sand	Silt	Clay	Gravel
6,8	-----mg kg <sup>-1</sup> -----	-----mg kg <sup>-1</sup> -----	-----mg kg <sup>-1</sup> -----	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----	-----g kg <sup>-1</sup> -----	-----g kg <sup>-1</sup> -----	-----g kg <sup>-1</sup> -----	-----g kg <sup>-1</sup> -----
	1120	28.650	12	0,14	7,5	4,2	374	359	328	40

FONTE: O Autor (2015)

### 2.3 SELEÇÃO DAS ESPÉCIES UTILIZADAS NO EXPERIMENTO.

Para a seleção das espécies utilizadas no experimento foi realizado um ensaio com 7 espécies de plantas. O delineamento experimental foi em blocos inteiramente casualizados e os tratamentos distribuídos em fatorial 7x2 com 3 repetições. O fatorial constitui-se de 7 espécies e 2 substratos. As espécies utilizadas no experimento foram *Avena strigosa* Schreber (aveia preta) e *Helianthus annuus* L. (girassol), *Lolium multiflorum* Lam (azevém), *Vicia sativa* L (ervilhaca), *Raphanus sativus* L. (nabo forrageiro), *Triticum aestivum* (trigo) e *Brassica juncea* (mostarda lisa); os substratos foram o solo descrito anteriormente e areia.

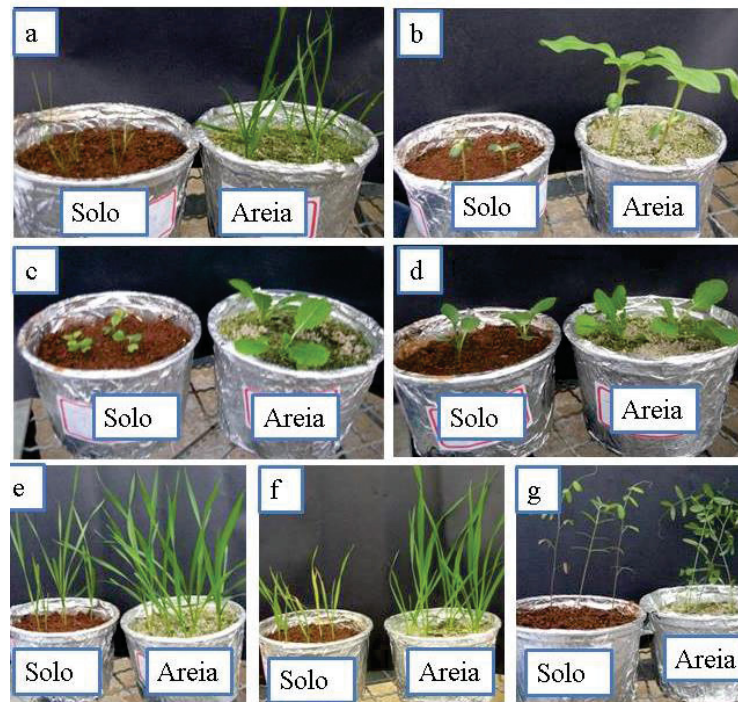
O experimento foi realizado em casa de vegetação no Departamento de Solos da UFPR – Curitiba, PR, de 21 abril de 2014 a 10 de junho de 2014. Utilizou-se vasos de  $1 \text{ dm}^3$  contendo o solo ou areia. Foram semeadas 15 sementes por vaso para todas as espécies. As plantas que se desenvolveram na areia receberam diariamente 50 mL água deionizada até o início da germinação, após esse período receberam 50 mL de solução nutritiva proposta por Hoagland & Arnon 1938



(modificada). Após 50 dias da semeadura foi realizada observações do aspecto visual das plantas e coleta da parte aérea para a determinação do peso da matéria seca.

As espécies selecionadas foram a aveia preta e nabo forrageiro devido ao desenvolvimento satisfatório no solo. As espécies: girassol, azevém e a mostarda lisa foram descartadas por apresentaram sintomas mais severos de toxidez do metal e baixo crescimento (FIGURA 1), o trigo e a ervilhaca apesar do crescimento satisfatório, não foram escolhidos devido a condições fitotécnicas como a susceptibilidade a doenças no trigo e ao habito decumbente da ervilhaca que dificultaria a condução do experimento.

FIGURA 1. Aspecto visual das plantas utilizadas no experimento prévio. (a) azevém, (b) girassol, (c) mostarda da índia, (d) nabo forrageiro, (e) trigo, (f) aveia preta (g) ervilhaca



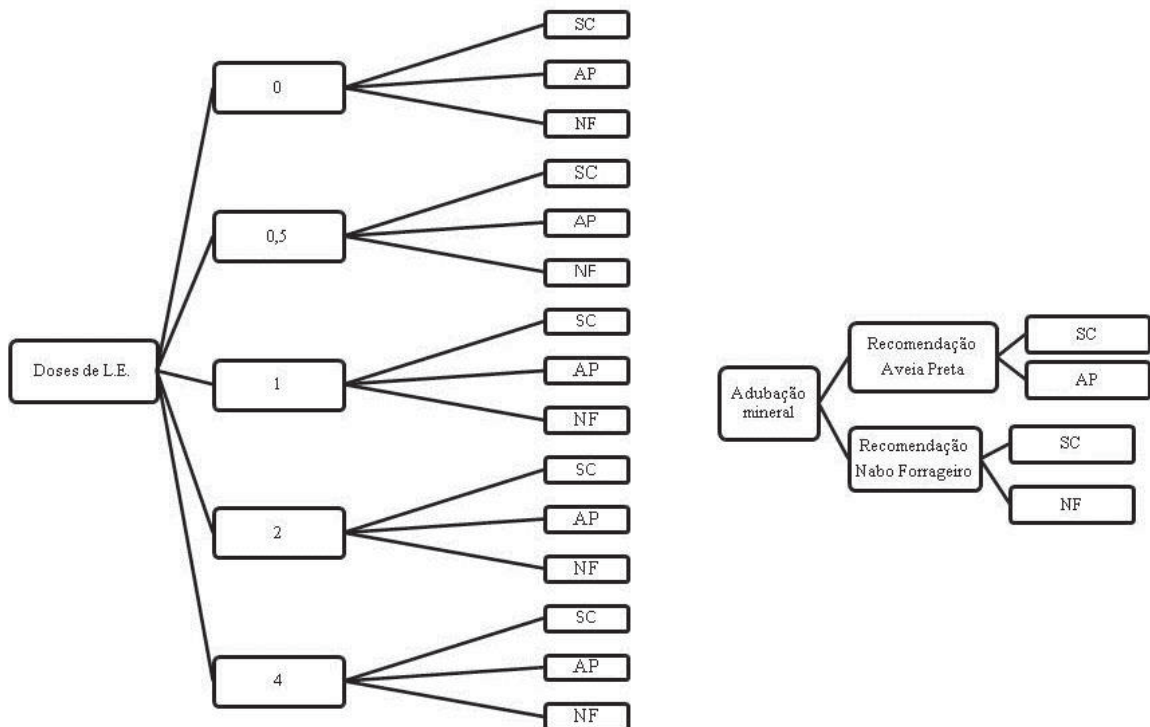
FONTE: O autor (2015)

## 2.4 MONTAGEM E CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO

O experimento foi realizado em casa de vegetação com delineamento experimental em blocos casualizados em esquema fatorial com 5 doses de LE x 3 condições de fitorremediações, com 4 repetições. As doses de lodo aplicadas foram 0; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 vezes a CMAPb em relação a capacidade de adsorção do Pb

trocável do solo (TABELA 2), que correspondeu a aplicação, respectivamente, de 0; 13,35; 26,7; 53,4; 106,8 Mg ha<sup>-1</sup> de sólidos totais de LE. As condições de fitorremediação foram: sem cultivo, cultivo de aveia preta e cultivo de nabo forrageiro. Foi usado um tratamento adicional com fertilização mineral, também com quatro repetições (FIGURA 2).

FIGURA 2. Esquema experimental. SC: sem cultivo, AP: cultivo com aveia preta e NF: cultivo com nabo forrageiro.



FONTE: O autor

O tratamento adicional foi realizado com a adição de macronutrientes e a dose de cada nutriente foi baseada nas características químicas, teor de argila do solo e a necessidade nutricional de cada cultura (SBCS, 2004). Foram aplicadas, em ambas as culturas, o equivalente a 70 kg ha<sup>-1</sup> de P na forma se superfosfato simples; 60 e 70 kg ha<sup>-1</sup> de K na forma de KCl respectivamente na cultura do NF e AP e 40 e 20 kg ha<sup>-1</sup> de N na forma de uréia, respectivamente na cultura do NF e AP.

