

**LUCIANO GRILLO GIL**

**USO DE RESÍDUOS DE GALVANOPLASTIA COMO FONTE ALTERNATIVA  
DE ZINCO PARA A PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA DE GIRASSOL  
(*Helianthus annuus* L.) E DE MILHO (*Zea mays* L.) EM LATOSSOLO  
VERMELHO (Rhodic Kandiudox)**

**MARINGÁ  
PARANÁ – BRASIL  
AGOSTO – 2008**

**LUCIANO GRILLO GIL**

**USO DE RESÍDUOS DE GALVANOPLASTIA COMO FONTE ALTERNATIVA  
DE ZINCO PARA A PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA DE GIRASSOL  
(*Helianthus annuus* L.) E DE MILHO (*Zea mays* L.) EM LATOSSOLO  
VERMELHO (Rhodic Kandiudox)**

Dissertação apresentada à  
Universidade Estadual de Maringá,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Agronomia, na área de concentração  
em solos e nutrição de plantas para  
obtenção do título de Mestre.

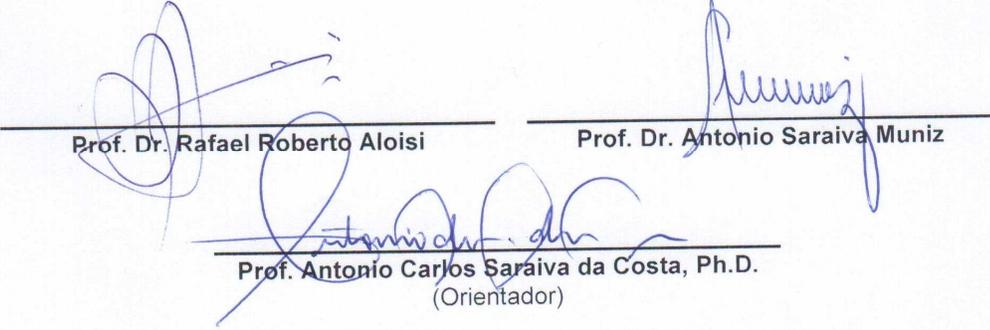
**MARINGÁ  
PARANÁ – BRASIL  
AGOSTO – 2008**

LUCIANO GRILLO GIL

USO DE RESÍDUOS DE GALVANOPLASTIA COMO FONTE ALTERNATIVA  
DE ZINCO PARA A PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA DE GIRASSOL  
(*Helianthus annuus* L.) E DE MILHO (*Zea mays* L.) EM LATOSSOLO  
VERMELHO (Rhodic Kandiudox)

Dissertação apresentada à  
Universidade Estadual de Maringá,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós- Graduação em  
Agronomia, para obtenção do título de  
Mestre.

APROVADA em 29 de agosto de 2008



Prof. Dr. Rafael Roberto Aloisi

Prof. Dr. Antonio Saraiva Muniz

Prof. Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D.  
(Orientador)

Aos meus pais, João Breno e Janes,  
e especialmente a minha esposa Rúbia,  
com muito amor e carinho.

## **DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a DEUS, por tudo de bom que tem me dado nessa vida, principalmente saúde.

Ao amigo e orientador Professor Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D, pela orientação, ensinamentos e oportunidade, desde os tempos da primeira iniciação científica, em março de 2001.

A minha esposa Rúbia, pelo apoio total, incentivo e ajuda nessa jornada.

As minhas irmãs Fernanda e Sílvia e, especialmente a minha afilhada e sobrinha Luana.

Aos professores de pós-graduação, em especial ao Dr. Antônio Saraiva Muniz, à Dra. Maria Anita Gonçalves da Silva e ao Dr. Marcos Rafael Nanni, pelas disciplinas e conhecimentos repassados.

Ao funcionário e colega de pós-graduação Ivan Granemann de Souza Junior, pelas ajudas prestadas.

Aos amigos de pós-graduação Adonai, Augusto, Cláudia, César e, em especial, ao Marcelo que está estudando nos EUA.

Aos técnicos e funcionários do laboratório de solos do Departamento de Agronomia: Sílvia, Roberto Carlos, Reinaldo, Anderson e Solange.

Ao programa de Pós-Graduação em Agronomia (PGA), pela oportunidade dada.

Ao CNPq, pela bolsa concedida desde o início do mestrado.

## **BIOGRAFIA**

**LUCIANO GRILLO GIL**, filho primogênito de João Breno Gil e Janes Mari Grillo Gil, nasceu na cidade de Canela, estado do Rio Grande do Sul, no dia 05 de dezembro de 1980.

Gaúcho de naturalidade e paranaense de coração morou em Santa Isabel do Ivaí - Pr até 1997, onde concluiu o ensino médio.

Foi aprovado em segundo lugar no vestibular da Universidade Estadual de Maringá para o curso de agronomia, em 1998, onde iniciou a graduação em março de 1999 no curso de agronomia na UEM, e a concluiu em março de 2004. Durante a graduação, foi bolsista do CNPq na iniciação científica.

Em março de 2007, iniciou, com bolsa concedida pelo CNPq, o mestrado em agronomia pelo Programa de Pós-Graduação em Agronomia.

Em março de 2008, foi aprovado no concurso para pesquisador do IAPAR em fertilidade do solo.

Com 18 meses de curso no mestrado apresenta-se à banca para a defesa da dissertação.

## ÍNDICE

<b>RESUMO .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>IX</b>
<b>1. INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>1</b>
1.1. Hipótese de trabalho geral.....	2
1.2. Objetivo geral .....	3
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
2.1. Classificação dos resíduos produzidos.....	4
2.2. Solo e os resíduos.....	7
2.3. Resíduos de galvanoplastia.....	8
2.4. Utilização de resíduos na agricultura.....	12
2.5. Zinco nos solos.....	15
2.6. Extratores de zinco.....	16
<b>3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>21</b>

### CAPÍTULO I

<b>UTILIZAÇÃO DE SIMONCOLLEITA INDUSTRIAL COMO FONTE DE ZINCO NA PRODUÇÃO DE GIRASSOL ORNAMENTAL (<i>HELIANTHUS ANNUUS</i>)</b>	<b>28</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>28</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>30</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>31</b>
1.1. Hipótese específica .....	32
1.2. Objetivo específico .....	32
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
2.1. Lavagem do resíduo original .....	33
2.2. Caracterização química total e mineralógica dos resíduos.....	34
2.3. Solo utilizado .....	36
2.4. Delineamento experimental e cultivo do girassol.....	36
2.5. Colheita da parte vegetal.....	37
2.6. Análise química vegetal.....	37
2.7. Procedimentos estatísticos.....	38
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>39</b>
<b>4. CONCLUSÕES.....</b>	<b>44</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>45</b>

### CAPÍTULO II

<b>AVALIAÇÃO DO ZINCO DISPONÍVEL DA SIMONCOLLEITA INDUSTRIAL PARA A CULTURA DO GIRASSOL ORNAMENTAL (<i>HELIANTHUS ANNUUS</i> L.) EM LATOSSOLO VERMELHO (RHODIC KANDIUDOX).....</b>	<b>47</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>47</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>49</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>51</b>
1.1. Hipótese específica .....	52
1.2. Objetivo específico .....	53
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>54</b>

2.1. Lavagem da simoncolleita original.....	54
2.2. Caracterização química e mineralógica dos materiais sólidos .....	54
2.3. Preparo do solo e vasos .....	54
2.4. Delineamento experimental e cultivo do girassol.....	54
2.5. Colheita da parte vegetal.....	55
2.6. Análise química vegetal.....	55
2.7. Metodologia dos extratores .....	55
2.8. Dissolução total do solo.....	57
2.9. Procedimentos estatísticos.....	58
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>59</b>
<b>4. CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>69</b>

### CAPÍTULO III

<b>ZINCITA SINTÉTICA (Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O) COM DIFERENTES GRAUS DE SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA POR FERRO COMO FERTILIZANTE DE ZINCO NA PRODUÇÃO DE MILHO .....</b>	<b>71</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>71</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>73</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>75</b>
1.1. Hipótese específica .....	76
1.2. Objetivo específico .....	76
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>77</b>
2.1. Síntese, caracterização química e mineralógica das zincitas.....	77
2.2. Preparo do solo e vasos .....	79
2.3. Delineamento experimental e cultivo do milho .....	80
2.4. Colheita da parte vegetal.....	81
2.5. Análise química vegetal e determinação dos elementos .....	81
2.6. Teor de zinco do solo .....	82
2.7. Procedimentos estatísticos.....	82
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>84</b>
3.1. Produção de matéria seca do milho .....	84
3.2. Teor de Zn, Fe, Cu, Mn, Ca e Mg na parte aérea.....	85
3.3. Teor de Zn, Fe, Cu e Mn nas raízes .....	87
3.4. Quantidades de Zn, Fe, Cu, Mn, Ca e Mg acumulada na parte aérea ..	88
3.5. Extratores de Zn do solo.....	90
<b>4. CONCLUSÕES.....</b>	<b>94</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>95</b>
<b>6. CONCLUSÕES FINAIS .....</b>	<b>97</b>

## RESUMO

GIL, Luciano Grillo, M.Sc., Universidade Estadual de Maringá, Agosto de 2008.  
**Uso de resíduos de galvanoplastia como fonte alternativa de zinco para a produção de matéria seca de girassol (*Helianthus annuus* L.) e de milho (*Zea mays* L.) em Latossolo Vermelho (Rhodic Kandiudox).** Professor orientador: Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D.

O incremento da população mundial e da industrialização traz, como consequência, o aumento na quantidade de resíduos produzidos. Uma alternativa viável é a utilização desses resíduos na agricultura. Indústrias de galvanoplastia geram efluentes ácidos com elevados teores de metais pesados. Uma das formas de tratamento dos efluentes ácidos de galvanoplastia é a sua neutralização utilizando cal, cal virgem ou hidróxido de sódio. O material residual da neutralização pode, então, ser utilizado como corretivo do solo e fonte de nutrientes para culturas de interesse econômico. Para que essa utilização se torne correta, é necessário avaliar a quantidade do nutriente que estará disponível à planta. Os objetivos desse trabalho foram avaliar os efeitos de três fontes de zinco (simoncolleita, zincita e sulfato de zinco) aplicadas a um Latossolo Vermelho de textura média na produção vegetal de girassol ornamental e de milho e nos teores de zinco por extratores químicos. Para atingir estes objetivos, foram montados 3 experimentos. No primeiro foi aplicada ao mesmo solo doses de simoncolleita original e lavada, onde cultivou-se girassol ornamental em vasos até pleno florescimento. Posteriormente, avaliou-se a produção de matéria seca e o teor de zinco na parte aérea e raízes das plantas. No segundo experimento, foi coletado o solo do experimento anterior, após o cultivo do girassol, e determinado o teor de zinco no solo por diferentes extratores químicos, utilizando um método de extração a vácuo. No terceiro experimento, foram aplicadas no solo doses de diferentes zincitas e sulfato de zinco e cultivado milho em vasos por 55 dias.

Após, foi avaliada a produção de matéria seca da parte aérea e raízes, os teores de Zn, Fe, Cu, Mn, Ca e Mg na parte aérea, os teores de Zn, Fe, Cu e Mn nas raízes e o teor de zinco no solo determinado por dois extratores químicos. Os resultados obtidos mostraram que a simoncolleita pode ser aplicada no solo como fonte de zinco para a cultura do girassol. O teor de zinco no solo e na planta foi maior quando aplicada a simoncolleita lavada. O método de extração mecânica a vácuo foi mais eficiente quando foram utilizadas as soluções extratoras Mehlich-1 e  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . A aplicação de diferentes zincitas e sulfato de zinco no solo aumentou a produção de matéria seca no milho. No entanto, o teor de zinco no milho foi maior quando usada a fonte sulfato de zinco, devido a sua maior solubilidade, em relação às zincitas. O extrator  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  foi eficiente na correlação de zinco extraído do solo com o teor de milho para as duas fontes. O extrator Mehlich-1 não foi eficiente. Considerando as três fontes de zinco utilizadas: simoncolleita, zincita e sulfato de zinco, em doses equivalentes de zinco aplicada no solo, o teor de zinco na planta foi maior quando aplicado: sulfato de zinco > simoncolleita > zincita. Essa ordem está diretamente relacionada com a solubilidade das três fontes.

**Palavras chave:** Fertilidade do solo, galvanoplastia, simoncolleita, zincita.

## ABSTRACT

GIL, Luciano Grillo, M.Sc., Universidade Estadual de Maringá, 2008, August.  
Use of **galvanoplasty waste as zinc source for sunflower (*Helianthus annuus* L.) and corn (*Zea mays* L.) crops in a Red Latosol (Rhodic Kandiudox)**

The increase of the global population and industrialization brings, as a consequence, the increase of wastes production. A viable alternative is the use of these wastes in agriculture. Galvanoplasty industries produce inorganic wastes with high contents of heavy metals. One of the ways to the treatment of the acid effluents of a zinc galvanoplasty industry is the neutralization using lime, quicklime, or sodium hydroxide. The residual waste can then be used as soil liming and as a source of nutrients for economic crops interest. For this correct use, it is necessary to evaluate the nutrient quantity that will be available to the plant. The objectives of this study were to assess the effects of three zinc sources (simonkolleite, zincite and zinc sulphate) applied to loamy texture Red Latosol in the ornamental sunflower and corn crops production, and the soil zinc content by different chemical extractors. To achieve these objectives 3 experiments were set up. In the first one, it was applied to the soil, different doses of the original and washed simonkolleite, and it was cultivated ornamental sunflower in pots until flowering. Subsequently, it was evaluated the dry matter production and zinc content in shoot and roots. In the second experiment it was collected soil of the previous experiment, after the sunflower cultivation, and determined the soil zinc content by different chemical extractors, using a multiple vacuum extractor. In the third experiment, it was applied to the soil different doses of zincite and zinc sulphate, and cultivated corn crop in pots for 55 days. After, it was evaluated the shoots and roots dry matter production, the Cu, Zn, Fe, Mn, Ca and Mg shoots content, the Zn Cu, Fe e Mn roots content and zinc soil content determined by two chemical extractors. Through

the results obtained, it was concluded that the simonkolleite can be applied in the soil as zinc source for the sunflower crop. The soil and plant zinc content were greater when washed simonkolleite was applied. The mechanical vacuum extraction method was efficient to the evaluation of soil zinc content using Mehlich-1 and  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . The application of different zincites and zinc sulphate in the soil increased corn crop production. However, the corn zinc content was higher when zinc sulphate was used, due to the greater solubility in relation to the zincites. The  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  soil extractor was effective and presented high correlation between the soil zinc content with the corn zinc content for both zinc sources. The Mehlich-1 extractor wasn't efficient. Considering the three zinc sources: simonkolleite, zincite and zinc sulphate in equivalent zinc doses applied to the soil, the zinc plant content was greater in the following order: zinc sulphate > simonkolleite > zincite. This order is directly related to the solubility of three sources.

**Key words:** Galvanoplasty, fertilizers, micronutrients.

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O avanço tecnológico e a industrialização ocorrem simultaneamente e têm como benefícios a produção de novos produtos e idéias que garantir-se-ão mais comodidade e facilidade para aqueles que os usufruem. A industrialização traz benefícios, mas em contrapartida pode trazer malefícios ao homem e ao meio ambiente devido à geração de resíduos. É sabido que esses resíduos, normalmente, não são úteis à indústria geradora e os destinos finais são os aterros em solos, sem nenhum cuidado, despejados em rios e mares, ou, no caso de resíduos gasosos, liberados na atmosfera.

A deposição desses resíduos em altas concentrações no solo pode causar sua poluição por metais pesados ou outros compostos. Diante disso, os órgãos ambientais, como o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA) e o Instituto Ambiental do Paraná (IAP), têm dificultado, através de Leis e Normas ambientais, a instalação e o funcionamento de indústrias, devido ao risco de poluição. Neste caso, para que as indústrias possam em conformidade com a lei, os órgãos ambientais exigem que se faça o tratamento dos resíduos e os aloquem em aterros sanitários e que seja co-responsável por qualquer dano ou desastre ambiental. Os custos com tratamento, transporte e construção de aterros são altíssimos e muitas vezes encarecem o processo de produção industrial.

As indústrias de galvanoplastia, que fazem o recobrimento e proteção de peças metálicas através da cromagem, niquelagem e, em especial, a zincagem, produzem resíduos sólidos proveniente da neutralização de líquidos ácidos. No caso da zincagem, os resíduos são ricos em metais pesados, especialmente ferro e zinco e normalmente são alocados em aterros.

Entre os micronutrientes essenciais às plantas, o zinco é o mais limitantes nos solos brasileiros. A utilização de alguns resíduos como fonte de zinco já foi estudada e obteve ótimos resultados. O cultivo de flores e o reflorestamento para a produção de madeira são as alternativas mais viáveis do ponto de vista ambiental, pois as plantas produzidas não entram na cadeia

alimentar dos seres humanos e outros animais. O girassol é mais conhecido por ser uma planta oleaginosa, mas diante do melhoramento genético, a espécie tem chamado a atenção pelas formas, cores e beleza das flores. A comercialização de girassol ornamental cresce a cada dia e já é comum encontrá-lo em vasos e arranjos.

A aplicação desses resíduos pode alterar a fertilidade do solo, principalmente para o nutriente zinco. A disponibilidade de um elemento para a planta é avaliada através de extratores que extraem teores disponíveis às plantas. No entanto, avaliar o teor do elemento que está disponível às plantas não é tarefa fácil, pois o teor de zinco extraído do solo é diferente para cada extrator, fato esse, comprovado pela grande variabilidade de extratores existente. Existem diversos fatores do solo e dos resíduos que interferem na disponibilidade de um nutriente; por isso, o comportamento de um mesmo extrator varia de acordo com o solo e suas condições. Poucos trabalhos têm avaliado os métodos de extração e disponibilidade dos elementos em solos que receberam resíduos industriais, pois, baseados em avaliações com extratores, a aplicação de resíduos nos solos será mais equilibrada e não contaminará o solo.

### **1.1. Hipótese de trabalho geral**

Existem diversas fontes de zinco utilizadas como fertilizantes para as plantas. No entanto, alguns resíduos industriais, com elevado teor deste elemento, podem ser utilizados como fertilizantes para culturas diversas, como a de girassol ornamental e a de milho. A disponibilidade do elemento para as diferentes culturas deverá ser uma função da solubilidade dos materiais produzidos.

## **1.2. Objetivo geral**

Os objetivos dessa dissertação foram avaliar a aplicação de diferentes fontes de zinco em Latossolo Vermelho (Rhodic Kandiudox) na produção de matéria seca de girassol ornamental e de milho e determinar a eficiência de extratores químicos de zinco no solo após aplicação dessas fontes.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Classificação dos resíduos produzidos

Os resíduos industriais são os maiores causadores das poluições ao meio ambiente. Neles estão incluídos produtos químicos (cianureto, pesticidas), metais pesados (mercúrio, cádmio, chumbo, zinco) e solventes químicos. Normalmente os resíduos sólidos são amontoados e enterrados, os líquidos são despejados em rios e mares e os gases são lançados no ar (RESÍDUOS, 2008).

Os resíduos podem ser classificados quanto a sua composição química, em orgânicos e inorgânicos, e quanto às origens dos resíduos, podendo ser (RESÍDUOS, 2008):

- **Domiciliar:** originado da vida diária das residências, constituído por restos de alimentos, produtos deteriorados, jornais, revistas, garrafas, embalagens em geral, papel higiênico, fraldas descartáveis etc.;
- **Comercial:** originado dos diversos estabelecimentos comerciais e de serviços, tais como supermercados, estabelecimentos bancários, lojas, bares, restaurantes etc.;
- **Serviços públicos:** originado do serviço de limpeza urbana, incluindo todos os resíduos de varrição das vias públicas, limpeza de praias, galerias, córregos, restos de podas de plantas, limpeza de feiras livres etc.;
- **Hospitalar:** descartados por hospitais, farmácias, clínicas veterinárias (algodão, seringas, agulhas, restos de remédios, luvas, curativos, sangue coagulado, órgãos e tecidos removidos, meios de cultura e animais utilizados em testes, resina sintética, filmes fotográficos de raios-X);
- **Portos, aeroportos, terminais rodoviários e ferroviários:** resíduos sépticos, ou seja, que contêm ou potencialmente podem conter germes patogênicos. Basicamente, originam-se de material de higiene pessoal e restos de alimentos, que podem hospedar doenças provenientes de outras cidades, estados e países;

- **Industrial:** originado nas atividades dos diversos ramos da indústria, tais como: o metalúrgico, o químico, o petroquímico, o de papelaria, o da indústria alimentícia. O lixo industrial é bastante variado e pode ser representado por cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papel, madeira, fibras, borracha, metal, escórias, vidros, cerâmicas;
- **Radioativo:** resíduos provenientes da atividade nuclear (resíduos de atividades com urânio, césio, tório, radônio, cobalto), que devem ser manuseados apenas com equipamentos e técnicas adequadas;
- **Agrícola:** resíduos sólidos das atividades agrícolas e pecuárias, como embalagens de adubos, defensivos agrícolas, ração, restos de colheita etc.;
- **Entulho:** resíduos da construção civil, demolições e restos de obras, solos de escavações.

Os resíduos no Brasil são regulamentados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), sendo classificados em gasosos, líquidos e sólidos.

A norma NBR 10.004 (ABNT, 2004) Resíduos Sólidos – Classificação, é uma revisão da NBR 10.004 (ABNT, 1987), visando aperfeiçoá-la e, desta forma, fornecer subsídios para o gerenciamento de resíduos sólidos. Ela foi baseada na norma criada pela *Environmental Protection Agency* (EPA) na CFR – Title 40 – *Protection of environment* – Part 260-265 – *Hazardous waste management*, utilizada nos Estados Unidos e tem como objetivo classificar os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente.

A norma NBR 10.004 (ABNT, 2004) define resíduo sólido como resíduos nos estado sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam, para isso, soluções técnicas e economicamente inviáveis em face a melhor tecnologia disponível.

A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e também as

características e as comparações destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser criteriosa e estabelecida de acordo com as matérias primas, os insumos e o processo que lhe deu origem.

Os resíduos sólidos são classificados, conforme a NBR 10.004 (ABNT, 2004) em:

— **Resíduos classe I** – Perigosos, são resíduos que apresentam alguma periculosidade como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade;

— **Resíduos classe II** – Não perigosos, subdividem em Resíduos classe II A - Não inertes, e aqueles que não se enquadram nas classificações de Resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe II B - Inertes, nos termos desta norma. Os resíduos classe II A – Não inertes, podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. A outra subdivisão é Resíduos classe II B – Inertes, que são quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a NBR 10.007 (ABNT, 2004), e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme NBR 10.006 (ABNT, 1987), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Ficam incluídos, nesta definição, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição.

A geração de resíduos sólidos em galvanização constitui grandes problemas ao meio ambiente. Caso fossem descartados em locais inadequados, acarretariam problemas ambientais de difícil solução. Por isso não se permite seu lançamento direto no ambiente. Desta forma, a preocupação ambiental fez com que fossem criadas leis para estabelecimentos geradores de efluentes.

A legislação ambiental tem por base o licenciamento ambiental, que se fundamenta na Lei nº 6.938 (BRASIL, 1981), regulamentada pelo Decreto Federal nº 99.274 (BRASIL, 1990), que estabeleceu a Política Nacional do

Meio Ambiente e, mais recentemente, na Resolução CONAMA nº 237 (BRASIL, 1997), que define as fases de licenciamento.

## 2.2. Solo e os resíduos

Por muitas décadas, os resíduos sólidos foram alocados nos solos sem nenhum cuidado. Os resíduos municipais, historicamente, foram os primeiros a serem levados em aterros sanitários no meio de florestas. Os resíduos industriais normalmente continham substâncias perigosas, sendo geralmente amontoados no terreno da própria indústria. Em ambos os casos, a proteção ambiental e a saúde pública não perceberam o problema (PEIRCE *et al.*, 1997). Somente em 1974, a EPA listou as 15 maiores indústrias que geravam resíduos contendo substâncias perigosas e especificaram as substâncias perigosas de cada resíduo (NEMEROW, 2006) (Quadro 1).

Quadro 1. Substâncias perigosas contidas nos resíduos de diversas indústrias

<b>Indústrias</b>	<b>Substâncias Perigosas</b>
1. Mineração e metalúrgicas	As, Cd, Cr, Cu, Sn, Pb, Hg, Se, Zn
2. Tintas e tinturarias	Cd, Cr, Cu, Sn, Pb, Hg, orgânicos, Se
3. Pesticidas	As, hidrocarbonetos, Sn, Pb, Hg, orgânicos, Zn
4. Elétricas e eletrônicas	Cu, hidrocarbonetos, Sn, Pb, Hg, Se
5. Gráficas e copiadoras	As, Cr, Cu, Pb, orgânicos, Se
6. Galvanoplastia	Cd, Cr, Sn, Cu, Zn
7. Fábricas de químicos	Hidrocarbonetos, Cr, Cu, Pb, Hg, orgânicos
8. Explosivos	As, Cu, Pb, Hg
9. Plástico e borrachas	Hidrocarbonetos, Sn, Hg, orgânicos, Zn
10. Baterias	Cd, Pb, Ag, Zn
11. Farmacêuticas	As, Hg, orgânicos
12. Têxteis	Cr, Cu, orgânicos
13. Petróleo e carvão	As, hidrocarbonetos, Pb
14. Papel e celulose	Hg, orgânicos
15. Couros	Cr, orgânicos

FONTE: Nemerow (2006).

O lançamento indevido de resíduos sólidos, líquidos e gasosos de diferentes fontes ocasiona modificações nas características do solo, da água e do ar, podendo poluí-las ou contaminá-las (PEREIRA, 2008).

Os termos contaminação e poluição do solo têm sido definidos diferentemente em várias publicações. Knox *et al.* (1999) definiram contaminação do solo como sendo um solo no qual o estado químico variou da composição normal, mas não teve um efeito danoso aos organismos. Segundo estes autores, poluição do solo ocorre quando um elemento ou uma substância está presente em maior quantidade do que a concentração natural, causando efeitos danosos no ambiente e seus componentes.

A disposição dos resíduos em aterros industriais é muito utilizada, pois grandes escavações no terreno armazenam grande volume desse material. Contudo, os aterros sanitários precisam ser construídos e operados com grande segurança para que não ocorra contato do material com o solo ou percolação de líquidos para o aquífero livre (PEREIRA, 2008). No caso de poluição ou contaminação do meio ambiente próximo ao aterro, a indústria poderá ser multada. A NBR 10.157 (ABNT, 1987) de aterros para resíduos perigosos e a NBR 13.896 (ABNT, 1987) para resíduos não perigosos estabeleceram que, após o encerramento da capacidade do aterro, a empresa responsável deverá monitorar as águas subterrâneas por 20 anos e realizar a manutenção do mesmo.

### **2.3. Resíduos de galvanoplastia**

A galvanoplastia é um ramo da indústria metal-mecânica dedicada ao tratamento de superfícies metálicas ou plásticas com materiais diversos, tais como: cádmio, cobre, níquel, estanho, ouro, prata, cromo ou zinco, mediante processos químicos ou eletrolíticos. Segundo Bohórquez (1997), a galvanoplastia tem como objetivo a proteção contra a corrosão, embelezamento, aumento da durabilidade, e melhoramento de propriedades superficiais, tais como: resistência, espessura, condutividade, lubrificação, capacidade de estampar etc.

No entanto, esse processo industrial, assim como tantos outros, produz uma série de efluentes líquidos, sólidos e gasosos que podem ser danosos ao meio ambiente se não forem tratados adequadamente antes de serem dispostos em suas destinações finais. Segundo Braile e Cavalcanti (1993), os resíduos gerados podem ser considerados um dos mais tóxicos entre os mais diversos tipos de indústria, devido à presença de metais pesados.

O processo de galvanoplastia-zincagem consiste em uma seqüência de banhos e lavagens das peças a serem zincadas, que consiste no desengraxe, decapagem ácida, deposição de zinco seguidas de lavagens (Figura 1).

A Companhia Pernambucana do Meio Ambiente (2001) descreve que o desengraxe tem o objetivo eliminar os óleos e graxas que estejam aderidos à superfície das peças, a fim de não interferirem nas etapas seguintes. Após esse processo, há a necessidade de uma lavagem para remover a solução desengraxante da superfície do metal e evitar a contaminação dos banhos seguintes.

A decapagem ácida consiste em remover óxidos metálicos, tintas, incrustações da superfície metálica. É feita mergulhando-se a peça em solução de ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, 2001).

A deposição de zinco e o cobrimento da peça por zinco metálico pode ser feita eletroliticamente ou quimicamente (zincagem a fogo), esta feita a altas temperaturas, em torno de 500 °C (COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, 2001).

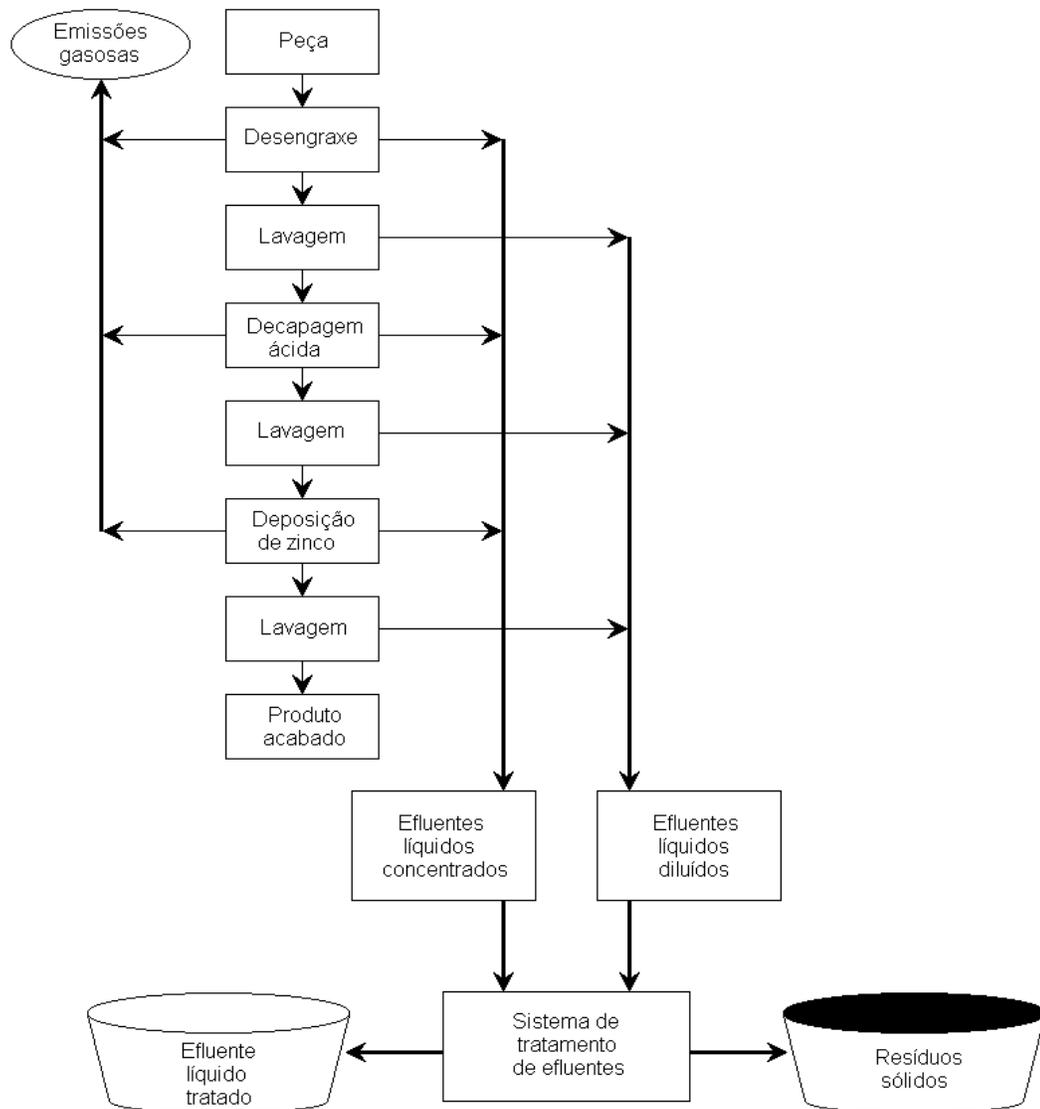


Figura 1. Fluxograma do processo de galvanoplastia (zincagem), adaptado de Companhia Pernambucana do Meio Ambiente (2001).

A geração de resíduos no processo de galvanoplastia ocorre diretamente por meio das emissões gasosas e da geração de efluentes líquidos (Figura 1). Segundo Bernardes (2000), as emissões gasosas são geradas pela evaporação dos líquidos dos banhos. Geralmente estas emissões são controladas por meio da utilização de exaustores e lavadores de gases (Pontes, 2000). Os efluentes líquidos contêm metais pesados em solução e, normalmente, são extremamente ácidos ou alcalinos (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

A formação indireta de um terceiro resíduo ocorre através do tratamento de efluente formado pela neutralização e precipitação dos metais neles contidos. Dependendo do balanço de ácidos e bases no efluente líquido de galvanoplastia, é necessário adicionar um reagente ácido ou alcalino para obter o pH ideal para a precipitação dos metais pesados.

Segundo Pontes (2000), na etapa de precipitação de metais, o pH é ajustado para uma faixa de 8,0 a 9,0 em que as concentrações de metais em solução atendam ao padrão de emissão pré-determinado. O termo de neutralização é parcialmente válido para este processo, neutro significa pH 7,0 ou alguma faixa de valor cuja média é 7,0 (exemplo:  $7,0 \pm 0,5$ ). Os metais podem ser precipitados na forma de hidróxidos, carbonatos, sulfetos ou complexos orgânicos.

Na indústria de galvanoplastia, geradora do resíduo estudado, o efluente líquido gerado é extremamente ácido contendo cerca de 3 % de ácido clorídrico. O resíduo sólido é resultante do processo de neutralização do efluente líquido e da precipitação dos metais e a neutralização é feita com a cal hidratada  $\text{Ca(OH)}_2$ . Os fundamentos do processo seguem três etapas (BRAILE e CAVALCANTI, 1979):

- **Neutralização:** A cal virgem (CaO) é hidratada formando uma solução a 10 % que, adicionada ao efluente ácido em quantidade, é suficiente para elevar o pH entre os valores de 10,0 a 11,0;
- **Precipitação:** Após a adição da cal hidratada, o efluente é mantido sob agitação contínua por 60 minutos para precipitação total dos metais;
- **Filtração:** o efluente é bombeado para um filtro de areia e o percolado é lançado no meio ambiente. O resíduo desidratado é descartado através de disposição em aterro industrial.

A análise química total do resíduo de galvanoplastia produzido em uma indústria em Mandaguari-Pr, com elevado teor de zinco, ferro e cálcio, pode ser visualizada através do (Quadro 2).

Quadro 2. Análise química total do resíduo seco à 50 °C em estufa

Elementos	Teores analisados*	
Alumínio (Al)	625,0	mg kg <sup>-1</sup>
Boro (Bo)	39,4	mg kg <sup>-1</sup>
Cádmio (Cd)	ND	4,00 mg kg <sup>-1</sup>
Cálcio (Ca)	109.000,0	mg kg <sup>-1</sup>
Chumbo (Pb)	210,0	mg kg <sup>-1</sup>
Cobalto (Co)	ND	8,00 mg kg <sup>-1</sup>
Cobre (Cu)	ND	20,0 mg kg <sup>-1</sup>
Cromo total (Cr)	24,9	mg kg <sup>-1</sup>
Enxofre total (S)	248,0	mg kg <sup>-1</sup>
Ferro (Fe)	86.000,0	mg kg <sup>-1</sup>
Fósforo Total (P)	924,0	mg kg <sup>-1</sup>
Magnésio (Mg)	872,0	mg kg <sup>-1</sup>
Manganês (Mn)	464,0	mg kg <sup>-1</sup>
Molibdênio (Mo)	ND	20,0 mg kg <sup>-1</sup>
Níquel (Ni)	26,3	mg kg <sup>-1</sup>
Potássio (K)	194,0	mg kg <sup>-1</sup>
Zinco (Zn)	20.500,0	mg kg <sup>-1</sup>
Cromo hexavalente (Cr <sup>6+</sup> )	ND	0,5 mg kg <sup>-1</sup>

ND: não detectado

\* Extração a quente em ácido nítrico e determinação por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado axialmente.

Adaptado de Lopes (2002).

## 2.4. Utilização de resíduos na agricultura

Diversos resíduos industriais e domésticos têm se mostrado útil quando aplicados no solo como fonte de nutriente aumentando a produtividade em diversas culturas (Quadro 3) . Santos *et al.* (2002) avaliaram a disponibilidade de metais pesados e absorção de Zn pelo milho em solos que foram aplicados pó de aciaria. Os autores concluíram que o pó de aciaria pode ser considerado potencial fonte de zinco para o milho, sem causar a contaminação do solo por metais pesados.