O solo (peneirado em malha de 4 mm) que recebeu as doses de lodo de esgoto foi incubado por 30 dias e o solo tratado com adubo mineral foi incubado

por 5 dias em sacos plástico e a umidade foi mantida a 85% da capacidade de campo pela adição periódica de água deionizada.

Após o período de incubação os solos foram transferido para vasos de 1 dm<sup>3</sup> e a semeadura foi realizada dia 01 de agosto de 2014 utilizando, 15 sementes por vaso de ambas as espécies. Aos 7 dias após a semeadura foi realizado o raleio da aveia preta, permanecendo 7 plântulas por vaso e após 15 dias foi realizado o raleio do nabo forrageiro permanecendo 4 plântulas por vaso. As regas das plantas e o umedecimento do solo sem planta foram realizadas diariamente com o auxílio de um pulverizador manual, evitando a saturação do solo.

## 2.5 ANÁLISE DO TECIDO VEGETAL

Aos 60 dias após a semeadura foi realizada a coleta das plantas e separação da parte aérea e raiz. O material vegetal foi lavado com água deionizada e a parte aérea foi seca em estufa a 55°C até peso constante. As raízes foram conservadas em solução alcoólica a 30% por 90 dias para garantir completa remoção de partículas de solo e novamente submetidas ao enxágue com água deionizada. Posteriormente, foi realizada a separação das raízes e tubérculo do NF. Todo o material radicular foi seco em estufa a 55°C até peso constante.

Os teores de Pb do tecido vegetal foram obtidos por digestão seca em forno tipo mufla. Os pesos das amostras variaram conforme a produção da matéria seca, assim, pesaram-se entre 0,1 e 1,0g. Cadinhos de porcelana contendo as amostras de material vegetal foram colocadas no forno e a temperatura elevada a 500°C e mantida por 3 horas. Após esse período, a cinza residual foi solubilizada com a adição de 2 mL de HCl 3 mol L<sup>-1</sup> e realizada nova digestão a 500°C por 3 horas. A dissolução final das cinzas foi realizada adicionando 10 mL de solução de HCl 3 mol L<sup>-1</sup>, com aquecimento a 80°C por 10 min. Os teores de Pb dos extratos foram analisados por ICP-AES.

## 2.6 ANÁLISE DO SOLO EXPERIMENTAL

Após os 30 dias de incubação com LE e cinco dias com adubo mineral (antes do plantio) e 60 dias de cultivo foi realizado o fracionamento do Pb do solo e obtenção do pH em H<sub>2</sub>O. As análises realizadas no solo após 30 dias de incubação foram realizadas em triplicata. As frações 1 a 6 descritas a seguir foram obtidas utilizando a metodologia utilizada foi descrita por Mann & Ritchie (1993) e por Gomes et al. (1997), com modificações, a fração 7 foi obtida seguindo a metodologia descrita proposta por EPA 3052 (USEPA 1996). O solo foi seco em estufa a 45°C e peneirado em malha de 2mm de diâmetro. Foram utilizadas amostras de 2,0 g de solo e obtidas as seguintes frações de Pb:

- 1) Fração solúvel: 10 mL de água Ultra pura milli-q e agitação por 30 min;
- 2) Fração trocável: 20 mL de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e agitação por 60 min;
- 3) Fração Precipitado: 20 mL de Acetato de Sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> com pH ajustado para 5,0 utilizando ácido acético e agitação por 5 h;
- 4) Fração ligada à matéria orgânica: 20 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% + HNO<sub>3</sub> 0,02 mol L<sup>-1</sup> com repouso por 90 min seguido de banho-maria a 80°C por 2 h;
- 5) Fração ligada aos óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade: 40 mL de oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup> + ác.oxálico 0,2 mol L<sup>-1</sup> + ác. ascórbico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e agitação por 4 h protegido da luz;
- 6) Fração ligada a óxidos de alumínio cristalinos e caulinita: 40 mL de NaOH 1,25 mol L<sup>-1</sup> e banho-maria a 75°C por 60 min;
- 7) Fração residual: em 0,25 g do resíduo das extrações anteriores foi adicionado 3 mL de HF concentrado, 4 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 1mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v/v).

Nas extrações, a suspensão foi centrifugada a 3.500 rpm por 15 min e todos os extratos obtidos foram analisados por ICP-AES.

Foram realizados após cada extração duas lavagens do resíduo para remoção do excesso de sais nas frações: precipitada, ligada a óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade e ligada a óxidos de alumínio cristalinos e caulinita. A primeira lavagem foi realizada com 10 mL de solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e a segunda lavagem com 20 mL de água deionizada. Após a extração das frações solúvel, trocável e ligada à matéria orgânica o resíduo foi lavado apenas com 20 mL

de água deionizada. Nas lavagens das amostras, a suspensão foi centrifugada a 3.500 rpm por 10 min. e posteriormente foram secas a 45°C por 16 h para obtenção da massa das amostras.

## 2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

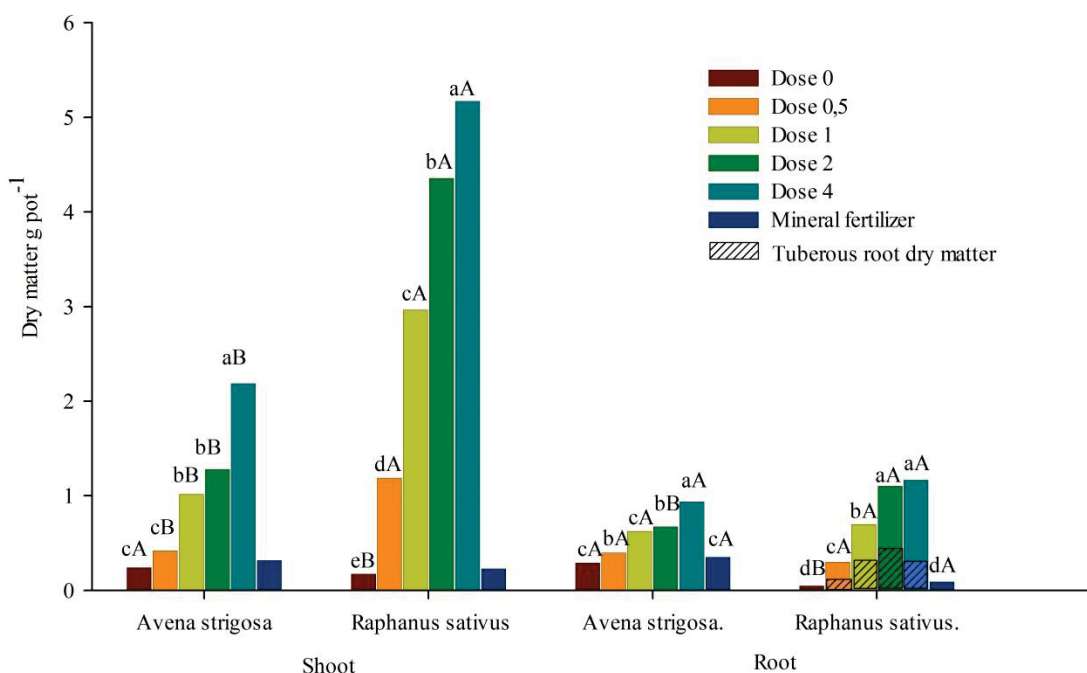
Os dados obtidos referentes às plantas foram analisados estatisticamente pelo programa Assistat 7.7 beta, fazendo-se a análise de normalidade de Shapiro-Wilk; análise de variância e teste de comparação entre média de Scott-knott.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 DESENVOLVIMENTO DAS PLANTAS X DOSES DE LODO

O efeito das doses de lodo de esgoto no desenvolvimento das plantas foi crescente, proporcional e significativo em ambas espécies para a parte aérea e raiz (FIGURA 3), com produção de matéria seca na parte aérea variando entre 0,24 e 2,19 g vaso<sup>-1</sup> e 0,18 a 5,17 g vaso<sup>-1</sup> respectivamente para AP e NF. Já o crescimento no solo com aplicação de adubação mineral foi pífio e semelhante à testemunha (dose 0), com produção de matéria seca de 0,32 e 0,23 g vaso<sup>-1</sup> respectivamente para AP e NF. A produção de matéria seca na parte aérea do NF foi superior a AP a partir da dose 0,5 de lodo, nos tratamentos sem aplicação de LE, dose 0 e adubação mineral a espécie que apresentou melhor desenvolvimento foi a AP.

FIGURA 3. Produção de matéria seca da parte aérea e raiz da aveia preta e nabo forrageiro após 60 dias de cultivo..



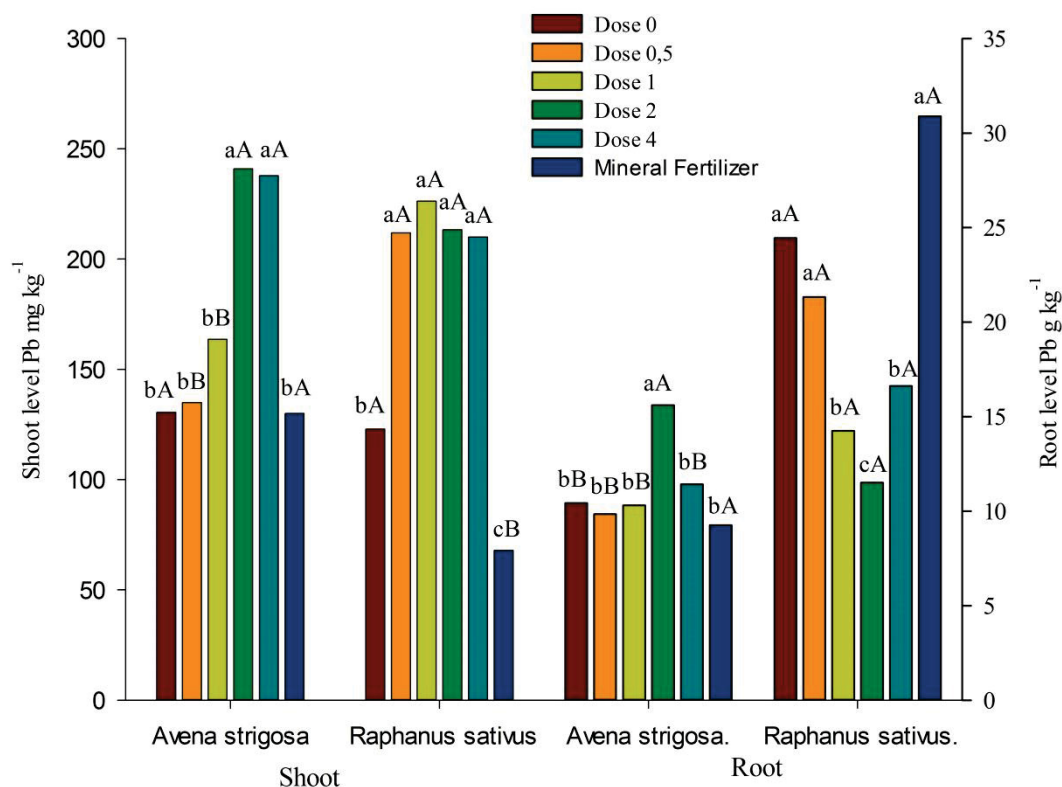
Nota: Barras com a mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si entre doses de lodo e barras com mesma letra maiúsculas não diferem estatisticamente entre si entre as espécies. Foi aplicado o Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade

Fonte: O autor (2015)

Os teores de Pb na parte aérea oscilaram entre 130 a 237 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca e entre 122 e 226 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca respectivamente para aveia preta e nabo forrageiro (FIGURA 4). Esses teores são superiores aos encontradas por Andrade et al.(2009) em aveia preta cultivada em solos oriundos de áreas de influência de mineração de Pb no município de Adrianópolis e bem como os encontrados por Machiol et al. (2004) em nabo forrageiro cultivado em solo contaminado com Pb. Em ambos os trabalhos os teores totais e pseudo totais de Pb dos solos utilizados foram 10 vezes inferiores, variando de 234 a 2.598 mg kg<sup>-1</sup>.

Nas raízes da aveia preta os teores de Pb variaram de 9,84 a 16,61 g kg<sup>-1</sup> e no nabo forrageiro de 11,51 a 30,90 g kg<sup>-1</sup> (FIGURA 4). Os teores obtidos nas raízes demonstraram que ambas as espécies são hiperacumuladoras em nível de raiz, isto é, acumularam mais de 1.000 mg kg<sup>-1</sup> de Pb (KABATA – PENDIAS, 2011).

FIGURA 4. Teor de Pb na parte aérea e raiz de aveia preta e nabo forrageiro..



Nota: Barras com a mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si entre doses de lodo e barras com letra maiúsculas não diferem estatisticamente entre si entre as espécies. Foi aplicado o Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade

FONTE: O autor (2015)

O teor na parte aérea da aveia preta apresentou incremento em relação as doses de LE a partir da dose 1 (FIGURA 4). Os teores de Pb na parte aérea do nabo forrageiro foram superiores nos tratamentos com aplicação de lodo de esgoto em relação a testemunha (dose 0) e adubação mineral. O maior crescimento radicular proporciona acréscimo na quantidade de agentes complexantes exsudados pelas raízes das plantas que solubilizam os metais, possibilitando a maior absorção (HINSINGER et al., 2006). ZENG et al. (2001) observaram relação positiva dos teores de Pb na palhada de arroz com os teores de matéria orgânica do solo e associaram essa relação a produção de quelatos pela matéria orgânica que facilitaram a absorção pela raiz da planta.

Em relação a raiz (FIGURA 4), com exceção da dose 2, na aveia preta o teor radicular de Pb manteve-se estável com a aplicação de LE. Em contra partida, os teores de Pb na raiz total (raízes + tubérculos) de nabo forrageiro decresceram com

o aumento das doses de LE, até a dose 2, em decorrência dos teores de Pb obtidos na raiz tuberosa, que em média foram 70 vezes inferiores (483, 410, 202 e 325 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente para as doses 0,5; 1, 2 e 4 de LE) e da maior contribuição das raízes tuberosas sobre a matéria seca total da raiz (FIGURA 3) sendo os quais representam 36, 46, 36 e 23% do total da matéria seca da raiz respectivamente, para as doses 0,5; 1; 2 e 4.

A resposta das plantas à presença de um elemento considerado tóxico no solo, não depende apenas da concentração, mas também da sua forma química (especificação), pH e fertilidade do solo (WONG, 2003). A capacidade da planta em tolerar altos teores de Pb no tecido vegetal tem sido associado ao estado nutricional (ANTOSIEWICZ, 1993), isto porque a presença de Pb no solo afeta a absorção e utilização de nutrientes essenciais para o desenvolvimento vegetal (SHARMA & DUBEY, 2005).

O P é um dos nutrientes afetado pela presença de Pb no solo e na planta pela formação de precipitados na superfície da raiz e interior das células (MALONE et al., 1974). No presente estudo, os teores de P no tecido vegetal foram crescentes com a aplicação de lodo (TABELA 3), e a AP apresentou diminuição da severidade dos sintomas característicos da deficiência de P (FIGURA 5). A formação de precipitados de Pb com P na superfície da raiz ou no interior da planta provoca a imobilização do Pb de parte do P necessário para as funções vitais da planta, assim o maior fornecimento desse nutriente e absorção pela planta diminui a severidade dos sintomas tanto de toxidez de Pb como deficiência de P

TABELA 3. Teores de P na parte aérea e raiz da aveia preta e nabo forrageiro após 60 dias de cultivo.

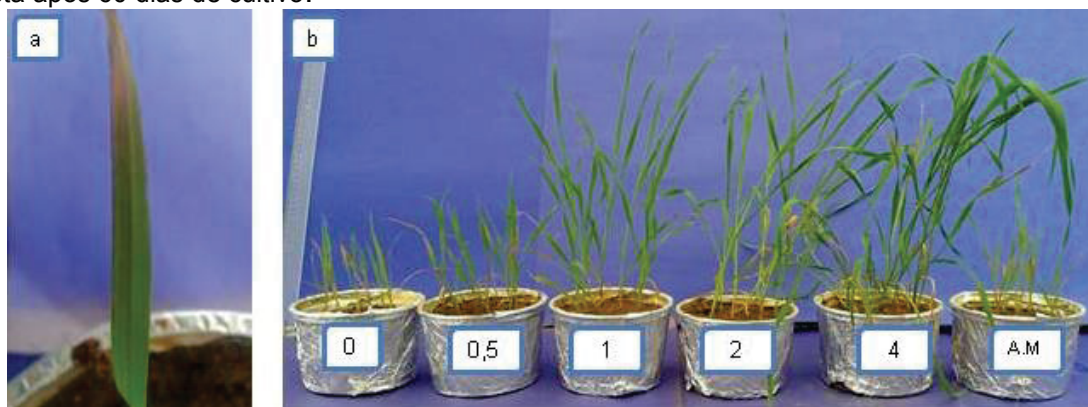
Treatment	<i>A. strigosa</i>		<i>R. Sativus</i>	
	g kg <sup>-1</sup>		g kg <sup>-1</sup>	
	Shoot		Root	
0	0,69 c	0,60 d	0,73 b	1,50 b
S.S.	0,5	0,64 c	1,03 c	0,61 c
Doses	1	0,91 b	1,27 b	0,68 b
	2	1,47 a	1,47 a	1,02 a
	4	1,63 a	1,48 a	1,13 a
M.F. <sup>(1)</sup>	0,52 d	0,58 b	0,59 c	1,95 b
V.C	5,50	10,29	5,50	13,22

NOTA: Médias seguidas de letras minúsculas iguais não diferem estatisticamente entre si na vertical. Foi aplicado o Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade

FONTE: O autor (2015)



FIGURA 5. Aspecto visual do crescimento e sintomas de deficiência da aveia preta após 60 dias de cultivo, (a) plântula de aveia preta com nervuras e bordas roxeadas (b) Aspectos visuais da aveia preta após 60 dias de cultivo.