Quadro 3. Resíduos utilizados na agricultura e nutrientes fornecidos às diversas culturas

Resíduos utilizados	Nutrientes	Planta teste	Referências
Lodo de esgoto	N	Girassol	Lobo e Filho (2007)
Escória de alto forno	Ca, Mg, Si	Arroz	Carvalho-Pupatto <i>et al.</i> (2003, 2004)
Escória de aciaria	Ca, Mg, Si	Arroz	Carvalho-Pupatto <i>et al.</i> (2004)
Escória de siderurgia ferrocromo	Ca, Mg, Si	Maracujá	Prado e Natale (2004)
Lodo de esgoto	Zn, Cu	Arroz	Pires e Mattiazzo (2003)
Biossólido industrial	N, P, K	Milho	Trannin <i>et al.</i> (2005)
Lodo suíno e esterco de aves	N, P, K	<i>Galega orientalis</i>	Arkhipchenko <i>et al.</i> (2005)
Cinzas de carvão, casca de arroz e adubo verde	N, P, K, Ca, Mg Zn	Arroz e mostarda	Rautaray <i>et al.</i> (2003)
Resíduo de galvanoplastia	Zn	Crisântemo	Lopes <i>et al.</i> (2004)
Resíduos de farmoquímica	Ca, P	Tanchagem, milho	Meneguetti (2006); Soldan (2006)
Resíduo de xisto retortado	Mg, S, Si	Milho	Chaves e Vasconcelos (2005)
Água residuária da indústria de enzimas	Ca	Milho	Cavallet <i>et al.</i> (2005)

Dwivedi *et al.* (2007) utilizaram cinzas proveniente de forno de queima de carvão no cultivo de três variedades de trigo em vasos. Neste trabalho, quando foram utilizadas doses de cinza de 100 a 250 g kg<sup>-1</sup> de solo, todos os parâmetros produtivos avaliados foram superiores à testemunha; entretanto, em doses maiores, as plantas tiveram menor desenvolvimento. Porém, os teores de metais pesados nas folhas, grãos e raízes estiveram abaixo do limite de toxidez.

Ceretta *et al.* (2005) avaliaram a aplicação de dejetos suínos em solos na produção vegetal de milho e aveia, sendo que a dose 80 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de dejetos suíno teve maior produção de massa seca nas duas culturas e também maior absorção de N, P e K.

Ferraz Júnior *et al.* (2003) utilizaram lodo de cervejaria na produção de alface. Eles obtiveram produção de massa fresca de alface idêntica à aplicação de esterco de galinha. Lopes *et al.* (2005) aplicaram doses de lodo de esgoto

em alface cultivado em vaso e produziram maior massa fresca de alface na dose de lodo  $133 \text{ g dm}^{-3}$  de substrato.

Em espécies ornamentais, Lopes *et al.* (2004) utilizaram o resíduo de galvanoplastia na produção de crisântemo em vasos e produziram plantas com tamanho maiores que a testemunha e com teores de metais pesados nas folhas abaixo dos teores tóxicos.

Tasso Júnior *et al.* (2007) estudaram a aplicação de lodo de esgoto em substituição ao nitrogênio mineral (N) e a vinhaça em substituição ao potássio (K) na produção de cana-de-açúcar. Observaram que as produtividades de colmo e de açúcar para cana planta foram mantidas quando N e K foram fornecidos pelo lodo de esgoto e vinhaça, respectivamente. A cana-soca apresentou maior produtividade de colmo e de açúcar quando foram utilizados os resíduos separadamente e complementados com fontes minerais.

Nesse mesmo experimento, em outro trabalho, Camilotti *et al.* (2007) avaliaram os teores de metais pesados no solo e na planta e concluíram que o lodo de esgoto e a vinhaça, empregados nas doses de  $39 \text{ t ha}^{-1}$  e  $528 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ , respectivamente, não apresentaram, após três aplicações parceladas anualmente, potencial de contaminação do sistema solo planta.

A aplicação de lodo de esgoto teve resposta positiva na produção de matéria seca de sorgo em relação à testemunha, sendo que os resultados foram melhores quando foi aplicado calcário juntamente com o lodo de esgoto (JAMALI *et al.*, 2007)

A aplicação de  $60 \text{ t ha}^{-1}$  de lodo de esgoto em Latossolos degradados promoveu aumento da atividade microbiana dos solos cultivados com eucalipto *Corymbia citriodora* (COLODRO *et al.*, 2007).

Araújo *et al.* (2007) avaliaram os efeitos na aplicação de composto de lodo têxtil no crescimento e nodulação de soja e caupi e concluíram que a aplicação do lodo não mostrou efeito negativo no número e massa dos nódulos, no teor de leghemoglobina e de nitrogênio. A massa seca da parte aérea foi maior com a aplicação de  $19 \text{ t ha}^{-1}$  de lodo têxtil.

Pichtel e Bradway (2008) estudaram a absorção de Pb, Cd e Zn por diversas plantas após a aplicação de um resíduo industrial com alto teor de zinco, proveniente de fornos de escórias com a mistura de turfa. Os autores demonstram que todas as plantas absorveram teores menores desses

elementos, comprovando a importância da matéria orgânica na complexação de metais pesados em solos contaminados.

A utilização de resíduos pode melhorar as características químicas dos solos. Nascimento *et al.* (2004) avaliaram as alterações químicas de dois solos e também as produções de milho e feijão após a aplicação de doses de lodo de esgoto. As aplicações promoveram diminuição do pH e aumento dos teores de matéria orgânica, nitrogênio total, fósforo, potássio, sódio, cálcio e magnésio, em ambos os solos. As doses de lodo de esgoto aumentaram a produção de matéria seca do milho e do feijoeiro. Segundo os autores, os teores dos metais Zn, Cu, Mn, Fe e Pb no lodo, no solo e nas plantas estiveram abaixo dos limites estabelecidos para utilização agrícola, permitindo sua aplicação sem maiores riscos ao ambiente.

## **2.5. Zinco nos solos**

A maioria dos solos brasileiros é deficiente em zinco, isso porque o teor desse elemento é insuficiente para suprir as necessidades das culturas. Os atributos químicos do solo, como pH, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica, e os atributos mineralógicos, como tipo e teor de argila, óxidos de ferro e alumínio, influenciam a disponibilidade de zinco às plantas (SHULMAN, 1975; McBRIDE e BLASIAK, 1979; MACHADO e PAVAN, 1987; MARTINEZ e MOTTO, 2000).

O zinco está presente em diversas rochas básicas e ácidas, situação condicionada, em parte, pelo fato de que a substituição isomórfica de magnésio por zinco nos silicatos se dá com certa facilidade. Este elemento mineral aparece como elemento acessório em olivinas, hornblendas, augitas, biotitas e magnetitas. Formas comuns de compostos que contêm o elemento envolvem sulfetos (esfalerita), carbonatos, silicatos e fosfatos (SOUZA e FERREIRA, 1991; RAIJ, 1991).

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2000), o teor de zinco no solo é influenciado pelo material de origem: rochas basálticas (80-120 mg kg<sup>-1</sup>) e arenito (10-30 mg kg<sup>-1</sup>). As espécies que ocorrem na solução do solo são Zn<sup>2+</sup>,

ZnOH<sup>+</sup> e ZnSO<sub>4</sub>, sendo aquelas mais importantes na disponibilidade às plantas (CAMARGO *et al.*, 2001). No solo, o zinco não sofre oxi-redução, sendo sua valência sempre (+2). Este elemento é considerado de média mobilidade no perfil do solo (McBRIDE, 1994).

Segundo Nascimento e Fontes (2004), a energia de adsorção de zinco é proporcional aos teores de argila e dos óxidos de ferro e Al.

O pH também influencia na disponibilidade de zinco, sendo que o aumento do pH decresce significativamente a disponibilidade de zinco às plantas (MACHADO e PAVAN, 1987; SPOSITO, 1989; CUNHA *et al.*, 1994). A avaliação da absorção de Cu, Fe, Mg e Zn por plantas de milho, em um Latossolo com aplicação de doses de lodo de esgoto com e sem calagem, mostrou um aumento no teor de zinco com o aumento das doses de lodo de esgoto aplicadas. Quando aplicado com calcário, entre os quatro elementos avaliados, o zinco teve maior redução na absorção pelas plantas devido à elevação do pH (MARTINS *et al.*, 2003).

As adubações pesadas de fósforo tendem a tornar o zinco não disponível às plantas devido à alta afinidade do fósforo com o Zn em formar precipitados como fosfato de zinco (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2000). Estudos de Fageria e Zimmermann (1979) avaliaram a absorção de zinco por arroz sequeiro influenciado por combinações de doses de zinco, fósforo e calagem. Os autores concluíram que a combinação de altas doses de fósforo e calcário com doses altas de zinco ocasionaram deficiência de zinco nas folhas de arroz.

## **2.6. Extratores de zinco**

A avaliação da disponibilidade de um nutriente no solo está associada aos métodos de extração química, que avaliam as formas iônicas do solo e que podem ser disponíveis ou não para as plantas (RAIJ, 1981). Pode ser considerado como disponível o nutriente que se encontra na solução do solo juntamente com as formas trocáveis (lábeis) e que estão em equilíbrio com a solução do solo. Além da disponibilidade do nutriente no solo, outros fatores

podem interferir na absorção pelas plantas, como a forma em que o elemento está na solução do solo, da capacidade de absorção pelas plantas, condição climática, disponibilidade de outros nutrientes, idade da planta e tamanho radicular (RAIJ, 1981).

O extrator químico ideal seria aquele que extraísse os elementos disponíveis às plantas em diferentes solos e que fosse sensível à diferentes atributos como variação de pH, teor de matéria orgânica, teor e composição mineralógica das argilas entre outros (BRAY, 1948, citado por RAIJ, 1981). Esse autor ainda ressalta que o extrator ideal deveria se adequar à rotina dos laboratórios de análise de solo e que apresentasse correlação com todas as culturas.

Para a extração de zinco, comumente são usadas soluções extratoras ácidas, básicas, salinas, complexantes ou misturas. Não existe um extrator de zinco padrão, pois ele pode variar de acordo com a região. No Quadro 4, estão listados alguns extratores comumente utilizados em outros países.

Quadro 4. Composição química de alguns extratores usados em outros países

<b>Classificação</b>	<b>Composição química</b>
Complexante/salina	DTPA 0,005 M + CaCl <sub>2</sub> 0,01 M + TEA 0,01 M, pH 7,3
Complexante/básica	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> 1,0 M + DTPA 0,005 M, pH 7,6
Ácida	HCl 0,1 M
Salina	MgCl <sub>2</sub> 2,0 M
Complexante/básica	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + EDTA
Salina	NaNO <sub>3</sub> 0,1 M
Salina	CaCl <sub>2</sub> 0,05 M
Ácida	HNO <sub>3</sub> 0,5 M
Complexante/ácida	Acetato de Na 0,5 M + DTPA, pH 4,8

FONTE: Kiekens (1995)

No Brasil, o extrator mais utilizado para o zinco é o Mehlich-1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>), considerado um extrator de ácidos fortes diluídos. Outro extrator ácido utilizado é o HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (LANTMANN e MEURER, 1982). Normalmente os extratores ácidos têm problemas na extração em solos calcários ou solos que receberam calagem, pois a acidez desses extratores solubiliza zinco que está indisponível às plantas.

Entre os extratores que agem por complexação, as soluções de etilenodiaminotetracético (EDTA) e dietilenotriaminopentacético (DTPA) são as mais utilizadas. O extrator DTPA foi desenvolvido por Lindsay e Norvell (1978) como extrator simultâneo de micronutrientes (Fe, Cu, Zn e Mn), para solos calcários, mas apresenta ótimos resultados no Brasil, sendo constituído de DTPA  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , trietanolamina (TEA)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ )  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  com pH ajustado para 7,3.

O extrator Mehlich-3 é uma mistura de ácidos, sais e complexantes, sendo composto por ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ , fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ )  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ , ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )  $0,013 \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ , com pH ajustado em 2,5 (MEHLICH, 1984).

Estudos sobre disponibilidade de Zn no solo e recomendações de adubação de zinco são poucos, muitas vezes ocorre a utilização de dados de uma determinada região para outra semelhante.

As pesquisas para definir qual o melhor extrator para zinco não apresentam um único resultado. Abreu e Raij (1996) avaliaram a extração de Zn por Mehlich-1 e DTPA em 5 solos distintos com várias doses de calcário após o cultivo de milho e concluíram que o DTPA mostrou melhor correlação com o absorvido e maior sensibilidade decorrente da reação do solo. Bataglia e Raij (1989) avaliaram a eficiência de extratores DTPA, HCl 0,1 M, Mehlich-1 e EDTA em 26 solos após a correção de acidez com adição de micronutrientes, foram utilizadas como plantas teste o sorgo e girassol, e concluíram que, para a extração de zinco, todos os extratores foram sensíveis à adubação; porém, os extratores ácidos e EDTA não discriminaram o efeito da calagem sobre os teores de zinco, ao contrário do DTPA.

Favarin *et al.* (2007) utilizaram duas espécies de café, *Coffea arabica* e *Coffea canephora*, e também plantas enxertadas dessas duas espécies adubadas com diferentes doses de zinco. O teor de zinco no solo após o cultivo foi avaliado com Mehlich-1 e DTPA e ambos extratores apresentaram eficiências semelhantes. Resultados idênticos foram obtidos, utilizando o feijão como planta teste em um solo do Paraná, na ocasião foram utilizados três extratores ( $\text{NH}_4\text{Oac}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,8 e pH 7,0 e DTPA  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$  pH 6,8), e

todos apresentaram alta correlação com os teores das folhas e raízes do feijoeiro (MARSOLA *et al.*, 2005).

Anjos e Mattiazzo (2001) avaliaram a extração de metais pesados pelos seguintes extratores: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Mehlich-3 e DTPA, após a aplicação de lodo de esgoto e cultivo de milho. Os autores observaram que somente o Mehlich-3 se correlacionou com os teores de zinco nas diversas partes nas plantas de milho. Na folha diagnose, o extrator Mehlich-3 obteve alta correlação positiva.

Araújo *et al.* (2005) avaliaram a extração de zinco por diversos extratores em dois solos incubados com lodo de esgoto e cultivados com milho. Os autores observaram que todos os extratores, DTPA, EDTA, Mehlich-1 e Mehlich-3 avaliados, foram eficientes na predição da disponibilidade de zinco, sendo que a maior recuperação de zinco ocorreu nos extratores ácidos Mehlich-1 e Mehlich-3.

Silva *et al.* (2003) avaliaram a extração de zinco por três extratores (Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA) em 18 solos distintos do Paraná após o cultivo de soja em vaso e concluíram que o Mehlich-3 foi mais eficiente na extração de zinco, sendo que o teor de argila influenciou na eficiência dos extratores de zinco.

Santos *et al.* (2002) estudaram a extração de zinco em solos que receberam doses de pó de aciaria como fonte de zinco para o milho e concluíram que os dois extratores utilizados, DTPA e Mehlich-1, foram adequados para determinar a disponibilidade de zinco. Em outro trabalho, utilizando o pó de aciaria aplicado em solos como fonte de zinco, onde foram avaliados a eficiência de três extratores, DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3, os mesmo autores concluíram que os três extratores foram igualmente eficientes em avaliar a disponibilidade de zinco para as plantas em solos tratados com pó de aciaria (SANTOS *et al.* 2006).

Gupta e Sinha (2007) utilizaram vários extratores DTPA, EDTA, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> e nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) testados para avaliar a disponibilidade de metais pesados em um solo contaminado com lodo de curtume e a absorção de metais pesados em mostarda *Brassica juncea* L. Czern., através de correlações, os autores concluíram que somente o extrator

EDTA foi eficiente para prever a disponibilidade de metais pesados em solos contaminados com lodo de curtume.

Paula *et al.* (1991) utilizaram solos hidromórficos e aluviais cultivados com arroz inundado e avaliaram cinco extratores de zinco (Mehlich-1, HCl 0,1 N, KCl 0,1 N, Na<sub>2</sub>EDTA e DTPA), concluindo que o extrator Mehlich-1 apresentou maior correlação entre o zinco nas folhas e produção de arroz. Neste trabalho, extrator KCl não se correlacionou com os dois parâmetros analisados.

### 3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; RAIJ, B. van. Efeito da reação do solo no zinco extraídos pelas soluções de DTPA e Mehlich-1. **Bragantia**, v. 55, p. 357-363, 1996.

ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. **Scientia Agrícola**, v. 58, p. 337-344, 2001.

ARAÚJO, A.S.F.; MONTEIRO, R.T.R.; CARVALHO, E.M.S. Effect of composted textile sludge on growth, nodulation and nitrogen fixation of soybean and cowpea. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1028-1032, 2007.

ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 977-985, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-10.004**: Resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. 48 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-10.004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-10.006**: Solubilização de resíduos. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-10.007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 21 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-10.157**: Aterros de resíduos perigosos – Critérios para projeto, construção e operação. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-13.896**: Aterros de resíduos não perigosos – Critérios para projeto, construção e operação. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. 12 p.

BATAGLIA, O.C.; RAIJ, B. van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 13, p. 205-212, 1989.

BERNARDES, A.M.; NÍQUEL, C.L.V.; SCHIANETZ, K. S.; KOLBERG, M.R.; SANTOS, M.K.; SCHNEIDER, V.E. **Manual de orientações básicas para a minimização de efluentes e resíduos na indústria galvânica**. Porto Alegre: SENAI, 2000. 62 p.

BOHÓRQUEZ, L.A.B. **Situacion ambiental del setor de recubrimiento de metales – galvanoplastia**. Chile, Colômbia e Equador, 1997.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993. 765 p.

BRASIL. **Decreto Federal nº 99.274, de 31 de agosto de 1981**. Regulamenta a Lei nº 6.902, de 27 de abril de 1981, e a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõem, respectivamente sobre a criação de Estações Ecológicas e Áreas de Proteção Ambiental e sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/Antigos/D99274.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/Antigos/D99274.htm)>. Acesso em: 10 jun. 2008.

BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/LEIS/L6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L6938.htm)>. Acesso em: 10 jun.2008.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 237, de 22 de dezembro de 1997**. Regulamenta os aspectos de licenciamento ambiental estabelecidos na Política Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=237>>. Acesso em: 10 jun. 2008.

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

CAMILOTTI, F.; MARQUES, M.O.; ANDRIOLI, I.; SILVA, A.R.; TASSO JÚNIOR, L.C.; NOBILE, F.O. Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. **Engenharia Agrícola**, v. 27, p. 284-293, 2007.

CARVALHO-PUPATTO, J.G.; BULL, L.T.; CRUSCIOL, C.A.C. Atributos químicos do solo, crescimento radicular e produtividade do arroz de acordo com a aplicação de escórias. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, p. 1213-1218, 2004.

CARVALHO-PUPATTO, J.G.; BULL, L.T.; CRUSCIOL, C.A.C.; MAUAD, M.; SILVA, R.H. Efeito de escória de alto forno no crescimento radicular e na produtividade de arroz. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, p. 1323-1328, 2003.

CAVALLET, L.E.; LUCCHESI, L.A.C.; MORAES, A.; SCHIMIDT, E; PERONDI, M.A.; FONSECA, R.A. Melhoria da fertilidade do solo decorrentes da adição de água residuária da indústria de enzimas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 724-729, 2006.

CERETTA, C.A.; BASSO, C.J.; PAVINATO, P.S.; TRENTIN, E.E.; GIROTTO, E. Produtividade de grãos de milho, produção de matéria seca e acúmulo de nitrogênio, fósforo e potássio na rotação aveia preta/milho/nabo forrageiro com aplicação de dejetos líquidos de suínos. **Ciência Rural**, v. 35, p. 1287-1295, 2005.