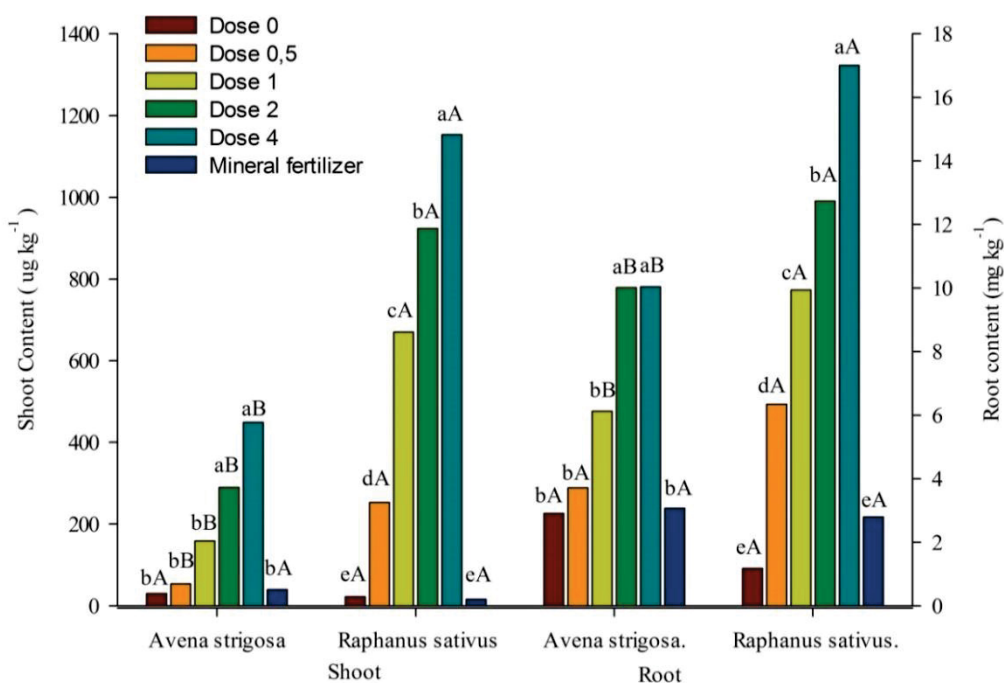
FONTE: O autor (2015)

O uso de lodo de esgoto com o intuito de estabilização do Pb no solo forneceu nutrientes essenciais como N, P, K, Ca e Mg (TABELA 1), restituindo a fertilidade do solo e favorecendo o crescimento das plantas, mesmo com teores de Pb do tecido vegetal dentro da faixa considerada tóxica de 50 a 300 mg kg<sup>-1</sup> (KABATA – PENDIAS, 2011). O fornecimento de nutrientes essenciais via adubação mineral, conforme as recomendações técnicas, que visa suprir apenas as necessidades nutricionais, não foi o suficiente para promover o equilíbrio nutricional e favorecer o desenvolvimento de ambas espécies, apresentando resultado semelhante à testemunha (dose 0) (TABELA 3 e FIGURA 5). Não se pode negligenciar o efeito positivo do lodo em relação à adubação mineral na melhoria das condições físicas do solo pelo aporte de compostos orgânicos. Como resultado final dessas interações, a aplicação de LE em solo com alto teor de Pb favoreceu ao crescimento das plantas (parte área e raízes) (FIGURA 3) e promoveu incremento na absorção do metal.

O conteúdo de Pb extraído pela parte aérea foi crescente com as doses de LE (FIGURA 6), devido ao aumento crescente da produção de matéria seca e maior teor de Pb no tecido vegetal. O nabo forrageiro apresentou maior potencial de exportação a partir da dose 0,5 de LE, porém, o conteúdo na parte aérea de ambas as espécies foi inferior ao conteúdo de Pb adicionado em cada dose de LE: 0; 0,37; 0,75; 1,5 e 2,99 mg kg<sup>-1</sup> de solo, respectivamente, para as doses 0; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0. Vale ressaltar que a premissa básica da fitorremediação são cultivos e cortes

sucessivos da parte aérea e destinação do material seco para aterros industriais. Outra possibilidade de remediação é a fitoestabilização do Pb pela absorção e acúmulo do metal nas raízes, que não é uma solução permanente, mais é uma alternativa para diminuir temporariamente a movimentação do metal no solo até que outra medida seja tomada (VANGRONSVELD et al., 2009). Considerando o conteúdo de Pb extraído pelas raízes, a planta suplantaria no mínimo 3,4 e 5,7 vezes a adição do metal via dose de LE, respectivamente para a AP e NF.

FIGURA 6. Conteúdo de Pb extraído pela parte aérea e raiz da aveia preta e nabo forrageiro após 60 dias de cultivo.



NOTA: Barras com a mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si entre doses de lodo, e barras com letra maiúsculas não diferem estatisticamente entre si entre as espécies. Foi aplicado o Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade. Conteúdo extraído pela parte aérea em  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de solo (eixo a esquerda), conteúdo extraído pela raiz em  $\text{mg kg}^{-1}$  solo (eixo a direita).

FONTE: O autor (2015)

A maior dose de LE apresentou o melhor potencial para o desenvolvimento das plantas e uso combinado com a fitoestabilização. Porém, o conteúdo de N aplicado na dose 0,5, considerando o índice de eficiência no primeiro cultivo de 20% do nitrogênio total (SBCS, 2004), é superior a quantidade recomendada para cada espécie, sendo que as doses aplicadas no presente trabalho estão acima da taxa máxima de aplicação permitida pela resolução CONAMA 376/2006 (Brasil, 2006).

Contudo, essas aplicações foram estabelecidas para áreas agrícolas e não se tem regulamentação de aplicação para áreas com elevados teores de poluentes, como material adsorvente de metais pesados. Nesse ponto, deveriam ser conduzidos estudos do balanço entre potencial de contaminação com  $\text{NO}_3^-$  e de remediação de metais pesados em solos altamente contaminados.

### 3.2 FRAÇÕES DO PB NO SOLO SEM O CULTIVO DE PLANTAS (30 DIAS DE INCUBAÇÃO COM LE)

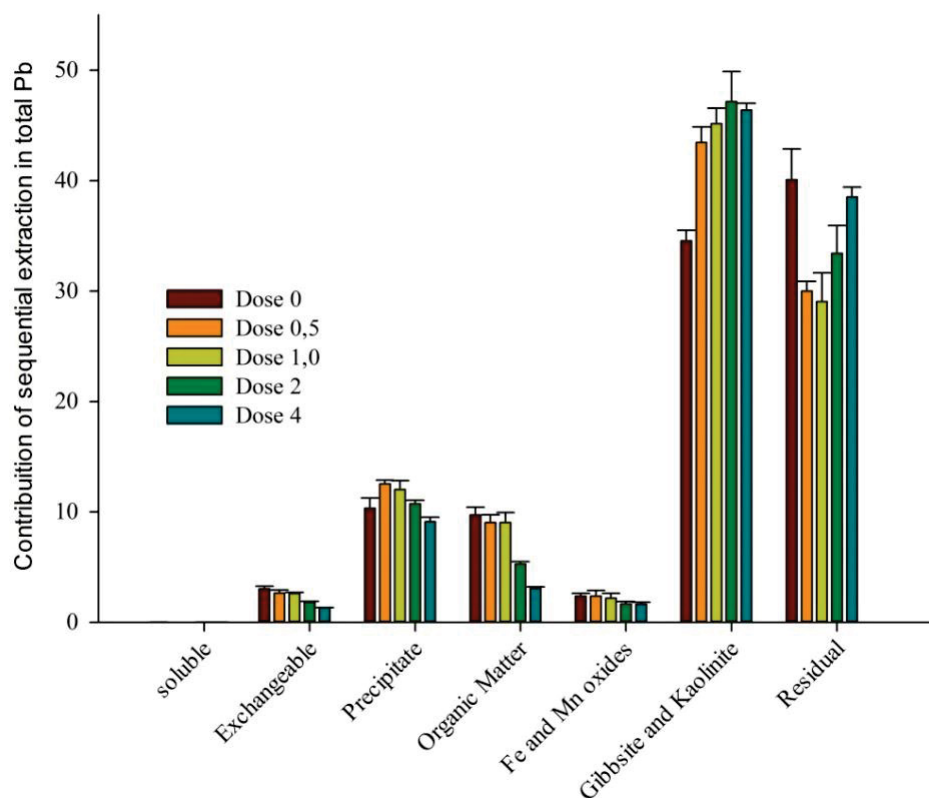
Analisando a compartimentalização das frações de Pb (FIGURA 7) pode-se concluir que o teor total de Pb no solo utilizado no experimento, de  $28,650 \text{ mg kg}^{-1}$ , (TABELA 2) pode ser considerado natural (intemperismo da galena -  $\text{PbS}$ ), tanto pelo histórico da área de estudo (apenas mineração sem atividade de metalurgia), mas também pela baixa contribuição da fração biodisponível de apenas 4% de Pb trocável mais solúvel e da expressiva contribuição da fração residual no teor do total do Pb (34%) (FIGURA 2). Em solos recém contaminados por atividades antrópicas, mais de 80% do Pb apresenta-se biodisponível (LAMB et al., 2009). Apesar da baixa contribuição das frações solúvel e trocável, o teor de aproximadamente  $900 \text{ mg kg}^{-1}$  está acima do limite de intervenção industrial proposto na resolução CONAMA nº 420/2009 (Brasil, 2009), o que determina alto risco de contaminação de corpos d'água e de transferência ecológica, além da inibição da restauração natural da vegetação.

O potencial do LE na recuperação de solos com alto teor de Pb é evidenciada pela diminuição das frações mais reativas, principalmente a fração trocável a partir da dose 2 (FIGURA 7).

A participação expressiva da fração precipitada de Pb reflete a dissolução de minerais carbonáticos presentes na matriz do solo. Barbour & Oliveira (1979) e Corsi & Landim (2003) trabalharam com solos da mesma região e identificaram os seguintes minerais carbonáticos: calcoxitos, com teores entre 0,08 e 0,33% de Pb e cerrusita ( $\text{PbCO}_3$ ). A ocorrência de minerais carbonáticos contribuem também para manutenção do pH próximo de 7 (TABELA 2) possibilitando a estabilidade dos precipitados de Pb com ânions simples e complexos, como o  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbHPO}_4$ ,

$Pb_5(PO_4)_3OH$ ,  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  (LINDSAY, 1979). Os teores de P e S foram altos no LE (TABELA 1), o que facilita a formação de complexos de Pb com esses ânions.

FIGURA 7. Distribuição do teor total de Pb nas suas frações sequenciais no solo após incubação com lodo de esgoto (30 dias).



FONTE: O autor (2015)

A aplicação de lodo de esgoto acarretou o decréscimo da fração de Pb ligada a matéria orgânica (FIGURA 7). Esse resultado pode ser atribuído a dois processos, mutuamente não excludentes:

- i) Limitação da capacidade da solução de peróxido de hidrogênio acidificado com ácido nítrico em oxidar todas as formas da matéria orgânica, além do consumo competitivo do reagente na oxidação de minerais sulfetados (Teisser et al., 1979, Pickerin, 1986 e Aydogan et al., 2007) de formas reduzidas de óxidos de Mn em pH menor que 5 (Pickerin, 1986);
- ii) Com o aumento da dose de LE ocorre a formação de complexos organo-Pb-mineral de alta estabilidade que resistiram à extração

com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De acordo com Poggere et al. (2015) esses complexos resistentes foram solubilizados apenas na extração dos óxidos de Fe com solução de oxalato de amônio, ácido oxálico e ácido ascórbico.

Apesar do uso de procedimentos idênticos aos utilizados por Poggere et al. (2015), para a extração dos óxidos de Fe, ao contrario deste, no presente trabalho, não houve diferença significativa entre os tratamentos nas contribuições percentuais da fração ligada aos óxidos de Fe e Mn em relação aos teores totais de Pb (FIGURA 4). Fato este, em decorrência da baixa ocorrência desses minerais nos solos da região (KUMMER et al., 2010), baixa solubilidade da solução contendo oxalato em amostras calcárias devido a precipitação ou co-precipitação do  $\text{Pb}^{2+}$  com oxalato de cálcio (URE & QUEVAUVILLER, 1996, PICKERIN, 1986) e oxidação previa dos óxidos de Mn na extração da fração ligada a Matéria Orgânica (PICKERIN, 1986). Apesar das vantagens do processo de extrações seqüenciais em relação apenas a determinação dos teores totais de metais pesados no solo, pode ocorrer problemas de baixa seletividade dos extratores (SHIOWATANA et al., 2001; SHAN & CHEN, 1993), redistribuição dos metais durante os processos de extração (RAKASASALAYA et al., 1996; TU et al., 1994) e dependência dos resultados das condições operacionais (SAHUQUILLO et al., 1999).

Houve um aumento significativo da fração de Pb ligada a caulinita (FIGURA 4) devido, possivelmente, a formação de compostos orgânico metálicos com a caulinita (matéria orgânica-Pb-caulinita) que resistiram à extração com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em etapa prévia. A solução de  $\text{NaOH}$   $1,25 \text{ mol L}^{-1}$  usada nessa fase, além de ser eficiente na solubilização de aluminossilicatos de baixa cristalinidade promove esfoliação na caulinita de melhor cristalinidade (MELO et al., 2002), liberando o Pb adsorvido especificamente nas arestas quebradas do mineral. A solução de  $\text{NaOH}$  também é considerada um extrator eficiente na solubilização da matéria orgânica (TEISSEr et al., 1979). Todas essas ações coordenadas promovem a solubilização dos complexos organo-Pb-caulinita. Como era esperado verifica-se a tendência dos teores de Pb adsorvido especificamente à caulinita aumentarem com a dose de lodo, ou seja, quanto maior a aplicação de LE, maior é a possibilidade de formação e estabilidade do complexo organo-Pb-mineral. Outro fator que contribui para a

formação desses complexos é o alto teor de caulinita na fração argila dos solos da região, que podem chegar até  $600 \text{ g kg}^{-1}$  de argila (KUMMER et al., 2010).

O teor máximo de Pb adicionado na maior dose de LE equivale apenas a 0,011% do Pb total do solo o que em termos gerais, resulta em variações pouco representativa no teor total. Além da pequena contribuição no teor total, o Pb presente no lodo de esgoto obtido em sistema anaeróbico apresenta baixa disponibilidade (AMIR et al., 2005), não agravando o risco ambiental, justificando, assim, o uso do LE na recuperação de áreas contaminadas. Em termos práticos, com um teor total de  $28.650 \text{ mg kg}^{-1}$ , a dose máxima de LE acrescentaria ao solo apenas  $2,15 \text{ mg kg}^{-1}$  (TABELA 2).