CHAVES, L.H.G.; VASCONCELOS, A.C.F. Alterações de atributos químicos do solo e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 84-88, 2006.

COLODRO, G.; ESPÍNDOLA, C.R.; CASSIOLATO, A.M.R.; ALVES, M.C. Atividade microbiana em um Latossolo degradado tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, p. 195-198, 2007.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: Tipologia galvanoplastia**. Recife: CPRH/GTZ, 2001. 107 p.

CUNHA, R.C.A.; CAMARGO, O.A.; KINJO, T. Retenção de zinco em solos paulistas. **Bragantia**, v. 53, p. 291-301, 1994.

DWIVEDI, S.; TRIPATHI, R.D.; SRIVASTAVA, S.; MISHRA, S.; SHUKLA, M.K.; TIWARI, K.K.; SINGH, R.; RAI, U.N. Growth performance and biochemical responses of three rice (*Oryza sativa* L.) cultivars grown in fly-ash amended soil. **Chemosphere**, v. 67, p. 140-151, 2007.

FAGERIA, N.K.; ZIMMERMANN, F.J.P. Interação entre fósforo, zinco e calcário em arroz-de-sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 3, p. 88-92, 1979.

FAVARIN, J.L.; VITTI, G.C.; NETO, D.D.; FAVARIN JR; J.L.; SALGADO, P.R. Teor de zinco no café como variável da disponibilidade no solo e extrator. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1191-1196, 2007.

FERRAZ JUNIOR, A.S.L.; SOUZA, S.R.; CASTRO, S.R.P.; PEREIRA, R.B. Adubação de alface com lodo de esgoto de cervejaria. **Horticultura Brasileira**, v. 21, p. 60-63, 2003.

GUPTA, A.K.; SINHA, S. Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 144-150, 2007.

IARKHIPCHENKO, I.A.; SALKINOJA-SALONEN, M.S.; NARYAKINA, J.N.; TSITKO, I. Study of three fertilizers produced from farm waste. **Applied Soil Ecology**, v. 30, p. 126-132, 2005.

JAMALI, M.K.; KAZI, T.G.; ARAIN, M.B.; AFRIDI, H.I.; JALBANI, N.; BAIG, J.A.; NIAZ, A. Effect of liming on the distribution of heavy metals in untreated

industrial sewage sludge produced in Pakistan for the cultivation of *Sorghum bicolor* (L.). **The Environmentalist**, v. 1, p. 1-10, 2007.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Florida: CRC Press, 2000. 331 p.

KIEKENS; L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metal in soils**. Glasgow: Edmunsbury Press, 1995. p.284-305.

KNOX, A.S., GAMMARDINGER, A.P., ADRIANO, D.C., KOLKA, R.K., KAPLAN, D.I. Sources and practices contributing to soil contamination, in Bioremediation of Contaminated Soils. In: ADRIANO, D.C.; BOLLAG, J.M.; FRANKENBERGER, W.T.; SIMS, R.C. **Bioremediation of contaminated soils**. Madison: American Society Agronomy, 1999, p. 53-87.

LANTMANN, A.F.; MEURER, E.J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível do solo para milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 6, p. 131-135, 1982.

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

LOBO, T.F.; FILHO, H.G. Níveis de lodo de esgoto na produtividade do girassol. **Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal**, v. 7, p. 16-25, 2007.

LOPES, J.C.; RIBEIRO, L.G.; ARAÚJO, M.G.; BERARDO, M.R.B.S. Produção de alface com doses de lodo de esgoto. **Horticultura Brasileira**, v. 23, p. 143-147, 2005.

LOPES, L.F. **Utilização agrícola de resíduo industrial de galvanoplastia como fonte de nutrientes para a cultura do crisântemo (*Dendranthema grandiflora* Tzevelev)**. 2002. 50 f.. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.

LOPES, L.F.; COSTA, A.C.S.; D'OLIVEIRA, P.S.; GIL, L.G. Utilização agrícola de lodo industrial como fonte de zinco na cultura do crisântemo. **Horticultura Brasileira**, v. 22, p. 620-623, 2004.

MACHADO, P.L.O.; PAVAN, M.A. A adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 11, p. 253-256, 1987.

MARSOLA, T.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Acumulação de cobre e zinco em tecidos do feijoeiro em relação com o extraído do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9, p. 92-98, 2005.

MARTINEZ, C.E.; MOTTO, H.L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. **Environment Pollution**, v. 107, p. 153-158, 2000.

MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C.; CAMARGO, O.A.; CANTARELA, H. Produção de grãos e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 563-574, 2003.

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

McBRIDE, M.B.; BLASIAK, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. **Soil Science Society American Journal**, v. 43, p. 866-870, 1979.

MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractants. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v. 15, p. 1409-1416, 1984.

MENEGUETTI, C.F. **Atributos físicos e químicos de um Latossolo vermelho distroférrico e crescimento da tanchagem (*Plantago media* L.) após aplicação de resíduos orgânicos da indústria farmoquímica**. 2006. 106 f.. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

NASCIMENTO, C.W.A.; BARROS, D.A.S; MELO, E.E.C.; OLIVEIRA, A.B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 385-392, 2004.

NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 965-971, 2004.

NEMEROW, N.L. **Industrial waste treatment: contemporary practice and vision for the future**. Butterworth Heinemann: Elsevier, 2006. 561 p.

PAULA, M.B.; CARVALHO, J.G.; NOGUEIRA, F.D.; MESQUITA, H.A. Curva de resposta e avaliação de extratores para zinco disponível em solos hidromórficos e aluviais sob arroz inundado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 15, p. 49-55, 1991.

PEIRCE, J.J.; VESILIND P.A.; WEINER, R.F. **Environmental Pollution and Control**. 4. ed. Butterworth Heinemann: Elsevier, 1997. 392 p.

PEREIRA, J.A.R. **Geração de resíduos industriais e controle ambiental**. Disponível em: <[http://www2.desenvolvimento.gov.br/arquivo/sti/publicacoes/futAmaDilOportunidades/rev20011213\\_01.pdf](http://www2.desenvolvimento.gov.br/arquivo/sti/publicacoes/futAmaDilOportunidades/rev20011213_01.pdf)>. Acesso em: 15 junho de 2008.

PIRES, A.M.M.; MATTIAZZO, M.M. Biosolids conditioning and the availability of Cu and Zn for rice. **Scientia Agrícola**, v. 60, p. 161-166, 2003.

PITHTEL, J.; BRADWAY, D.J. Conventional crops and organic amendments for Pb, Cd and Zn treatment at a severely contaminated site. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1242-1251, 2008.

PONTES, H.A. **Tratamento líquido de efluentes de galvanoplastia**. Paraná: Departamento de Engenharia Química, 2000.

PRADO, R.M.; NATALE, W. Efeitos da aplicação da escória de siderurgia ferrocromo no solo, no estado nutricional e na produção de matéria seca de mudas de maracujazeiro. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, p. 140-144, 2004.

RAIJ, B. van. Fósforo. In: POTAFOS. **Avaliação da fertilidade do solo**. Piracicaba: POTAFOS, 1981. p. 95-108.

RAIJ, B. van. Geoquímica de micronutrientes. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS, 1991. p. 99-111.

RAUTARAY, S.K.; GHOSH, B.C.; MITTRA, B.N. Effect of fly ash, organic wastes and chemical fertilizers on yield, nutrient uptake, heavy metal content and residual fertility in a rice–mustard cropping sequence under acid lateritic soils. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 275–283, 2003.

RESÍDUOS. **Classificação, Origem e Características**. Ambiente Brasil, jun. 2008. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=./residuos/residuos.html>>. Acesso em: 20 jun. 2008.

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

SANTOS, G.C.G.; BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; ABREU, M.F. Zinc availability for corn grown on an oxisol amended with fly dust. **Scientia Agrícola**, v. 63, p. 558-563, 2006.

SHULMAN, L.M. The effect of soil properties on zinc adsorption by solis. **Soil Science Society American Proceedings**, v. 39, p. 454-458, 1975.

SILVA, M.A.G.; MUNIZ, A.S.; MATA, J.D.V.; VIEIRA, A.C.V. CEGANA. Extratores para a quantificação do zinco e do cobre em solos cultivados com soja. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 25, p. 361-366, 2003.

SOLDAN, R.T. **Produção de matéria seca do milho (*Zea mays* L.) em substratos produzidos a partir de resíduos da indústria farmoquímica**. 2006. 57 f.. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

SOUZA, E.C.A.; FERREIRA, M.E. Micronutrientes no solo: zinco. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS, 1991. p. 219-242.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. Nova York: Oxford University Press, 1989. 227 p.

TASSO JÚNIOR, L.C.; MARQUES, M.O.; FRANCO, A.; NOGUEIRA, G.A.; NOBILE, F.O.; CAMILOTTI, F.; SILVA, A.R. Produtividade e qualidade de cana-de-açúcar cultivada em solo tratado com lodo de esgoto, vinhaça e adubos minerais. **Engenharia Agrícola**, v. 27, p. 276-283, 2007.

TRANNIN, I.C.B.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Avaliação agronômica de um biossólido industrial para a cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, p. 261-269, 2005.

## CAPÍTULO I

### UTILIZAÇÃO DE SIMONCOLLEITA INDUSTRIAL COMO FONTE DE ZINCO NA PRODUÇÃO DE GIRASSOL ORNAMENTAL (*Helianthus annuus*)

#### RESUMO

No Brasil existem diversos resíduos que podem causar poluição do solo quando dispostos inadequadamente, como os resíduos das indústrias de galvanoplastia. Porém, esses resíduos contêm elevados teores de micronutrientes essenciais às plantas e podem ser usados como fertilizantes. No caso das indústrias de galvanoplastia-zincagem a neutralização alcalina do efluente ácido da decapagem das peças produz o mineral simoncolleita. Esse trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da simoncolleita industrial como fonte de zinco na produção de girassol ornamental em vasos. O experimento consistiu em um fatorial 2x6 inteiramente casualizado, sendo fator A o mineral industrial (original e lavado) e fator B as doses (0,0; 0,05; 0,25; 0,5; 2,5 e 5,0 g dm<sup>-3</sup>). Em cada vaso, foram adicionados 1,0 L de um Latossolo Vermelho (Rhodic Kandiudox), 1,0 L do substrato comercial Plantmax® e o respectivo tratamento. Foi cultivado girassol ornamental por dois meses e, na época do florescimento, as plantas foram colhidas, separadas em parte aérea e raízes, levadas em estufa até massa constante. Posteriormente, foram determinadas a massa seca da parte aérea (MSPA), a massa seca das raízes (MSRA) e o teor de zinco na parte aérea e raízes. Os resultados mostraram que, a simoncolleita pode ser usada como fonte de zinco para o cultivo de girassol. A produção de MSPA e MSRA do girassol não diferenciou quanto aos resíduos aplicados para a mesma dose. Já os teores de zinco foram maiores nas plantas adubadas com resíduo lavado em comparação com a mesma dose de resíduo original

aplicado. A dose de máxima produção de massa seca da parte aérea foi de 0,2 g dm<sup>-3</sup> e o teor tóxico de zinco na parte aérea do girassol ocorreu quando foram aplicadas doses maiores de 2,74 e 1,31 g dm<sup>-3</sup> para o resíduo original e lavado, respectivamente.

**Palavras chave:** Micronutriente, floricultura, *Helianthus annuus*.

## CHAPTER I

### USE OF INDUSTRIAL SIMONKOLLEITE AS ZINC SOURCE FOR ORNAMENTAL SUNFLOWER PLANT (*Helianthus annuus*)

#### ABSTRACT

In Brazil there are several wastes that can cause soil pollution when disposed inappropriately, as the industries wastes. However, these wastes might contain high levels of micronutrients essential to plants and can be used as fertilizers. In the case of the galvanoplasty-zinc industries the alkaline neutralization of the acid effluent produced in the industrial process results in the formation of the mineral simonkolleite. This work aimed to evaluate the effect of the simonkolleite as a zinc source in the ornamental sunflower pot production. The experiment was a factorial 2x6, being the factor A the industrial mineral (original and washed) and the factor B the doses (0,0; 0,05; 0,25; 0,5; 2,5 e 5,0 g dm<sup>-3</sup>). In each pot was added, 1,0 L soil, 1,0 L of a commercial substrate Plantmax® and their treatment. The ornamental sunflower was cropped by two months and, at the flowering stage, the plants were harvested, separate in shoot and roots, placed in an oven until constant mass. Subsequently, it was determined the shoot (MSPA), root (MSRA) dry matter and shoot, root zinc content. The results showed that industrial simonkolleite can be used as a zinc source for ornamental sunflower crop. The MSPA and MSRA did not differ between the wastes applied at the same dose. But the zinc content was greater when applied with the washed waste in comparison to the same dose from the original waste. The dose for the maximum MSPA was 0,2 g dm<sup>-3</sup> and the shoot toxic zinc content occurred when it was applied 2,74 and 1,31 g dm<sup>-3</sup> for the original and washed waste, respectively.

**Key words:** Micronutrient, inorganic waste, *Helianthus annuus*.

## 1. INTRODUÇÃO

Na segunda metade do século XVIII, na Inglaterra, a revolução industrial foi o marco inicial das instalações de diversas indústrias e, como consequência, a geração de lixos e resíduos industriais. Porém, naquela época não havia muita preocupação com o destino dos resíduos industriais, muitas vezes perigosos ao homem e ao meio ambiente.

Nos últimos 20 anos, devido ao avanço tecnológico, teve um aumento na quantidade produzida de resíduos industriais e domésticos que podem ser orgânicos, como lodo de esgoto e dejetos de suínos, ou inorgânicos, como escórias de siderúrgicas e resíduos de galvanoplastia entre outros.

As indústrias de galvanoplastia geram resíduos inorgânicos contendo metais pesados, podendo conter teores altíssimos de alguns. Os metais comumente encontrados nesses resíduos são Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn e Fe (KING, 1996), sendo que Cu, Ni, Zn e Fe são essenciais às plantas, podendo ser utilizado como fontes de nutrientes.

O solo é um dos meios mais utilizados para a aplicação de diversos resíduos, sendo um meio para reciclar materiais orgânicos e nutrientes. Entretanto, para a utilização de resíduos na agricultura, devemos estar embasados em conhecimentos técnicos científicos para serem utilizados sem danos ao meio ambiente (VANCE e PIERZYNSKI, 2001).

Vários trabalhos utilizando resíduos têm demonstrado benefícios no cultivo de diversas culturas. Como olerícolas, Ferraz Júnior *et al.* (2003) utilizaram lodo de cervejaria na produção de alface e obtiveram produção de massa fresca de alface semelhante à aplicação de esterco de galinha. Lopes *et al.* (2005) aplicaram doses de lodo de esgoto em alface cultivado em vaso e produziram maior massa fresca de alface na dose de lodo  $133 \text{ g dm}^{-3}$  de substrato. Em espécies ornamentais, Lopes *et al.* (2004) utilizaram resíduo de galvanoplastia, rico em zinco, na produção de crisântemo em vasos e registraram efeitos benéficos no crescimento das plantas, avaliado pela altura.

A utilização inadequada desses resíduos na agricultura pode ter como consequência a poluição do solo, a contaminação do lençol freático, absorção dos metais pesados pelas plantas e contaminação na cadeia alimentar.

### **1.1. Hipótese específica**

O resíduo de galvanoplastia por conter alto teor de zinco pode ser utilizado como fonte deste elemento para a cultura do girassol ornamental em vaso.

### **1.2 Objetivo específico**

A fim de diminuir o impacto ambiental proporcionado pela alocação de um resíduo de galvanoplastia em um aterro, localizado no município de Mandaguari-PR, este trabalho teve como objetivo a utilização do resíduo de galvanoplastia como fonte de zinco na produção de girassol ornamental em vaso.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O resíduo utilizado foi proveniente de uma indústria de galvanoplastia de Mandaguari, Paraná. O processo de formação do resíduo foi a alcalinização com cal virgem (CaO) de um efluente concentrado em ácido clorídrico e metais, como zinco e ferro, com a alcalinização os metais são precipitados formando o resíduo.

### 2.1. Lavagem do resíduo original

O resíduo original apresenta alta condutividade elétrica (CE) e, dependendo da quantidade aplicada, pode causar estresse salino às plantas e dificultar a absorção de nutrientes. Para a avaliação do resíduo sem salinidade, foi coletado 1,0 litro do resíduo original, que foi colocado em frasco de polietileno tereftalato (PET) em formato de funil, sendo que, na parte inferior, foi colocada polpa de celulose para evitar que partículas sólidas fossem percoladas. A água percolada foi coletada e determinada o valor do pH e da CE.

O excesso de sais foi retirado adicionando-se diariamente 1,0 litro de água deionizada. No dia posterior, o líquido já havia sido percolado. Esse procedimento foi realizado por mais 9 dias sucessivos. No lixiviado, foi determinado o valor de pH, num equipamento microprocessador pH meter, marca Hanna Instruments, e a condutividade elétrica (CE), num condutivímetro Digimed, modelo DM-3. No Quadro 1, estão as variações do pH e da CE do resíduo após sucessivas lavagens.

Após a décima lixiviação, o resíduo foi separado e seco em estufa a 45 °C com circulação de ar forçada até massa constante e denominado de resíduo lavado.

Quadro 1. Variação do pH e da condutividade elétrica (CE) por sucessivas lavagens do resíduo

Dias acumulados	Lavagem acumulada	pH	CE (dS m <sup>-1</sup> )
0 <sup>o</sup>	0	10,78	270,00
1 <sup>o</sup>	1	10,70	205,40
2 <sup>o</sup>	2	10,45	141,80
3 <sup>o</sup>	3	10,30	48,68
4 <sup>o</sup>	4	9,66	5,62
5 <sup>o</sup>	5	9,15	2,67
6 <sup>o</sup>	6	8,50	1,21
7 <sup>o</sup>	7	8,01	0,86
8 <sup>o</sup>	8	7,99	0,71
9 <sup>o</sup>	9	7,95	0,60
10 <sup>o</sup>	10	7,82	0,55

## 2.2. Caracterização química total e mineralógica dos resíduos

A dissolução do resíduo foi realizada com HCl 50 % (v/v) em bloco digestor a 300 °C e, posteriormente, determinado o teor dos elementos por espectroscopia de absorção atômica (EMBRAPA, 1999). A caracterização química dos principais elementos que compõem os resíduos original e lavado (Quadro 2) mostra que o zinco é o elemento predominante nos dois resíduos.