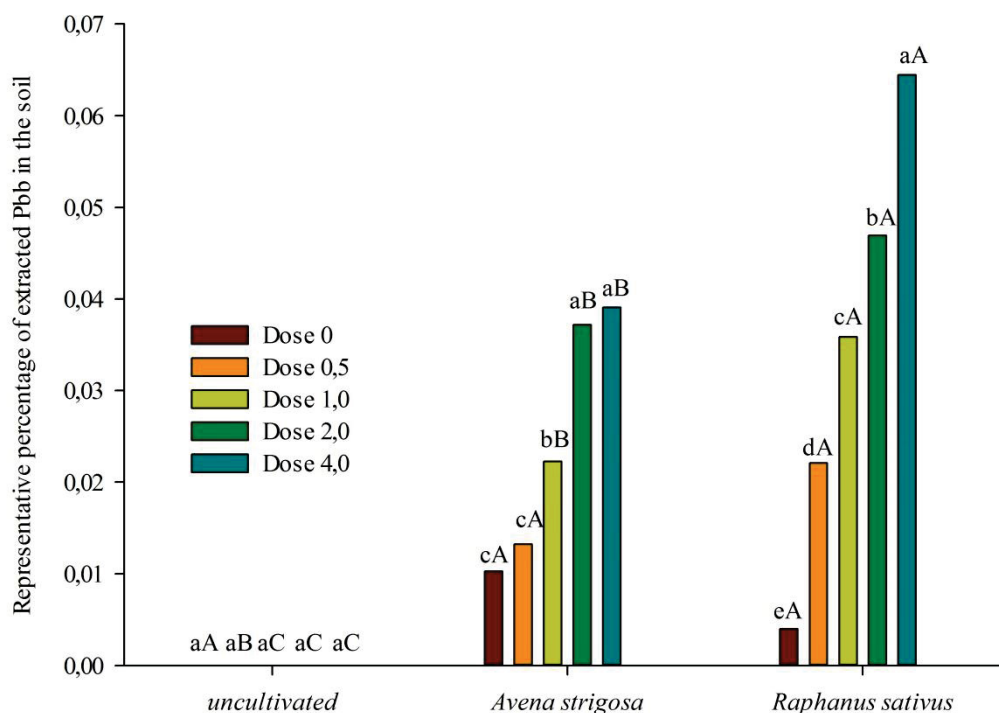
### 3.3 INTERAÇÃO ENTRE AS DOSES DE LODO DE ESGOTO E O CULTIVO DE AP E NF NAS FRAÇÕES DE PB DO SOLO

Para avaliar as frações de Pb no solo em relação a presença das plantas, o conteúdo total extraído pelas plantas foi considerado como uma fração do Pb no solo, os dados apresentados a seguir se referem a distribuição do teor total de Pb nas suas frações sequenciais no solo após a aplicação de LE e o cultivo de 60 dias.

Após 60 dias de cultivo houve interação positiva entre as doses de lodo e presença de plantas apenas para a fração correspondente ao conteúdo extraído pela planta. Nas demais frações não houve interação significativa, assim o efeito das doses de lodo e presença de plantas serão apresentadas e interpretadas separadamente nos tópicos: 3.3.1. Relação entre as doses de LE e as frações de Pb do solo e 3.3.2 Relação entre o cultivo de Aveia Preta e Nabo Forrageiro e as frações de Pb no solo.

A contribuição da extração total da planta (raiz e parte aérea) variou de 0 no solo sem o cultivo de plantas a 0,065% com o cultivo de nabo forrageiro (FIGURA 8). A baixa contribuição do Pb do solo extraído pelas plantas; demonstra a limitação do uso da fitoextração em solos com elevados teores de metais pesados. A fitoextração deveria ser priorizada apenas em solos com baixa ou moderada contaminação ou com o uso de espécies florestais com crescimento rápido, o qual possibilita, além da extração dos metais, a produção de biomassa que pode ser utilizada para bioenergia (VANGRONSVELD et al., 2009; SCHRÖDER et al. 2008).

FIGURA 8. Contribuição do teor total (raiz + parte aérea) de Pb extraído pelas plantas sobre o teor total de Pb do solo, após período de 60 de cultivo e aplicação de LE.



Nota: Barras com a mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si entre doses de lodo, letra maiúsculas não diferem estatisticamente entre si entre coberturas. Foi aplicado o Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade

FONTE: O autor (2015)

Na dose 0 de LE a contribuição das plantas no conteúdo total de Pb no solo, foi significativamente igual ao solo sem cultivo isto é próximo a 0%, a partir da dose 0,5 a contribuição da plantas nas frações do Pb foi crescente e significativamente diferente do solo sem cobertura, principalmente para o NF, Assim a aplicação do LE potencializa o uso das duas espécies na fitorremediação do solo utilizado. O uso somente das duas espécies na fitorremediação não apresenta um alternativa viável, devido a contribuição irrisória no teor total de Pb, e pelo baixo desenvolvimento aéreo e radicular que poderia contribuir no reestabelecimento da vegetação e diminuição de possíveis problemas com erosão e lixiviação. Segundo Mendes & Maier (2008b) para o sucesso no processo de fitoestabilização geralmente é necessário o uso de adjuvantes, como compostos, calcário e adubos minerais.

O nabo forrageiro apresentou maior potencial de extração que a aveia preta a partir da dose 1,0 de LE em decorrência da maior produção de matéria seca. Nos

tratamentos com adubação mineral a contribuição foi semelhante a dose 0 (testemunha) e 0,5 para aveia preta e dose 0 para o NF.

### 3.3.1 Relação entre as doses de LE e as frações de Pb após 60 dias de cultivo

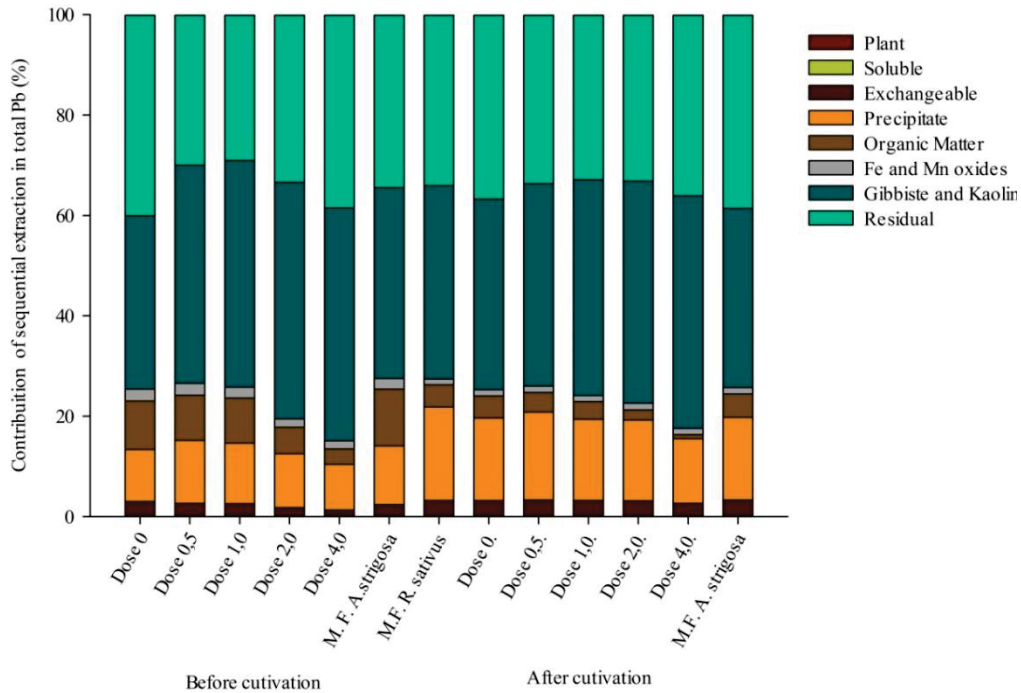
O potencial de recuperação dos solos foi mantido após 60 dias de cultivo, com a diminuição da fração trocável apenas na dose 4 de LE. Comparando com o solo após 30 dias de incubação, (FIGURA 9 e 10) esse resultado indica a tendência ao equilíbrio inicial da fração trocável, sendo assim o uso de lodo de esgoto em um primeiro momento apresenta um efeito acentuado sobre a distribuição das frações do Pb no solo, com a diminuição da fração trocável amenizando as condições de toxidez no solo. Após 60 dias de cultivo o efeito sobre a distribuição das frações foi mais sutil em comparação aos 30 dias de incubação. Comportamento semelhante de tendência ao equilíbrio inicial correu nas frações precipitada e ligada a caulinita, com a diminuição da contribuição dos precipitados apenas na última dose de lodo, e aumento do Pb ligado a caulinita a partir da dose 1. A contribuição da fração complexada na matéria orgânica apresentou comportamento semelhante ao solo incubado por 30 dias.

Apesar da aplicação de P na forma de superfosfato simples que também é utilizado como agente estabilizador do Pb (BROWN et al., 2005), o uso da adubação mineral não interferiu nas frações de Pb no solo, apresentando resultados semelhantes a solo testemunha (dose 0).

Os resultados obtidos apontam a necessidade de avaliar o efeito residual da aplicação do lodo de esgoto sobre a compartimentação do Pb no solo em conjunto com a fertilidade do solo, possibilitando o direcionamento de doses e intervalos de aplicação e o uso a longo prazo da técnica de estabilização utilizando o lodo de esgoto em combinação com a fitorremediação.