Quadro 2. Caracterização química dos resíduos original e lavado usados no experimento

Elementos <sup>(1)</sup>	Resíduos	
	Original	Lavado
	-----g kg <sup>-1</sup> -----	
Zinco (Zn)	210,08	403,90
Ferro (Fe)	107,95	110,28
Cálcio (Ca)	96,26	13,13
Magnésio (Mg)	0,91	1,76

<sup>(1)</sup> Dissolução total com HCl 50% (v/v) (EMBRAPA, 1999)

As amostras foram analisadas na forma de pó num equipamento Shimadzu XRD-6000. Os difratogramas foram obtidos entre 5 e 80 °2θ, em intervalos de 0,02 °2θ por 0,6 segundos, utilizando radiação de CuKα e filtro de

Ni. A análise de DRX mostrou que ambos os materiais (original e lavado) possuíam reflexos cujas posições e intensidades foram atribuídas ao mineral simoncolleita ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ), observadas no cartão padrão nº 07-0155 do International Center for Diffraction Data (ICDD) (Figura 1).

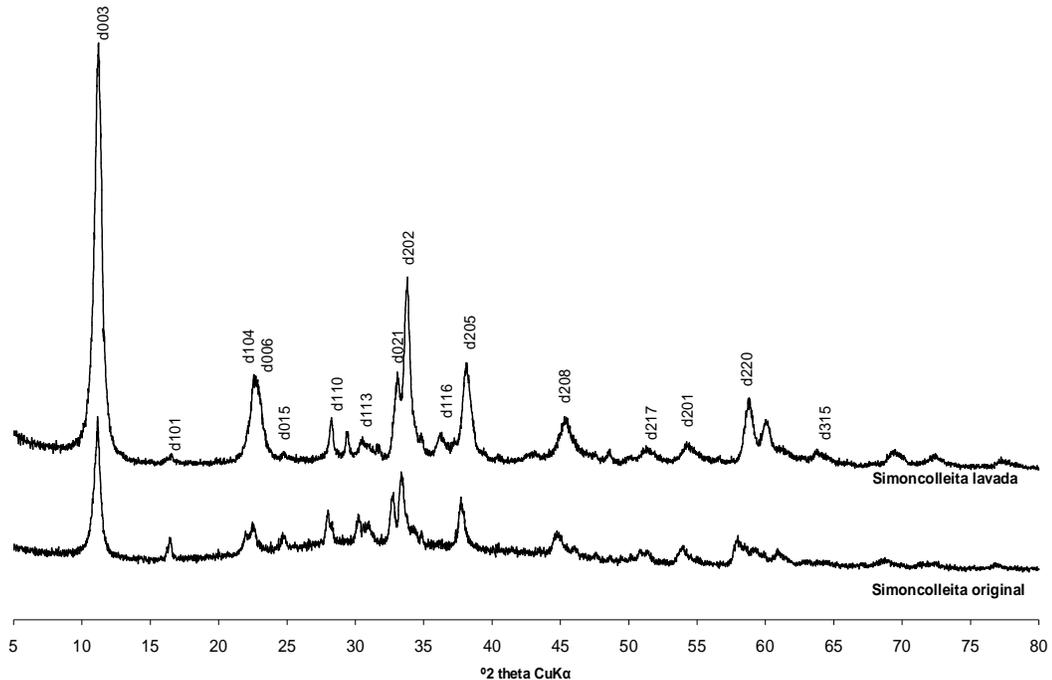


Figura 1. Difratoograma de raios-x das amostras em pó dos resíduos original e lavado identificado como simoncolleita.

Considerando que o processo de neutralização do efluente ácido da galvanoplastia-zincagem produziu um único mineral, a simoncolleita, pode-se afirmar que o resíduo sólido produzido é uma nova fonte sintética de zinco e outros elementos químicos para o cultivo de plantas de interesse econômico. Portanto, o tratamento alcalino do efluente ácido de galvanoplastia transforma um passivo ambiental em um novo produto passível de ser comercializado como uma nova fonte inorgânica de zinco.

Resíduo sólido, material mineral e simoncolleita sintética produzida no tratamento alcalino do efluente ácido de galvanoplastia-zincagem são utilizados, neste trabalho, como sinônimos.

### 2.3. Solo utilizado

O solo utilizado foi proveniente de uma área de pastagem, sendo utilizado o horizonte superficial (0-20 cm) de um Latossolo Vermelho distrófico (LVd) de textura média, derivado do arenito, localizado na fazenda experimental de Iguatemi (FEI), no município de Maringá-PR. Após a secagem, o solo foi passado por peneira com abertura de malha 2,0 mm e seus atributos químicos são apresentados no Quadro 3. A acidez do solo foi corrigida elevando-se a saturação por bases a 65 % com a aplicação de calcário calcítico homogeneizado em todo o solo.

Quadro 3. Caracterização química do solo antes da aplicação do calcário

Elementos	Teores	
pH CaCl <sub>2</sub> 0,01M	3,9	
pH água	4,7	
Fósforo (P)	3	mg dm <sup>-3</sup>
Carbono (C)	8,1	g dm <sup>-3</sup>
Alumínio (Al)	1,7	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Hidrogênio + alumínio (H+Al)	6,7	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Cálcio (Ca)	0,5	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Magnésio (Mg)	0,3	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Potássio (K)	0,1	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Ferro (Fe)	315,0	mg dm <sup>-3</sup>
Zinco (Zn)	0,8	mg dm <sup>-3</sup>
Cobre (Cu)	1,7	mg dm <sup>-3</sup>
Manganês (Mn)	9,5	mg dm <sup>-3</sup>

Mehlich-1: P, K, Fe, Zn, Cu e Mn; KCl 1,0 M: Al, Ca e Mg; SMP: H+Al EMBRAPA (1997, 1999).

### 2.4. Delineamento experimental e cultivo do girassol

Foram avaliados os efeitos de seis doses (0,0; 0,05; 0,25; 0,5; 2,5 e 5,0 g dm<sup>-3</sup>) de simoncolleita em duas condições (original e lavada), num esquema fatorial (2x6), no delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. As doses da simoncolleita foram aplicadas e homogeneizadas nos vasos. Foram utilizados vasos plásticos com volume de 2,5 L. sendo que cada vaso recebeu 1,0 L de solo e 1,0 L de substrato vegetal compostado

Plantmax® que foram homogeneizados e mantidos úmidos por 30 dias para a reação do calcário.

Foram semeadas três sementes de girassol ornamental *Helianthus annuus* (L.), variedade Sungold Dwarf, por vaso. Após uma semana de emergidas, procedeu-se o desbaste deixando apenas a planta mais vigorosa.

As adubações foram realizadas via fertirrigação através de soluções contendo  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ , conforme necessidades da cultura. Durante a condução do experimento, a umidade do vaso foi mantida próxima da capacidade de campo através de regas diárias.

As plantas foram conduzidas em casa de vegetação com ambiente controlado na Universidade Estadual de Maringá (UEM) por dois meses.

## **2.5. Colheita da parte vegetal**

Na época do florescimento, com dois meses de cultivo, fez-se a colheita das plantas com separação da parte aérea das raízes. Posteriormente, cada parte foi lavada com água deionizada. As amostras de tecido vegetal foram mantidas em estufa com circulação de ar forçada na temperatura de 65 °C por 72 horas até massa constante (EMBRAPA, 1999). Foi determinada a massa seca da parte aérea (MSPA) e das raízes (MSRA) utilizando uma balança analítica, marca Gehaka, modelo BG1000.

## **2.6. Análise química vegetal**

Após a determinação da massa, as amostras vegetais foram moídas em moinho de facas em tamanho menor que 1,0 mm e armazenadas em sacos de papel em local seco.

O procedimento de digestão do tecido vegetal foi via úmida pela solução  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  na relação 3:1 (v/v) (EMBRAPA, 1997; 1999).

Para o preparo da solução  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  3:1, foram misturados 600 mL de  $\text{HNO}_3$  65 % p.a. e 200 mL de  $\text{HClO}_4$  72 % p.a..

Os equipamentos usados foram bloco digestor para 40 tubos e tubos digestor de 80 mL. Foram transferidos 500 mg de amostra vegetal para cada tubo digestor e adicionados 8,0 mL da mistura ácida, mantidos por 4 horas a temperatura ambiente. Após, o sistema foi aquecido lentamente até 120 °C, mantido até cessar o desprendimento do vapor castanho de NO<sub>2</sub>. Então, a temperatura foi elevada para 200 °C e mantida até cessar o desprendimento do vapor branco de HClO<sub>4</sub> (3 a 4 horas no bloco digestor).

Após esfriar, a solução foi transferida e completada o volume até 50 mL com água em um balão volumétrico.

O teor de zinco nos extratos foi determinado por espectroscopia de absorção atômica num equipamento GBC 932AA com gás acetileno e lâmpada com comprimento de ondas 213,9 nm. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Química e Mineralogia do Solo (LQMS) e no Laboratório de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, no *campus* da UEM.

## **2.7. Procedimentos estatísticos**

Os procedimentos estatísticos realizados foram teste Shapiro-Wilk para normalidade dos erros; teste de Levene para homogeneidade das variâncias, análise de variância dos fatores principais e desdobramento das interações, ajustamento das funções polinomiais e teste T para avaliar os parâmetros das regressões (BANZATTO e KRONKA, 1999). Foi admitido erro experimental ( $\alpha=0,05$ ). As análises estatísticas foram realizadas através dos programas Statistical Analysis System 8.0 (SAS, 2000) e Sisvar (FERREIRA, 2000).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise dos erros pelo teste de Levene não foi significativa ( $\alpha=0,05$ ) para todas as variáveis dependentes analisadas (MSPA, MSRA, teor de zinco na parte aérea e nas raízes). A análise dos erros pelo teste de Shapiro-Wilk não foi significativa ( $\alpha=0,05$ ) para todas as variáveis dependentes analisadas (MSPA, MSRA, teor de zinco na parte aérea e nas raízes).

A interação das fontes de variação “dose versus simoncolleita” (original e lavada) foi significativa pelo teste F ( $\alpha=0,05$ ) para o teor de zinco na parte aérea e nas raízes. Não foi significativa pelo teste F ( $\alpha=0,05$ ) a interação da produção de MSPA e MSRA, porém na análise de variância principal essas variáveis foram significativas para a fonte de variação dose.

A simoncolleita influenciou o crescimento do girassol, observando-se resposta quadrática na produção de MSPA (Figura 2). A dose de simoncolleita 0,2 g dm<sup>-3</sup> de aplicada no solo proporcionou a máxima produção de MSPA. Lopes *et al.* (2004) utilizaram o mesmo mineral aplicado em substrato na produção de crisântemo em vasos e obtiveram efeitos semelhantes, sendo que a dose de 0,38 g L<sup>-1</sup> proporcionou maior rendimento de matéria seca da parte aérea do crisântemo. Os autores ainda concluíram que o mineral produzido pode ser utilizado como fonte de zinco à cultura do crisântemo.

A produção de MSRA decresceu linearmente em função das doses de resíduo aplicado (Figura 2). Para cada grama de simoncolleita adicionada no vaso, independente se original ou lavada, houve um decréscimo de 0,0871 g na produção de MSRA. A diminuição na produção de MSRA entre a testemunha e a dose maior aplicada, foi de 23 %; já a produção de MSPA, em relação às mesmas doses acima, teve uma redução de 59 %, indicando que as raízes de girassol sofreram menor impacto fitotóxico pelo excesso de Zn em relação à parte aérea. Resultados idênticos foram obtidos por Lopes (2002) que cultivou crisântemo com aplicação desse mesmo mineral e a produção das raízes mostrou-se menos prejudicada em relação à parte aérea.

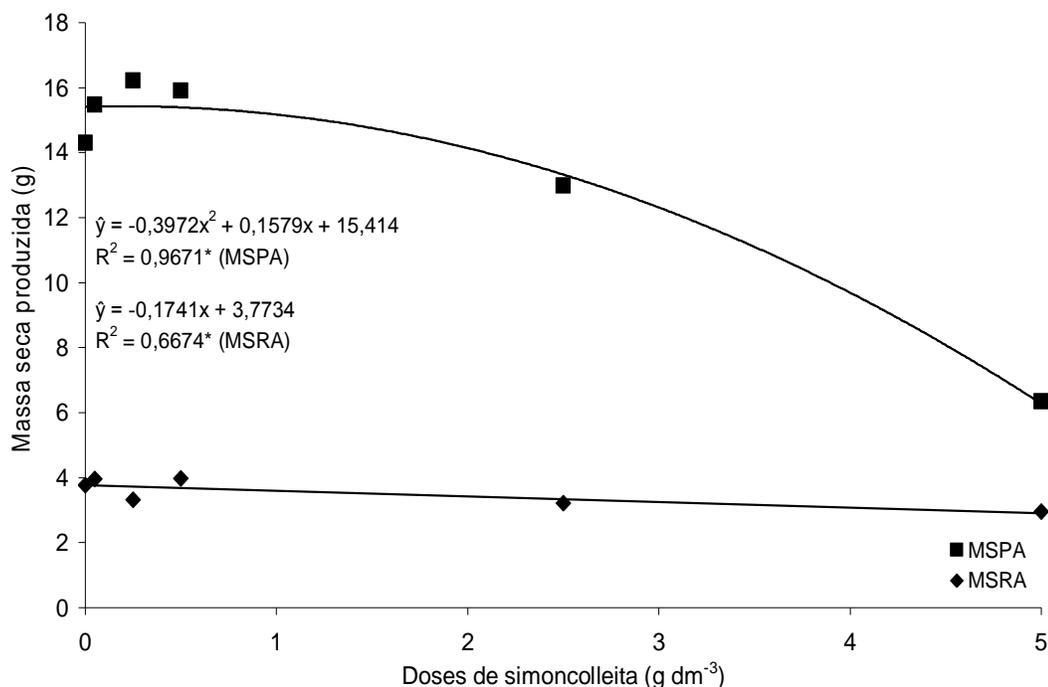


Figura 2. Produção média de massa seca da parte aérea “MSPA” (g) e produção média de massa das raízes “MSRA” (g) de girassol ornamental em função das doses de simoncolleita sintética (g dm<sup>-3</sup>), (\*) significativo ( $\alpha=0,05$ ).

A aplicação de doses de simoncolleita original e lavada teve resposta linear crescente para o teor de zinco na parte aérea (Figura 3). Para cada grama do mineral original adicionado, houve um acréscimo no teor de zinco da MSPA de 66,955 mg kg<sup>-1</sup>. Já a aplicação de cada grama do mineral sintetizado lavado proporcionou um acréscimo no teor de zinco da MSPA de 143,69 mg kg<sup>-1</sup>. Quando as plantas foram adubadas com o mineral sintetizado lavado, o teor de zinco na parte aérea foi 2,15 vezes maior em relação a mesma dose do mineral original. Esse teor elevado de Zn na folha quando aplicado o material lavado deve-se à menor CE e maior teor de zinco em comparação do material original, pois a salinidade dificulta a disponibilização e absorção de zinco às plantas. Parkpian *et al.* (2002) trabalharam com lodo de esgoto em várias CE e concluíram que o aumento da CE de 2,0 para 8,0 dS m<sup>-1</sup> reduziu a porcentagem de zinco absorvida pelo girassol de 22 para 13 % em relação ao teor de zinco total no lodo de esgoto, comprovando, desta forma o efeito negativo da salinidade absorção de zinco pelas plantas.

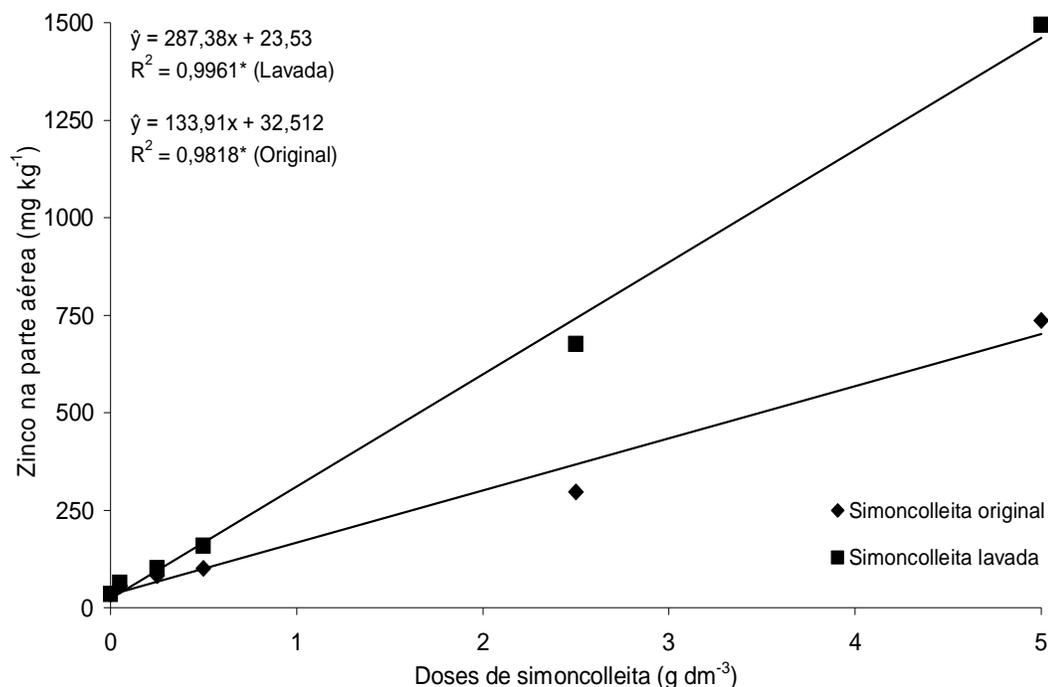


Figura 3. Teor médio de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na parte aérea das plantas de girassol em função das doses de simoncolleita sintética original e lavada ( $\text{g dm}^{-3}$ ), (\*) significativo ( $\alpha=0,05$ ).

Malavolta *et al.* (1989) e Malavolta (1992) registraram que o teor de zinco ideal na folha para o girassol varia de 30 a  $80 \text{ mg kg}^{-1}$ . Adotando o teor de zinco na parte aérea de  $80 \text{ mg kg}^{-1}$  como referência, a dose de resíduo correspondente é de  $0,35 \text{ g dm}^{-3}$  para o material mineral original e de  $0,20 \text{ g dm}^{-3}$  para o material mineral lavado, que corresponde a maior produção de MSPA. Kabata-Pendias e Pendias (2000) relatam que valores tóxicos de zinco em folhas de plantas variam de 100 a  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ . A dose de  $2,74 \text{ g dm}^{-3}$  do mineral original corresponde ao teor de zinco  $400 \text{ mg kg}^{-1}$  na parte aérea, nessa dose houve uma redução na MSPA de 16,7% em relação a máxima MSPA produzida. A dose do material lavado que corresponde ao teor máximo de toxidez na folha  $400 \text{ mg kg}^{-1}$  é de  $1,31 \text{ g dm}^{-3}$ .

O teor de zinco nas raízes aumentou linearmente com a aplicação de ambos os resíduos (Figura 4). Para cada grama do material original adicionado, houve um acréscimo no teor de zinco da MSRA de  $283,70 \text{ mg kg}^{-1}$ . Já com a aplicação de um grama do material lavado houve acréscimo no teor de zinco

da MSRA de 633,94 mg kg<sup>-1</sup>. Quando as plantas foram adubadas com o material lavado, o teor de zinco nas raízes foi 2,23 vezes maior em relação a mesma dose do material original, praticamente a mesma relação quando comparado ao teor de zinco na parte aérea.