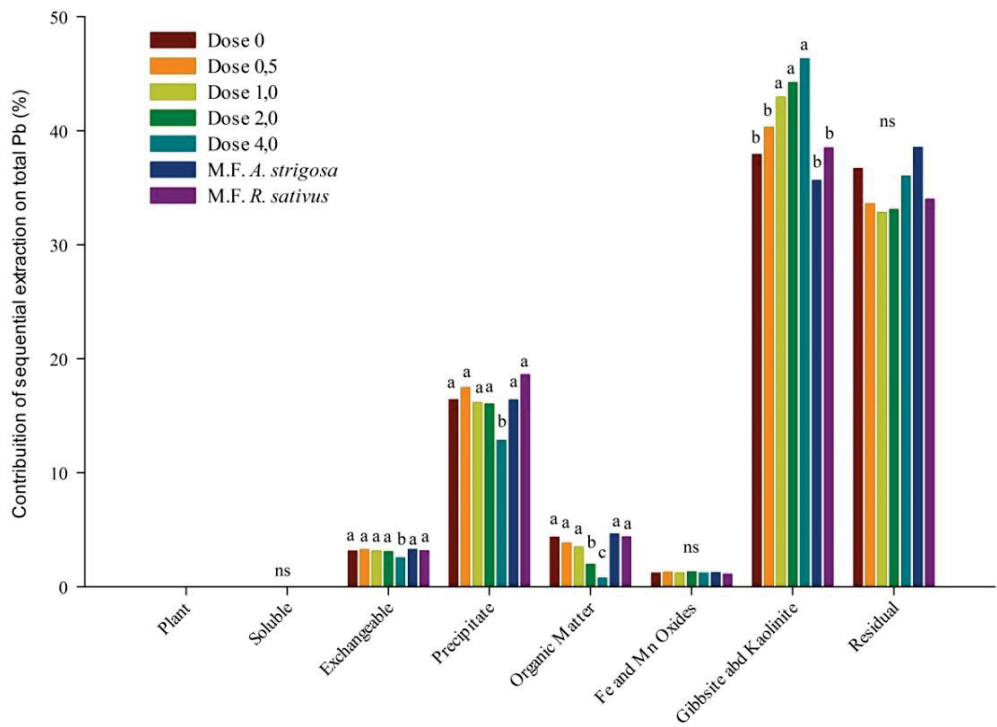


FIGURA 9. Distribuição do teor total de Pb nas suas frações sequenciais no solo após incubação com lodo de esgoto por 30 dias e 60 dias de cultivo



Fonte: O autor (2015)

FIGURA 10. Efeito das doses de lodo de esgoto na distribuição do teor total de Pb nas suas frações sequenciais no solo após 60 dias de cultivo.



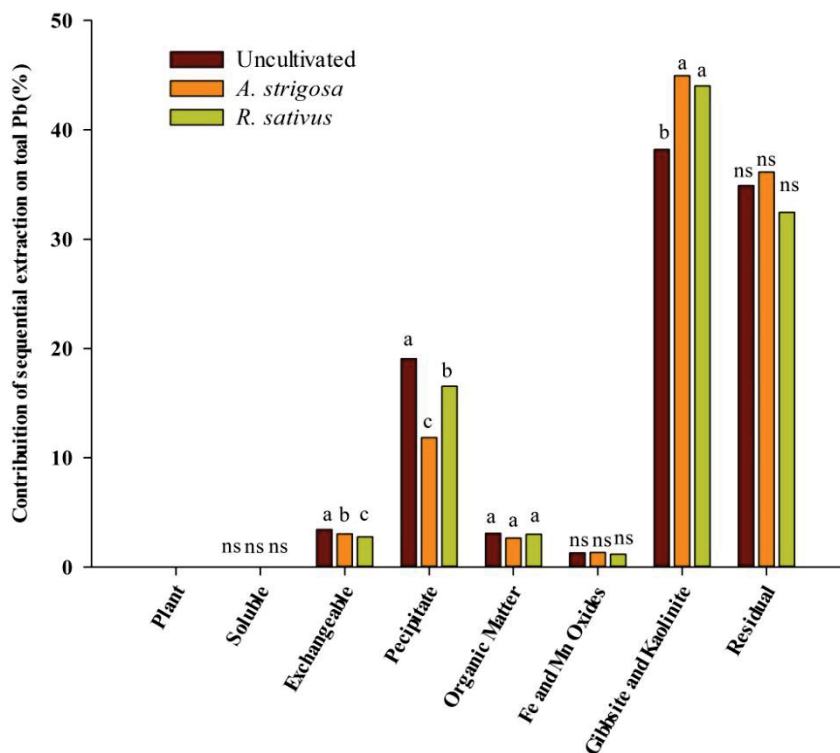
NOTA: Colunas com mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si entre os tratamentos. Foi aplicado o Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade

Fonte: O autor (2015)

### 3.3.2 Relação entre o cultivo da Aveia Preta e Nabo Forrageiro nas frações de Pb no solo

A exploração do solo pelas raízes foi suficiente para influenciar as frações do Pb no solo, possibilitando a diminuição das frações trocável, precipitado e aumento da fração ligada a caulinita (FIGURA 11).

FIGURA 11. Efeito do cultivo de AP e NF na distribuição do teor total de Pb nas suas frações sequenciais no solo



NOTA: Colunas com mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si entre os tratamentos. Foi aplicado o Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade

FONTE: O autor (2015)

A diminuição dos teores trocáveis de Pb no solo, devida a presença de plantas foi observada em trabalhos realizados por Wang et al. (2002) e Conesa et al. (2007). Em ambos os trabalhos o solo rizosférico apresentou teores de Pb trocável inferiores ao solo total. Mudanças nas frações de Pb no solo são atribuídas a exsudação de compostos orgânicos pelas plantas, que complexam o Pb presente na solução e trocável, diminuindo essas frações (WANG et al., 2002). Essa resposta

também foi atribuída ao aumento do pH do solo, em decorrência da excreção de  $\text{OH}^-$  durante a absorção de nitrato do solo (Romkens et al., 1999). No presente trabalho, o pH dos solos cultivados foi significativamente superior ao pH do solo sem cultivo, principalmente para o nabo forrageiro (TABELA 4).

TABELA 4. pH do solo em água após 30 dias de incubação com lodo de esgoto e após 60 dias de cultivo

Treatment	incubation for 30 days	Uncultivated	<i>A. strigosa</i>	<i>R. Sativus</i>	
	0	6,78	6,85 aB	6,94 aA	6,91 aA
	0,5	6,79	6,60 bC	6,68 bB	6,82 bA
S.S. Dose	1	6,73	6,48 cC	6,60 cB	6,72 cA
	2	6,74	6,37 dC	6,54 dB	6,60 dA
	4	6,69	6,28 eB	6,46 eA	6,46 eA
	A.S.	6,83	6,67	6,80	
M.F.	R.S.	6,78	6,64		6,67
V.C.	0,44				

NOTA: As médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na vertical e médias seguidas pela mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente entre si na horizontal. Foi aplicado o Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade.

FONTE: O autor

#### 4 CONCLUSÕES

A aplicação do lodo de esgoto potencializa a fitoestabilização utilizando nabo forrageiro e aveia preta, em decorrência da maior crescimento e conteúdo de Pb absorvido pelas raízes. Apesar do aumento do conteúdo extraído pela parte aérea, a fitoextração utilizando aveia preta e nabo forrageiro não apresenta uma opção viável para a recuperação do solo utilizado no experimento devido ao alto teor de Pb total.

O lodo de esgoto foi eficiente em diminuir as formas mais reativas ambientalmente, transferindo o Pb da fração trocável para a forma mais estável, ligada a caulinita. Esse efeito foi mais proeminente após os 30 dias de incubação. Após 60 dias de cultivo a relação entre as doses e a manteve a tendência inicial de diminuição das frações mais reativas porem com efeito significativo, a partir da dose 3 e 4 .

A complexidade dos processos e fatores que influenciaram os resultados permite apenas uma interpretação simples e superficial dos resultados, mas que possibilita o direcionamento e elaboração de novos estudos específicos, dentre eles o balanço entre potencial de contaminação com  $\text{NO}_3^-$  e de remediação de metais pesados em solos altamente contaminados e o efeito residual do lodo sobre a redistribuição das frações de Pb e fertilidade do solo. Além do potencial para o uso na revegetação do solo, o cultivo de aveia preta e nabo forrageiro interferiram positivamente na distribuição do Pb total do solo, com a diminuição da fração trocável e aumento da fração ligada a caulinita.

## REFERÊNCIAS

- ALVARENGA, P. et. al. Assessment of chemical, biochemical and ecotoxicological aspects in a mine soil amended with sludge of either urban or industrial origin. **Chemosphere** v.72, p. 1774–1781 jun, 2008.
- ALVARENGA, P. et. al. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (II) Effects on soil biochemical and ecotoxicological characteristics. **Chemosphere**, v.74, p. 1301-1308, dez.2009b.
- ALVARENGA, P. et. al. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (I) Effects on soil chemical characteristics, **Chemosphere**, v.74, p. 1292–1300, 2009a.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. APHA. Standart methods for the examination of water and wastewater. Methods 2540. 20<sup>th</sup> Washington 1998.
- AMIR, S. et. al. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. **Chemosphere**, v. 59, p. 801-810, 2005.
- ANDRADE, M. G. et. al. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I - fitoextração. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p.1879-1888, 2009.
- ANTOSIEWICZ, D.M. Mineral status of dicotyledonous crop plants in relation to their constitutional tolerance to lead. **Environmental and Experimental Botany**, Gram Bretânia v. 33, p. 575-589, jan 1993.
- AYDINALP, C., MARINOVA, S. Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 12, p. 629-633, mar, 2003.
- AYDOĞAN, S. et. al. Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide. **Hydrometallurgy** v. 89, p. 189-195, 2007.
- BARBOUR, A. P., OLIVEIRA, M. A. F. Pb, Zn, Cu e Ba do distrito do Perau – modelo sedimentar para sulfetos do Vale do Ribeira, **Boletim IG-USP**, v. 10, p. 97-120, 1979
- BOLAN, N. et. al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? **Journal of Hazardous Materials**, v. 266, p. 141-166, 2014.

BRASIL. Resolução nº420 de 28 de Dezembro de 2009. - Conselho Nacional do Meio Ambiente Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>. Acesso em: 04.10.14.

BRASIL. Resolução Nº 375 de 29 de Agosto de 2006. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>. Acesso em: 04.10.14.

BROWN, S. et. al. Effect of Biosolids Processing on Lead Bioavailability in an Urban Soil. **Journal Environmental Quality**, Medison, v. 32, p. 100-108, 2003.

BROWN, S. et. al.. W.R. In Situ Soil Treatments to Reduce the Phyto- and Bioavailability of Lead, Zinc, and Cadmium. **Journal of Environmental Quality**, Medison, v. 33, p.522-531, 2004.

BROWN, S. et. al. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. **Environmental Pollution**, v. 138, p. 34-45, 2005.

CASTALDI, P. et. al. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. **Chemosphere**, v. 60, p. 365-371, jan 2005.

CHIANG Y.W. et. al. Strategic selection of an optimal sorbent mixture for in-situ remediation of heavy metal contaminated sediments: Framework and case study. **Journal of Environmental Management**, v.105, p. 1-11, mar, 2012.

CONESA, H.M. et. al. R. Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena-La Union Mining District (SE Spain). **Chemosphere**, v. 66, p. 38-44, 2007.

CORSI, A.C., LANDIM, P.M.B. Chumbo, zinco e cobre em sedimentos de corrente nos Ribeirões Grande, Perau e Canoas, e Córrego Barrinha no município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR). **Geociências**, São Paulo v. 22, p. 49-61, 2003

CUNNINGHAM, S.D. et. al. Phytoremediation of contaminated water and soils. In Kruger, E., et al, **Phytoremediation of Soil and Water Contaminants**; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1995.

DAVYDORA, S. Heavy metals as toxicants in big cities. **Microchemical Journal**, v.7, p. 133-136, set, 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. **Manual de métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p.

GOMES, P.C. et. al. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p. 543-551, 1997.

HINSINGER, PH. Et. al. Rhizosphere: a new frontier for biogeochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 88, p. 210-213, 2006.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4ª edição CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 2011. 505 p.

KUMMER, L. et. al. Uso da análise de componentes principais para agrupamento de amostras de solos com base na granulometria e em características químicas e mineralógicas. **Scientia Agraria**, v. 11, p. 469-480. 2010.

KUMPIENE, J. et. al. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. **Waste Management**, v. 28, p. 215-225, fev. 2008

LAMB, D. T. et. al. Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 1150–1158, jun, 2009.

LINDSAY, W.L. Lead In: LINDSAY, W.L **Chemical Equilibria in Soils**. 1 ed. John Wiley & Sons. 1979. p 329-341.

MACEDO A.B. et. al. Geoprocessamento aplicado ao estudo do impacto ambiental da mineração e planejamento de recuperação na mina do Perau, Adrianópolis, PR. **Boletim IG-USP-Edição especial**, Volume único, p. 29-30, 1993.

MADEJON, E. et. al. Soil amendments reduce trace element solubility in a contaminated soil and allow regrowth of natural vegetation. **Environmental Pollution**, v.139, p. 40-52, abril, 2006.

MALONE, D. et. al. Localization of lead accumulated by corn plants. **Plant Physiology**, v. 53, p. 388-394, out, 1974.

MANN, S.S., RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. **Australian Journal Soil Research**, v. 31, p. 255-270, 1993.

MARCHIOL, L. et. al.. Phytoextraction of heavy metals by canola (*Brassic napus*) and radish (*Raphanus sativus*) grown on multicontaminated soil. **Environmental Pollution** v. 132, p. 21-27, abr, 2004.

MECHI, A., SANCHES, D.L. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. **Estudos avançados**, v. 24, p. 209-2010, 2010.

MELO, V.F. et. al. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 53-64, 2002.

MENDEZ M.O., MAIER R.M. Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments - an emerging remediation technology. **Environment Health Perspectives**, v. 116, n. 3, p. 278–283, mar, 2008a.

MENDEZ, M.O., MAIER, R.M. Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 7, p. 47-59, dez, 2008b.

MEYER, P.A. et. al. Global approach to reducing lead exposure and poisoning. **Mutation Research**, v. 659, p. 166-175, mar, 2008

MORTON-BERMEA, O. et. al. Assessment of heavy metal pollution in urban top soils from the metropolitan area of Mexico City. **Journal Geochemical. Exploration**, v. 101, p. 218–224, 2008.

PICKERING, W.F. Metal ion speciation - soils and sediments (a review). **Ore Geology Reviews**, v.1, p. 83-146, 1986.

PIERANGELI, M.A.P. et. al. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 279-288, 2001.

POGGERE, G. C. et. al. Use of sewage sludge for the remediation of two mineralogically contrasting soils contaminated with lead. **Journal of Environmental Management**, 2015 (in progress).

RAKASASALAYA, M. et. al. Assessment of the extend of lead distribution during sequential extraction by two different methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 332, p. 1-14, 1996.

RAMADAN, M.A.E., AL-ASHKAR, E.A. The Effect of Different Fertilizers on the Heavy Metals in Soil and Tomato Plant. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 1(3), p. 300-306, 2007.

ROMKENS, P.F.A.M. et. al. Effect of plant growth on copper solubility and speciation in soil solution samples. **Environmental Pollution**, v. 106, p. 315-321, 1999.

SAHUQUILLO, A. et. al. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure, **Analytica Chimica Acta**, v. 382, p. 317–327, 1999.

SCHRÖDER P, et. al. Bioenergy to save the world. Producing novel energy plants for growth on abandoned land. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 15, p. 196-204, 2008.

SHAN, X.Q., CHEN, B. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. **Analytical Chemistry**, v. 65, p. 802–807, 1993.

SHARMA, P., DUBEY, R.S. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal of plant Physiology**, v. 17, p. 35-32, 2005.

SHIOWATANA, J. et. al. Novel Continuous-Flow Sequential Extraction Procedure for Metal Speciation in Solids, Journal. **Environmental Quality**. v. 30, p. 1195-1205, 2001.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. SBCS. Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. Porto Alegre: 10 ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2004

TESSIER, A. et. al. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 844-851, 1979.

TORDOFF, G.M. et. al. Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. **Chemosphere**, v. 41, p. 219-228, 2000.

TU, Q. et. al. Trace metal redistribution during extraction of model soils by acetic acid/sodium acetate. **Analytical Chemistry**, v. 66, p. 3562-3598, 1994.

URE, A.M., QUEVAUVILLER, P. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. **Science of Total Environment**. v. 178, p. 3-10, 1996.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Method 3052 – Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices Washington, DC, Disponível em: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf> Revision 0, 1996. 30 p. Acesso em 04 de Junho de 2015.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington, DC, Disponível em: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>. Revision 1, 2007. 30 p. Acesso em 04 de Junho de 2015.

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

WANG, Z. et. al. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. **Chemosphere** v. 46, p. 1163–1171, 2002.

WONG, M.H. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. **Chemosphere** v. 50, p. 775–780, 2003.

ZENG, F. et. al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 84-91, set, 2011.