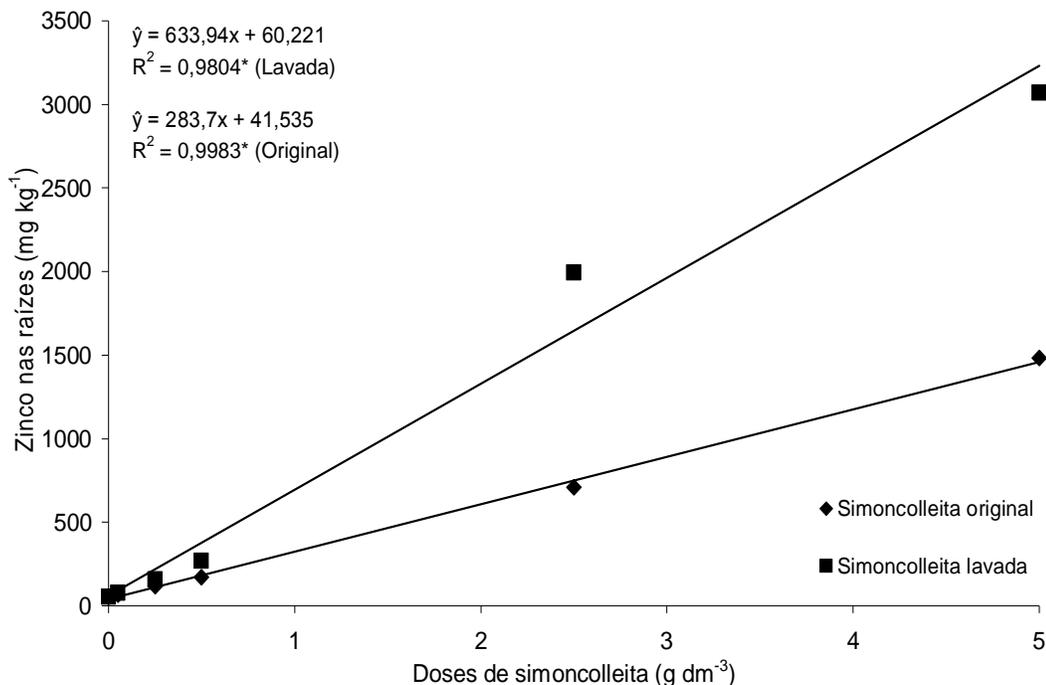


Figura 4. Teor médio de zinco (mg kg<sup>-1</sup>) nas raízes das plantas de girassol em função das doses de simoncolleita sintética original e lavada (g dm<sup>-3</sup>), (\*) significativo ( $\alpha=0,05$ ).

Embora o teor de zinco nas plantas proveniente do material lavado seja maior em relação a mesma dose do material original aplicado (Figura 3), a produção de MSPA e MSRA não diferenciou estatisticamente dos dois materiais aplicados devido ao elevado teor de zinco no material lavado e alta CE no resíduo original. No material original, a alta CE foi prejudicial para as plantas, dificultando absorção de nutrientes e água. Parkpian *et al.* (2002), usando lodo de esgoto com diferentes CE aplicadas no solo, verificaram decréscimo na germinação e no crescimento inicial de plantas de girassol em CE acima 4,7 dS m<sup>-1</sup>; o cultivo de girassol em solos salinos com CE maior 3,0 dS m<sup>-1</sup> ocasionaram a diminuição da quantidade de óleo e tamanho dos capítulos de girassol (FLAGELLA *et al.*, 2004). No material lavado, a CE não

apresentou efeito prejudicial às plantas. A maior concentração de zinco no material lavado e alta condutividade elétrica na simoncolleita original foram os fatores prejudiciais para esses resíduos quando aplicados em altas doses.

#### 4. CONCLUSÕES

A simoncolleita produzida pelo tratamento alcalino do efluente ácido da indústria de galvanoplastia pode ser usada como fonte de zinco para o cultivo de girassol.

A dose de simoncolleita aplicada que resultou na máxima produção de massa seca da parte aérea foi de  $0,2 \text{ g dm}^{-3}$  de solo.

Os teores de zinco foram maiores nas plantas adubadas com material lavado em comparação com a mesma dose de material original aplicado.

A lavagem do material não alterou a produção de massa seca do girassol em comparação com a mesma dose do material original aplicado.

O teor tóxico de zinco na parte aérea do girassol para o material original e lavado foi na dose  $2,74$  e  $1,31 \text{ g dm}^{-3}$  de solo, respectivamente.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BANZATTO, D.A.; KRONKA, S.N. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal: FUNEP, 1989. 247 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de análises química de solos, plantas e fertilizantes**. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1999. 370 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997. 212 p.

FERRAZ JUNIOR, A.S.L.; SOUZA, S.R.; CASTRO, S.R.P.; PEREIRA, R.B. Adubação de alface com lodo de esgoto de cervejaria. **Horticultura Brasileira**, v. 21, p. 60-63, 2003.

FERREIRA, D.F. **Análises estatísticas por meio do Sisvar para Windows versão 4.0**. In: 45a Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria. São Carlos: UFSCar, 2000. p. 255-258.

FLAGELLA Z.; GIULIANI, M.M.; ROTUNNO, T.; DI CATERINA, R.; DE CARO, A. Effect of saline water on oil yield and quality of a high oleic sunflower (*Helianthus annuus* L.) hybrid. **European Journal of Agronomy**, v. 21, p. 267–272, 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Florida: CRC Press, 2000. 331 p.

KING, L. D. Soil heavy metal. In: ALVAREZ V. H.; FONTES, L. E.; FONTES, M. P. F., **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: UFV/SBCS, 1996. p. 823-836.

LOPES, J.C.; RIBEIRO, L.G.; ARAÚJO, M.G.; BERALDO, M.R.B.S. Produção de alface com doses de lodo de esgoto. **Horticultura Brasileira**, v. 23, p. 143-147, 2005.

LOPES, L.F. **Utilização agrícola de resíduo industrial de galvanoplastia como fonte de nutrientes para a cultura do crisântemo (*Dendranthema grandiflora* Tzevelev)**. 2002. 50 f.. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.

LOPES, L.F.; COSTA, A.C.S.; D'OLIVEIRA, P.S.; GIL, L.G. Utilização agrícola de lodo industrial como fonte de zinco na cultura do crisântemo. **Horticultura Brasileira**, v. 22, p. 620-623, 2004.

MALAVOLTA, E. **ABC da análise de solo e folhas: amostragem, interpretação e sugestões de adubação.** São Paulo: Agronômica Ceres, 1992. 124 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, A.S. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações.** Piracicaba: POTAFÓS, 1989. 201 p.

PARKPIAN P.; LEONG S.T.; LAORTANAKUL, P.; TOROTORO, J.L. Influence of salinity and acidity on bioavailability of sludge-borne heavy metals. A case study of Bangkok municipal sludge. **Water Air and Soil Pollution**, v. 139, p. 43-60, 2002.

SAS. **Procedure guide for personal computers**, 5. ed., Cary: SAS Institute 1999.

VANCE G. F.; PIERZYNSKI G. M. Bioavailability and fate of trace elements in long-term residual amended soil studies. In ISKANDAR I.K.; KIRKHAM M.B. **Trace Elements in Soil: Bioavailability, Flux Transfer.** London: Lewis Publishers, 2001. p. 3-19.

## CAPÍTULO II

### AVALIAÇÃO DO ZINCO DISPONÍVEL DA SIMONCOLLEITA INDUSTRIAL PARA A CULTURA DO GIRASSOL ORNAMENTAL (*Helihantus annuus* L.) EM LATOSSOLO VERMELHO (RHODIC KANDIUDOX)

#### RESUMO

Um dos maiores problemas relacionados à aplicação de resíduos industriais para fins agrícolas ao solo é a avaliação da disponibilidade dos elementos presentes em relação às plantas. Os extratores químicos utilizados nos laboratórios de pesquisa e prestação de serviços podem variar na sua capacidade de extração de acordo com o resíduo aplicado no solo. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a disponibilidade de zinco por diferentes extratores químicos após aplicação da simoncolleita industrial, um mineral produzido no processo do tratamento alcalino do efluente ácido de galvanoplastia-zincagem, na produção de girassol ornamental em vasos. O experimento foi conduzido no delineamento inteiramente ao acaso, disposto no esquema fatorial 2x6, sendo fator A o mineral sintetizado no processo de galvanoplastia (original e lavado) e fator B as doses (0,0; 0,05; 0,25; 0,5; 2,5 e 5,0 g dm<sup>-3</sup>). Em cada vaso, foram adicionados 1,0 L de um Latossolo Vermelho textura média, 1,0 L de substrato comercial Plantmax® e o respectivo tratamento. Foi cultivado girassol ornamental por dois meses e na época do florescimento, as plantas foram colhidas, separadas em parte aérea e raízes. Foi coletada uma amostra de solo por vaso, seca e peneirada. A extração de zinco do solo foi realizada em um extrator mecânico a vácuo utilizando extração seqüencial com água, CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>, Mehlich-1, e por fim, dissolução por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Posteriormente, foi determinado o teor de zinco na parte

aérea, nas raízes e nos extratos. A extração mecânica a vácuo é um método eficaz para a determinação do zinco disponível às plantas. O extrator água se correlacionou com o teor de zinco na planta, mas a capacidade de extração foi muito baixa. Os extratores  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e Mehlich-1 foram eficientes, podendo ser utilizado para avaliação da disponibilidade de Zn em solos adubados com simoncolleita industrial. O teor ideal de zinco no solo para a cultura do girassol determinado varia de  $0,02$  a  $1,45 \text{ mg kg}^{-1}$  para o extrator  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e de  $16,05$  a  $34,18 \text{ mg kg}^{-1}$  para o extrator Mehlich-1.

**Palavras chave:** Mehlich-1,  $\text{CaCl}_2$ , extração a vácuo, fertilizante de zinco.

## CHAPTER II

### EVALUATION OF THE ZINC AVAILABILITY OF THE INDUSTRIAL SIMONKOLLEITE TO THE ORNAMENTAL SUNFLOWER (*Helhiantus annuus* L.) CROP IN RED LATOSOL (RHODIC KANDIUDOX)

#### ABSTRACT

One of the biggest problems related to the industrial waste application for agricultural purposes to the soil is the evaluation of availability of elements present in relation to plants. The extractors used in research labs and services vary their ability to extract in accordance with the waste applied to the soil. This study aimed to evaluate zinc availability by different chemical extractors after application of industrial simonkolleite, a mineral produced in the alkaline treatment process of an acid effluent of zinc-galvanoplasty industries to the ornamental sunflower crop. The experiment was conducted in factorial 2x6, being the factor A the mineral synthesized in galvanoplasty process (original and washed) and factor B the doses (0,0; 0,05; 0,25; 0,5; 2,5 e 5,0 g dm<sup>-3</sup>). In each pot were added, 1,0 L Red Latosol loamy texture, 1,0 L commercial substrate Plantmax® and their treatment. The ornamental sunflower was cropped for two months and, at the flowering stage, the plants were harvested and separate into shoot and roots. After, it was collected a soil sample for each pot, drought and sievelike. The soil zinc extraction was done by means of a mechanical vacuum extractor in a sequential extraction procedure with water, CaCl<sub>2</sub>, Mehlich-1, and finally, dissolution by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Subsequently, it was determined the shoot root and soil extracts zinc content. The mechanical vacuum extractor is an effective method for the determination of zinc availability to plants. The water extractor correlated with the plant zinc content, but the

ability to extract was very low. The  $\text{CaCl}_2$  0.01 mol L<sup>-1</sup> and Mehlich-1 extractors were efficient and can be used to evaluate the zinc availability in soils fertilizers with synthetic simonkolleite. The ideal zinc content for the sunflower crop measured is between 0.02 and 1.45 mg kg<sup>-1</sup> for  $\text{CaCl}_2$  0.01 mol L<sup>-1</sup> extractor and between 16.05 and 34.18 mg kg<sup>-1</sup> for Mehlich-1 extractor.

**Key words:** Mehlich-1,  $\text{CaCl}_2$ , vacuum extraction, zinc fertilizer.

## 1. INTRODUÇÃO

O solo é um dos meios mais utilizados para a aplicação de diversos resíduos, sendo um meio para reciclar materiais orgânicos e nutrientes. Entretanto, para a utilização de resíduos na agricultura, devemos estar embasados em conhecimentos técnicos científicos para serem utilizados sem danos ao meio ambiente (VANCE e PIERZYNSKI, 2001).

A disponibilidade de um nutriente no solo está associada aos valores fornecidos por diversos métodos de extração química, que extraem do solo formas que podem ser disponíveis ou mesmo não disponíveis para as plantas (RAIJ, 1981). O extrator ideal seria aquele que extraísse os elementos disponíveis às plantas em diferentes solos e que fossem sensíveis a diferentes propriedades, como variação de pH, teor de matéria orgânica, teores e composição mineralógica das argilas entre outros (RAIJ, 1981).

Para a extração de zinco, comumente são usadas soluções extratoras ácidas, básicas, salinas, complexantes ou misturas. Não existe um extrator padrão de zinco, pois ele pode variar de acordo com a região e outras características.

As avaliações de extratores de zinco em solos que receberam resíduos são muito importantes porque os extratores podem variar a sua capacidade de extração de acordo com o tipo de resíduo aplicado.

Existem poucos trabalhos que avaliaram a eficiência de extratores em solos que receberam resíduos, alguns trabalhos tem avaliado a eficiência de extratores em solos adubados com lodo de esgoto. Anjos e Mattiazzo (2001) avaliaram a extração de metais pesados pelos extratores HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Mehlich-3 e DTPA em solos ou substratos que receberam lodo de esgoto após o cultivo de milho e observaram que somente o Mehlich-3 se correlacionou positivamente com os teores de zinco nas diversas partes da planta de milho. Na folha diagnose, o extrator Mehlich-3 também obteve alta correlação positiva.

Araújo *et al.* (2005) avaliaram a extração de zinco por diversos extratores em dois solos incubados com lodo de esgoto e cultivados com milho

e observaram que todos os extratores (DTPA, EDTA, Mehlich-1 e Mehlich-3) analisados foram eficientes na predição da disponibilidade de zinco, sendo que a maior recuperação de zinco ocorreu nos extratores ácidos Mehlich-1 e Mehlich-3.

Santos *et al.* (2002) estudaram a extração de zinco em solos que receberam doses de pó de aciaria como fonte de zinco para o milho e concluíram que os dois extratores utilizados, DTPA e Mehlich-1, foram adequados para determinar a disponibilidade de zinco. Outro trabalho utilizando o pó de aciaria aplicado em solos como fonte de zinco, onde foram avaliados a eficiência de três extratores, DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3, os autores concluíram que os três extratores foram igualmente eficientes em avaliar a disponibilidade de zinco para as plantas em solos tratados com pó de aciaria (SANTOS *et al.*, 2006).

Vários extratores (DTPA, EDTA,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , e  $\text{NaNO}_3$ ) foram testados para avaliar a disponibilidade de metais pesados em um solo contaminado com lodo de curtume e a absorção de metais pesados em mostarda *Brassica juncea* L. Czern. Através de correlações, os autores concluíram que somente o extrator EDTA foi eficiente para prever a disponibilidade de metais pesados em solos contaminados com lodo de curtume (GUPTA e SINHA, 2007).

### **1.1. Hipótese específica**

Os solos que recebem resíduos industriais têm sua fertilidade alterada. Para avaliar o teor de zinco que está disponível às plantas, é necessária a utilização de extratores eficientes, pois a aplicação do resíduo industrial de galvanoplastia como fertilizante fornece esse elemento às plantas de girassol ornamental.

## **1.2. Objetivo específico**

Avaliar a disponibilidade de zinco no solo por diferentes extratores químicos para o girassol ornamental cultivado em vasos que receberam simoncolleita, um resíduo do tratamento alcalino do efluente de uma indústria de galvanoplastia-zincagem como fonte de zinco.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

O resíduo utilizado é proveniente de uma indústria de galvanoplastia de Mandaguari, Paraná. O processo de formação do resíduo foi através da alcalinização com cal virgem (CaO) de um efluente concentrado em ácido clorídrico e metais, como zinco e ferro, com a alcalinização os metais são precipitados formando o resíduo. O mineral formado no processo de alcalinização é a simoncolleita, com elevado teor de zinco.

### **2.1. Lavagem da simoncolleita original**

Idem ao item 2.1., na página 33.

### **2.2. Caracterização química e mineralógica dos materiais sólidos**

Idem ao item 2.2., na página 34.

### **2.3. Preparo do solo e vasos**

Idem ao item 2.3., na página 36.

### **2.4. Delineamento experimental e cultivo do girassol**

Idem ao item 2.4., na página 36.

## **2.5. Colheita da parte vegetal**

Idem ao item 2.5., na página 37.

## **2.6. Análise química vegetal**

Idem ao item 2.6., na página 37.

## **2.7. Metodologia dos extratores**

Após o cultivo, o solo foi seco em estufa a 45 °C com circulação de ar forçada.

A extração de zinco no solo foi determinada pelo método de extração a vácuo (JAYNES e BIGHAM, 1986), utilizando extrator mecânico seqüencial a vácuo (Centurion Mechanical Extractor – Centurion International Inc.). (Figura 1).

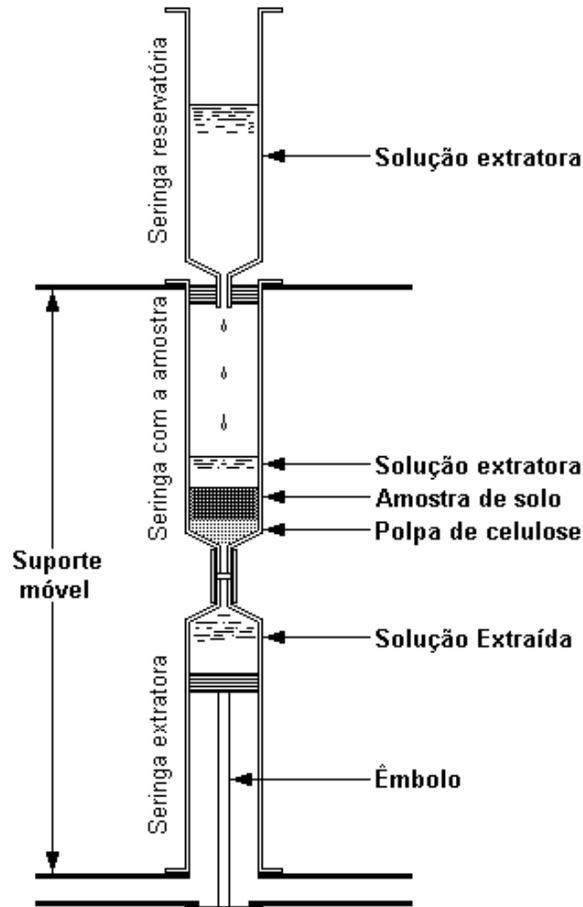


Figura 1. Representação esquemática de montagem das seringas no extrator mecânico [modificado de Jaynes e Bighan (1986)].

Para cada amostra de solo, foram utilizadas três seringas conectadas entre si, com volume de 60 mL cada. A seringa inferior armazenou a solução extratora após passagem do percolado pelo solo. Na seringa intermediária, foi colocada 1,0 grama de polpa de celulose prensada formando um filtro no fundo da seringa e, posteriormente, foram adicionados 10 cm<sup>3</sup> de solo. Na seringa superior, foi colocada aproximadamente 50 mL da solução extratora.

A extração seqüencial consistiu na passagem de três extratores por amostra em seqüência.

Primeiramente, passou o extrator água deionizada com o tempo de extração de 90 minutos, isto é, o tempo em que os 50 mL do extrator demora para passar na amostra de solo.

Após a extração com água, colocou na seringa superior aproximadamente 50 mL do extrator  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup> que foi percolado em 90 minutos na amostra que tinha sido percolada com água. Após a extração com  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup>, colocou na seringa superior aproximadamente 50 mL do extrator Mehlich-1 que foi percolado em 90 minutos na amostra que tinha sido percolada com água e a solução de  $\text{CaCl}_2$ .

Extraída as soluções, foi medida a massa de cada extrato, adicionada uma gota de HCl e armazenada em frascos âmbar.

Após cada extração, a seringa do meio foi mantida com a amostra e as outras duas foram retiradas, lavadas e recolocadas novamente para a próxima extração.

O teor de zinco foi determinado por espectroscopia de absorção atômica num equipamento GBC 932AA, com gás acetileno e lâmpada com comprimento de ondas 213,9 nm. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Química e Mineralogia do Solo (LQMS) e no Laboratório de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, no *campus* da UEM.

## **2.8. Dissolução total do solo**

Após a extração seqüencial, a amostra de solo foi retirada e seca em estufa. Para a digestão total do solo, foram necessárias duas etapas devido ao alto teor de matéria orgânica. A primeira foi a queima da matéria orgânica na mufla e a segunda foi a abertura com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50% v/v, conforme metodologia a seguir:

Após seco, foram transferidos 1,0 cm<sup>3</sup> de solo para um cadinho de porcelana e colocado na mufla elétrica. A temperatura foi gradativamente elevada até 450 °C e mantida por 4 horas. Depois de fria, as amostras foram colocadas em um tubo digestor. Para o preparo da solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50%, foi misturado 500 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a. e 500 mL de água deionizada.

Então, foram adicionados 15 mL da solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50%, em cada tubo digestor contendo a amostra de solo, levada para o bloco digestor e mantida por 4 horas a temperatura ambiente. O bloco digestor foi aquecido em 50 °C a

cada 30 minutos até a temperatura de 300 °C, permanecendo por 3 horas. Depois, cada tubo foi permitido esfriar, transferido o conteúdo para um balão volumétrico de 50 mL e completado o volume com água deionizada.

O teor de zinco foi determinado por espectroscopia de absorção atômica num equipamento GBC 932AA, com gás acetileno e lâmpada com comprimento de ondas 213,9 nm. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Química e Mineralogia do Solo (LQMS) e no Laboratório de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, no *campus* da UEM.

## **2.9. Procedimentos estatísticos**

Idem ao item 2.7., na página 38.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise dos erros pelo teste de Levene não foi significativa ( $\alpha=0,05$ ) para todas as variáveis dependentes analisadas (zinco extraído do solo por água,  $\text{CaCl}_2$ , Mehlich-1 e dissolução total com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). A análise dos erros pelo teste de Shapiro-Wilk não foi significativa ( $\alpha=0,05$ ). A interação das fontes de variação “dose *versus* resíduo” (original e lavado) foi significativa pelo teste F ( $\alpha=0,05$ ) para as variáveis dependentes analisadas, zinco extraído do solo por  $\text{CaCl}_2$ , Mehlich-1 e dissolução total com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Não foi significativa pelo teste F ( $\alpha=0,05$ ) a interação para variáveis analisadas com zinco extraído do solo com água; porém, na análise de variância principal, essa variável foi significativa para a fonte de variação dose.

A adição de simoncolleita sintética no solo resultou em acréscimo linear na extração de zinco com água; mas a extração de zinco com água não foi sensível para cada resíduo aplicado no solo. Não ocorreu diferença estatística entre a quantidade extraída de zinco quando aplicada à simoncolleita sintética original e lavada. Para cada grama do material adicionado ao solo, o teor de zinco extraído com água aumentou  $1,0085 \text{ mg kg}^{-1}$  de solo. A faixa de extração de zinco com água foi entre 0,09 e  $6,51 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figura 1).

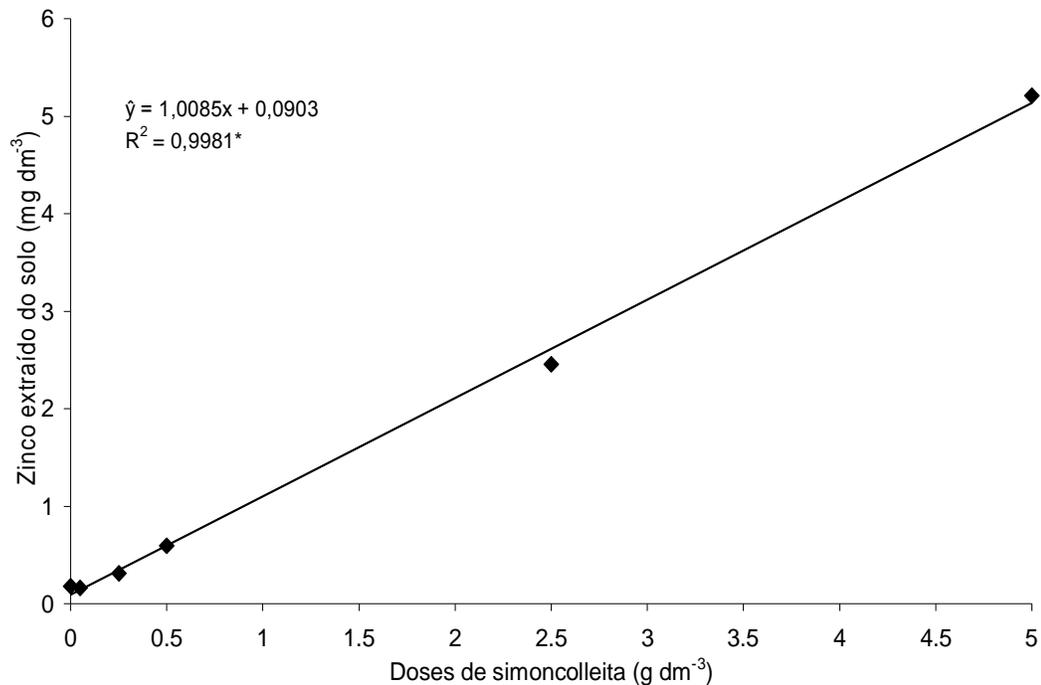


Figura 1. Teor de zinco (mg kg<sup>-1</sup>) extraído do solo com extrator água em função das doses de simoncolleita (g dm<sup>-3</sup>), (\*) significativo ( $\alpha=0,05$ ).

A adição de simoncolleita no solo ocasionou aumento linear na extração de zinco com a solução CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>. A extração de zinco com CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> variou em função do material aplicado no solo. A extração de zinco foi maior quando o solo foi adubado com a simoncolleita lavada, comprovando maior teor de zinco em relação ao material original. Para cada grama de material sintético original adicionado ao solo, o teor de zinco extraído com a solução CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> aumentou 4,359 mg kg<sup>-1</sup> de solo e, para cada grama de material sintético lavado adicionado ao solo, o teor de zinco extraído com solução CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> aumentou 7,7318 mg kg<sup>-1</sup> de solo. A faixa de extração de zinco com CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> variou entre 0,40 e 50,8 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 2).

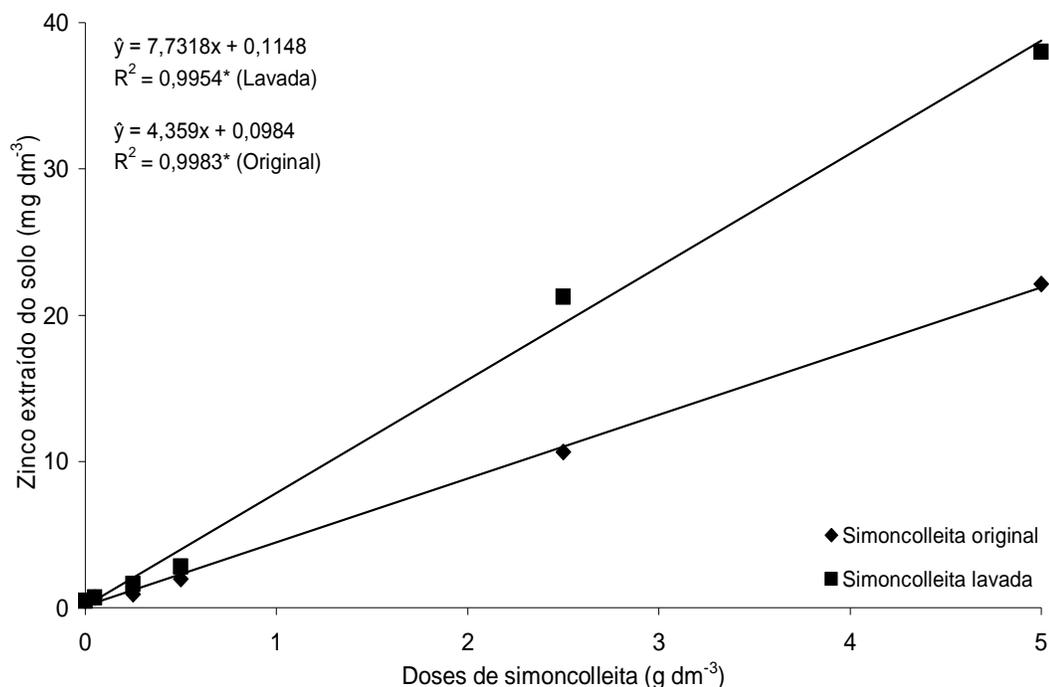


Figura 2. Teor de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) extraído do solo com extrator  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em função das doses de simoncolleita original e lavada ( $\text{g dm}^{-3}$ ), (\*) significativo ( $\alpha=0,05$ ).

A adição de simoncolleita no solo provocou acréscimo linear na extração de zinco com a solução Mehlich-1. A extração de zinco com Mehlich-1 foi sensível para cada material sintético aplicado no solo. A extração de zinco foi maior quando o solo foi adubado com a simoncolleita lavada, comprovando maior teor de zinco em relação ao material original. Para cada grama de material sintético original adicionado ao solo, o teor de zinco extraído com a solução Mehlich-1 aumentou  $55,291 \text{ mg kg}^{-1}$  de solo e, para cada grama de material sintético lavado adicionado ao solo, o teor de zinco extraído com solução Mehlich-1 aumentou  $93,787 \text{ mg kg}^{-1}$  de solo. A faixa de extração de zinco com Mehlich-1 variou entre  $7,99$  e  $487,47 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figura 3).

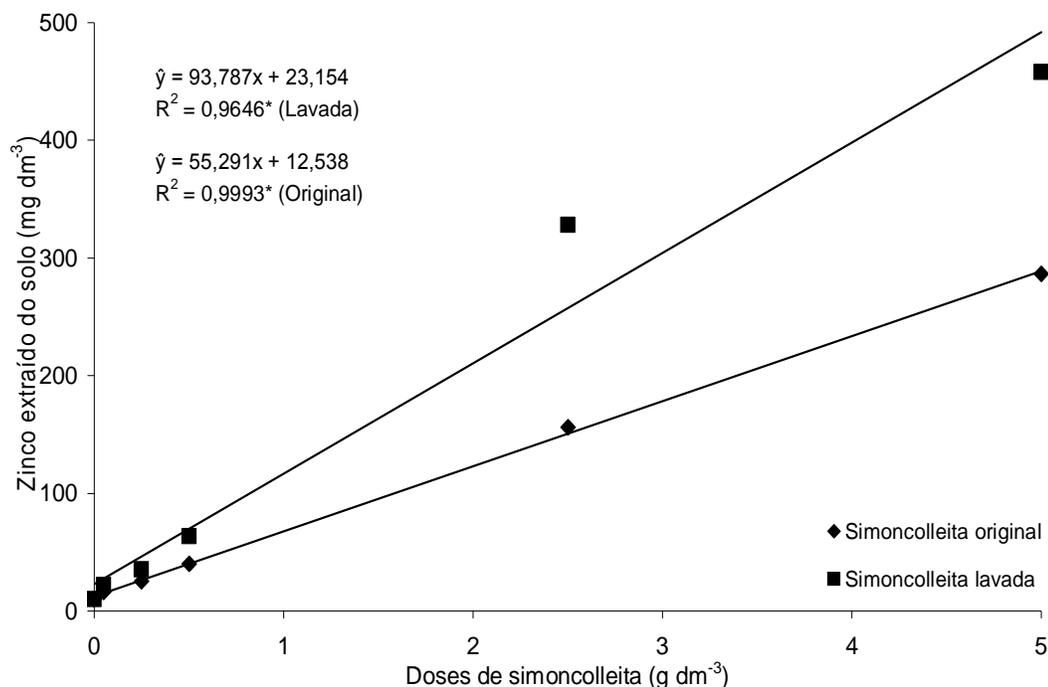


Figura 3. Teor de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) extraído do solo com extrator Mehlich-1 em função das doses da simoncolleita original e lavada ( $\text{g dm}^{-3}$ ), (\*) significativo ( $\alpha=0,05$ ).

A adição de simoncolleita no solo possibilitou aumento linear na extração total de zinco com a dissolução do solo com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O teor de zinco na dissolução total do solo foi maior quando adubado com o material lavado, comprovando maior teor de zinco em relação ao material original. Para cada grama de simoncolleita original adicionada ao solo, o teor de zinco total no solo aumentou  $29,46 \text{ mg kg}^{-1}$  de solo e, para cada grama de simoncolleita lavada adicionada ao solo, o teor de zinco total no solo aumentou  $58,163 \text{ mg kg}^{-1}$  de solo. A faixa de extração de zinco com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  variou entre 50,10 e  $725,37 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figura 4). A extração total de zinco do solo com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não é considerada ideal para estimar a quantidade de zinco disponível às plantas, pois extrai todo o zinco do solo (lábil e não lábil); porém, nesse caso, a extração de zinco com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi viável, já que não existe variabilidade entre solos, pois utilizou-se somente um solo, variando somente as doses de resíduos.

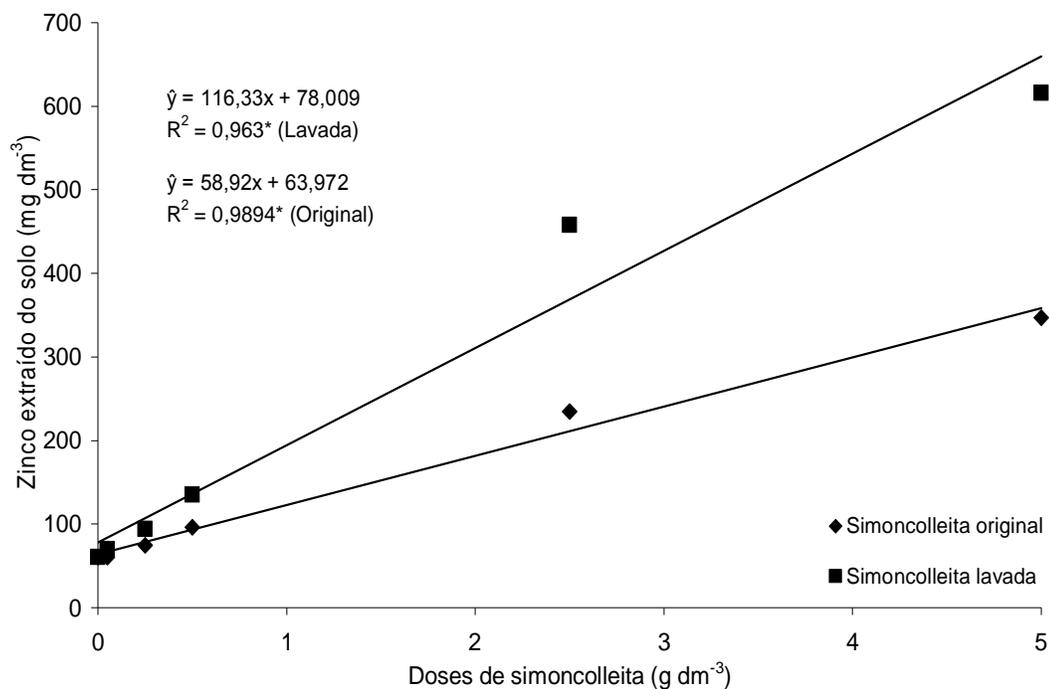


Figura 4. Teor de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) extraído do solo com dissolução total  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em função das doses de simoncolleita original e lavada ( $\text{g dm}^{-3}$ ), (\*) significativo ( $\alpha=0,05$ ).

A análise da correlação de Pearson foi significativa ( $\alpha=0,05$ ) para todas as variáveis analisadas (Quadro 1), quando correlacionado o teor de zinco na parte aérea com os teores de zinco extraídos pelos diferentes extratores. O extrator água apresentou menor coeficiente correlação ( $r=0,80477$ ), já o extrator  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  apresentou o maior coeficiente de correlação ( $r=0,96338$ ).

Quadro 1. Coeficientes da correlação de Pearson (r) e valor p-crítico, teor de zinco dos extratores correlacionado com o teor de zinco na parte aérea e raízes

		Extratores			
		Água	CaCl <sub>2</sub>	Mehlich-1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Aérea</b>	r	0,80477	0,96338	0,95667	0,95088
	p-crítico	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
<b>Raízes</b>	r	0,77304	0,95991	0,97863	0,97613
	p-crítico	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Na extração com água, apesar de ter correlação significativa com o zinco absorvido, o teor de zinco no solo foi igual para a mesma dose da simoncolleita original e lavada. Já os outros extratores analisados extraíram mais zinco do solo quando adubado com a simoncolleita lavada. O extrator água removeu somente o zinco da solução do solo. O zinco trocável que está adsorvido na fração sólida do solo também está disponível às plantas. Devido à baixa capacidade de extração de zinco, o extrator água não deve ser utilizado para avaliar a disponibilidade de zinco em solo após a aplicação da simoncolleita.

O extrator CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> extraiu menor teor de zinco que o extrator ácido. A extração com extratores salinos tende ser menor em relação aos ácidos (MURAOKA *et al.*, 1983), porém a alta correlação obtida pode considerar o extrator CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> útil na predição do zinco disponível ao girassol ornamental. No entanto, Ferreira e Cruz (1992) alegaram que os extratores salinos são muito fracos e têm baixa ou nenhuma correlação com o zinco absorvido pela planta. Alguns aspectos favoráveis da extração com CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> são a menor contaminação após o descarte das amostras e pode ser usado posteriormente como rotina na leitura do pH em CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

O extrator Mehlich-1 apresentou coeficiente de correlação r=0,95667 (Quadro 1). Anjos e Mattiazzo (2001) obtiveram, para o extrator Mehlich-1 e digestão total do solo, coeficientes de correlações r=0,76 e r=0,60 respectivamente, em folhas finais de milho cultivado em solo que recebeu lodo de esgoto. Silva *et al.* (2003) utilizaram várias metodologias na extração com Mehlich-1 e encontraram coeficientes de correlação entre 0,7 e 0,723. Santos

*et al.* (2002) utilizaram pó de aciaria como fonte de zinco no cultivo de milho, sendo que o extrator Mehlich-1 obteve alta correlação com teores de zinco na parte aérea.

O teor de zinco ideal para o girassol na parte aérea é entre 30 e 80 mg kg<sup>-1</sup> (MALAVOLTA, 1992; MALAVOLTA *et al.*, 1989). Considerando esses teores nas folhas, a faixa ideal no solo está entre 0,02 e 1,45 mg kg<sup>-1</sup> para o extrator CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Para o extrator Mehlich-1, a faixa ideal no solo foi maior, entre 16,05 e 34,18 mg kg<sup>-1</sup> (Figuras 5 e 6). A faixa de teor de zinco no solo extraído com Mehlich-1 foi muito maior que os valores críticos para diversas culturas (GALRÃO, 1993, 1995, 1996; RITCHEY *et al.*, 1986), isso se deve ao fato da metodologia ser diferente das usadas pelos outros autores, nesse caso o arraste de zinco do solo foi maior.

Kabata-Pendias e Pendias (2000) relatam que teores normalmente tóxicos de zinco na parte aérea das plantas estão entre 100 e 400 mg kg<sup>-1</sup>. Admitindo teor tóxico na parte aérea como acima de 400 mg kg<sup>-1</sup>, o teor de zinco extraído do solo pelos extratores CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> e Mehlich-1 considerado tóxicos são acima de 10,83 e 150,16 mg kg<sup>-1</sup> de solo, respectivamente (Figuras 5 e 6).

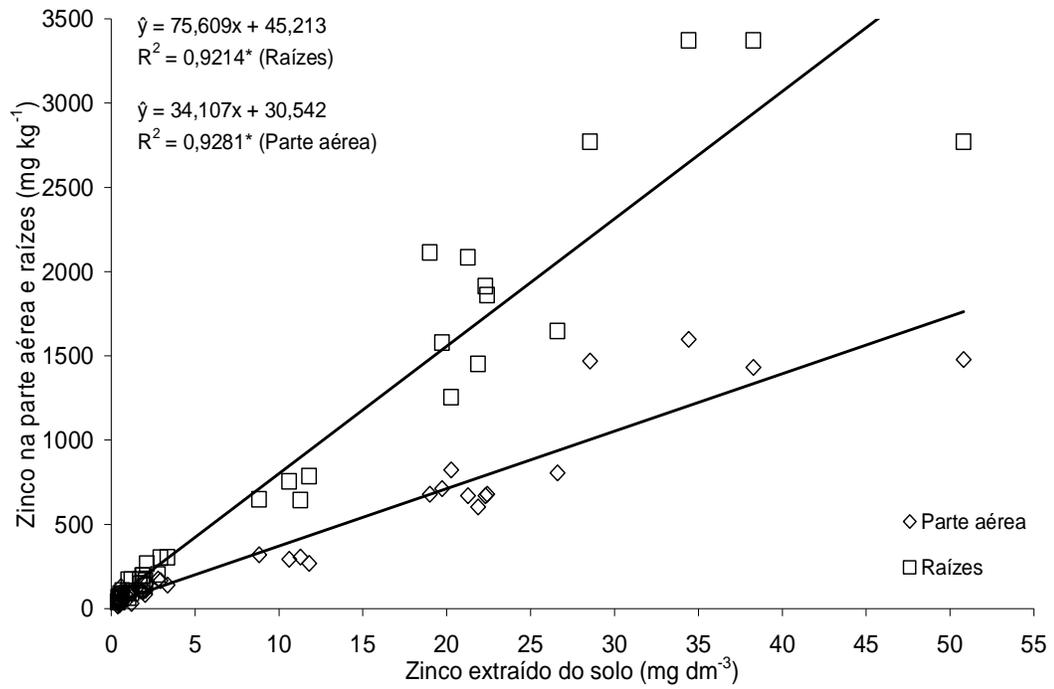


Figura 5. Teor de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na parte aérea e raízes do girassol em função do zinco extraído do solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) com extrator  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , (\*) significativo ( $\alpha=0,05$ ).

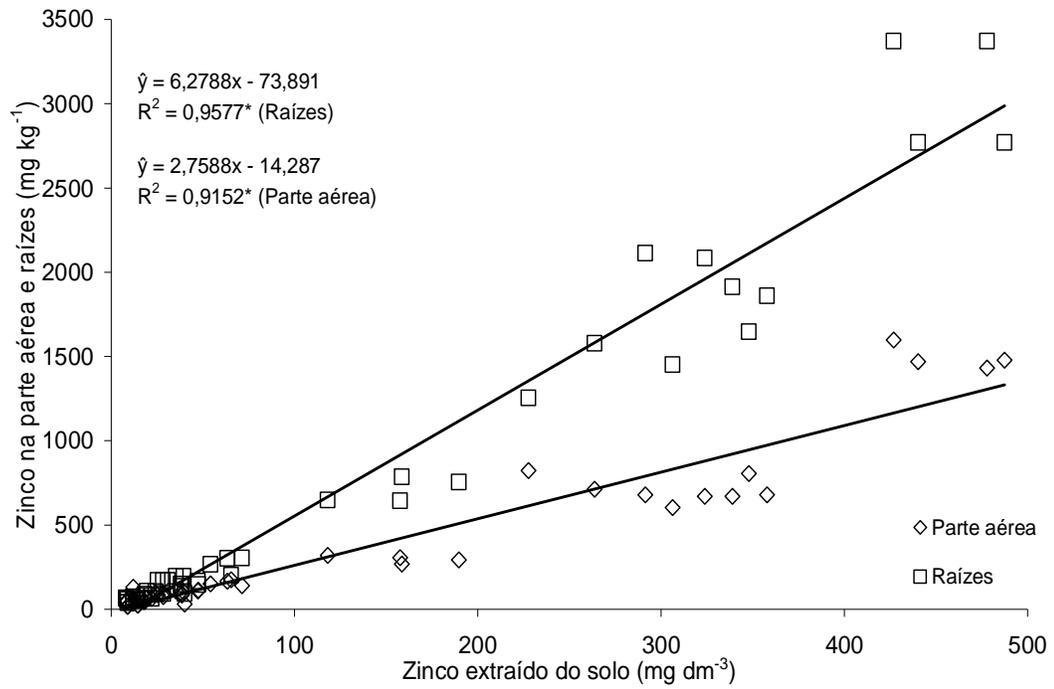


Figura 6. Teor de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na parte aérea e raízes do girassol em função do zinco extraído do solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) com extrator Mehlich-1, (\*) significativo ( $\alpha=0,05$ ).

#### 4. CONCLUSÕES

A extração mecânica a vácuo é um método eficaz para a determinação do zinco disponível às plantas.

O extrator água se correlacionou com o teor de zinco na planta, mas a capacidade de extração foi muito baixa.

Os extratores  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e Mehlich-1 foram eficientes e podem ser usados para avaliação da disponibilidade de Zn em solos adubados com simoncolleita sintética produzida a partir de resíduos de galvanoplastia.

No presente experimento, o teor ideal de zinco no solo para a cultura do girassol é entre  $0,02$  e  $1,45 \text{ mg kg}^{-1}$  para o extrator  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e para o extrator Mehlich-1 entre  $16,05$  e  $34,18 \text{ mg kg}^{-1}$ .

O teor de zinco extraído do solo pelos extratores  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e Mehlich-1 considerado tóxicos são acima de  $10,83$  e  $150,16 \text{ mg kg}^{-1}$  de solo, respectivamente.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com bio-sólido e cultivados com milho. **Scientia Agrícola**, v. 58, p. 337-344, 2001.

ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 977-985, 2005.

BANZATTO, D.A.; KRONKA, S.N. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal: FUNEP, 1989. 247 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de análises química de solos, plantas e fertilizantes**. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1999. 370 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997. 212 p.

FERREIRA, D.F. **Análises estatísticas por meio do Sisvar para Windows versão 4.0**. In: 45a Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria. São Carlos: UFSCar, 2000. p. 255-258.

FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. Seleção de extratores químicos para avaliação da disponibilidade de zinco em solos de Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 27 p. 293-304, 1992.

GALRÃO, E.Z. Métodos de aplicação de zinco e avaliação da sua disponibilidade para o milho num Latossolo Vermelho escuro argiloso fase cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, p. 283-289, 1996.

GALRÃO, E.Z. Níveis críticos de zinco em Latossolo Vermelho amarelo argiloso sob cerrado para a soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 17, p. 83-87, 1993.

GALRÃO, E.Z. Níveis críticos de zinco para o milho cultivado Latossolo Vermelho amarelo fase cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, p. 255-260, 1995.

GUPTA, A.K.; SINHA, S. Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 144-150, 2007.

JAYNES, W.F.; BIGHAM, J.M. Multiple cation-exchange capacity measurements on standard clays using a commercial mechanical extractor. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, p. 93-98, 1986.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Florida: CRC Press, 2000. 331 p.

MALAVOLTA, E. **ABC da análise de solo e folhas: amostragem, interpretação e sugestões de adubação**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1992. 124 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, A.S. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: POTAFÓS, 1989. 201 p.

MURAOKA, T.; NEPTUNE, A.M.L.; NASCIMENTO FILHO, V.F. Avaliação da disponibilidade de zinco e de manganês do solo para o feijoeiro. I. Zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 7, p. 167-175, 1983.

RAIJ, B. van. Fósforo. In: POTAFOS. **Avaliação da fertilidade do solo**. Piracicaba: POTAFOS, 1981. p. 95-108.

RITCHEY, K.D.; COX, F.R.; GALRÃO, E.Z.; YOST, R.S. Disponibilidade de zinco para as culturas do milho, sorgo e soja em Latossolo Vermelho escuro argiloso. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 21 p. 215-225, 1986.

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

SANTOS, G.C.G.; BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; ABREU, M.F. Zinc availability for corn grown on an oxisol amended with fly dust. **Scientia Agrícola**, v. 63, p. 558-563, 2006.

SAS. **Procedure guide for personal computers**, 5. ed., Cary: SAS Institute 1999.

SILVA, M.A.G.; MUNIZ, A.S.; MATA, J.D.V.; VIEIRA, A.C.V. CEGANA. Extratores para a quantificação do zinco e do cobre em solos cultivados com soja. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 25, p. 361-366, 2003.

VANCE G. F.; PIERZYNSKI G. M. Bioavailability and fate of trace elements in long-term residual amended soil studies. In ISKANDAR I.K.; KIRKHAM M.B. **Trace Elements in Soil: Bioavailability, Flux Transfer**. London: Lewis Publishers, 2001. p. 3-19.

## CAPÍTULO III

### ZINCITA SINTÉTICA ( $Zn_{1-x}Fe_xO$ ) COM DIFERENTES GRAUS DE SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA POR FERRO COMO FERTILIZANTE DE ZINCO NA PRODUÇÃO DE MILHO

#### RESUMO

A utilização de fontes de zinco como adubos tem aumentado principalmente quando se utilizam altas tecnologias de produção de grãos. Algumas dessas fontes de zinco são oriundas de resíduos industriais; porém, a maioria tem baixa solubilidade em água, como os óxidos de zinco. A neutralização de soluções ácidas contendo grandes quantidades de zinco e ferro com NaOH resulta na formação de zincita sintética com diferentes graus de substituição isomórfica de zinco por ferro. O objetivo desse trabalho foi avaliar a produção vegetal de milho após a aplicação de três zincitas sintéticas e sulfato de zinco. Os teores de zinco do solo foram determinados por dois extratores químicos. Estes materiais foram testados em dois experimentos: um fatorial 3x4, sendo fator A zincita sintética com diferentes graus de substituição isomórfica por Fe (100, 70 e 50 % de Zn) e o fator B as doses de zinco (0, 20, 120 e 240 mg kg<sup>-1</sup> de solo); no segundo experimento utilizou-se 4 doses de doses de zinco (0, 10, 60 e 120 mg kg<sup>-1</sup> de solo) na forma de sulfato de zinco. As unidades experimentais eram vasos com 4 kg de um Latossolo Vermelho (Rhodic Kandiodox). A dose de zinco para cada vaso foi misturada em 100 g de solo e colocada em um envelope de polietileno 10x10 cm a 4 cm do fundo do vaso. Foram semeadas 5 sementes de milho, cultivar DKB 330 que, aos 10 dias, foram desbastadas deixando apenas 3 plantas por vaso. Após 55 dias de cultivo, as plantas foram colhidas, determinada a massa seca da parte aérea,

raízes e total, o teor de Zn, Fe, Cu, Mn, Ca e Mg na parte aérea, teor de Zn, Fe, Cu e Mn nas raízes e o teor de Zn no solo do envelope por dois extratores químicos. A produção de massa seca da parte aérea foi semelhante para todas as doses dos três óxidos e sulfato de zinco, sendo que nessas doses a produção de massa seca da parte aérea foi superior à testemunha. O teor de zinco na parte aérea e raízes foram maiores quando aplicado o sulfato de zinco. Somente o extrator  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  se correlacionou com os teores de zinco da parte aérea, raízes e quantidade de zinco acumulada na parte aérea. O extrator Mehlich-1 não é eficiente na predição de zinco disponível às plantas quando forem aplicadas fontes de zinco de baixa solubilidade, como no caso de óxidos.

**Palavras chave:** Mehlich-1,  $\text{CaCl}_2$ , óxido de zinco, sulfato de zinco, *Zea mays*.

## CHAPTER III

### SYNTHETIC ZINCITE ( $Zn_{1-x}Fe_xO$ ) WITH DIFFERENT DEGREES OF ZINC FOR IRON ISOMORPHIC SUBSTITUTION AS A ZINC FERTILIZER TO THE CORN CROP PRODUCTION

#### ABSTRACT

The zinc sources used as fertilizers has increased mainly when using high crop technologies. Some of these zinc sources are from industrial wastes; however, most have water low solubility, as zinc oxides. The neutralization of acid solutions containing large zinc and iron amounts with NaOH results in the formation of a synthetic zincite with different isomorphous substitution degrees of zinc by iron. This work had the objective to evaluate the corn crop after the application of three zincites and a zinc sulphate sources in the corn production. The soil zinc content was determined by two chemical extractors. These materials were tested in two experiments: a factorial 3x4, being the factor A zincite synthetic with different isomorphous substitution degrees of Zn by Fe (100, 70 and 50% Zn) and the factor B the zinc doses (0, 20, 120 and 240 mg kg<sup>-1</sup> soil); in the second experiment it was applied 4 zinc doses (0,10, 60 and 120 mg kg<sup>-1</sup> soil) and zinc sulphate. The experimental units were pots with 4 kg of Red Latosol. The zinc dose for each pot was mixed in 100 g of soil and placed in an polyethylene envelope 10x10 cm at 4.0 cm of the pot bottom. It was sown five corn seeds DKB 330, and 10 days after, it was left only 3 plants per pot. After 55 days of cultivation, the plants were harvested, the shoot, roots and total dry matter production were determined, along with the Zn, Cu, Fe, Mn, Ca and Mg shoot content; the Zn, Cu, Fe and Mn roots content and the soil zinc content by two chemical extractors. The shoot dry matter production was similar for all

three doses of oxides and zinc sulphate, and at these doses, the shoot dry matter production was higher than the witness. The shoot and root zinc content was greater when zinc sulphate was applied. Only  $\text{CaCl}_2$   $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  extractor correlated with the shoot and root zinc content and shoot and root zinc accumulated. The Mehlich-1 extractor is not efficient to the prediction of zinc availability to plants when low solubility zinc sources are applied, such as the case of zinc oxides.

**Key words:** Mehlich-1,  $\text{CaCl}_2$ , zinc oxide, zinc sulphate, *Zea mays*.

## 1. INTRODUÇÃO

Das áreas de solos agricultáveis nas regiões tropicais do mundo, a maioria está situada no Brasil. Esses solos têm como característica o alto grau de intemperismo e, conseqüentemente o acúmulo de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Estes minerais apresentam elevada capacidade de adsorção de fósforo e outros cátions metálicos como o zinco.

O teor de zinco nesses solos está relacionado principalmente ao material de origem e os solos derivados de arenito são geralmente pobres em micronutrientes e, no caso do cultivo de plantas com alta demanda deste nutriente, é necessária adubação mineral.

A adubação com zinco nas principais culturas tem sido freqüente, visto que ele é o micronutriente mais limitante nos solos brasileiros, principalmente nos solos do cerrado e arenosos.

Os adubos minerais mais utilizados como fonte de zinco são os óxidos, sulfatos, silicatos e carbonatos de zinco. Muita dessas fontes são provenientes de resíduos industriais, que as vezes tem baixa solubilidade e, apesar de baixo custo, nem sempre são prontamente disponíveis às plantas (ALCARDE e VALE, 2003)

Vários autores estudaram a aplicação de diversas fontes de zinco nas culturas, principalmente, as gramíneas. Barbosa Filho *et al.* (1982) avaliaram o efeito da aplicação de sulfato, cloreto e óxido de zinco comparado com duas fritas comerciais e concluíram que não houve diferença significativa entre as três primeiras fontes; porém, quando comparadas com as duas fritas comerciais, as três primeiras fontes foram superiores em relação à produção de grãos de arroz.

O milho é muito utilizado em experimentos com fontes de zinco. Vários trabalhos foram realizados comparando a aplicação de óxido e sulfato de zinco no solo apresentando eficiência igual entre as duas fontes na produção de milho (GALRÃO e MESQUITA FILHO, 1981; DECARO *et al.*, 1983; KORNDORFER *et al.*, 1996).

Withing et al. (2001) avaliaram o teor de zinco no solo e parte aérea de *Thlaspi caerulescens* após aplicação de 1000 mg kg<sup>-1</sup> zinco no solo, nas diversas fontes (ZnS, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZnO, ZnCO<sub>3</sub>, e ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O). Os resultados demonstraram que o teor de zinco na parte aérea da planta foi menor para os tratamentos testemunha e ZnS, e na extração de zinco do solo com NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, estes tratamentos também apresentaram menor teor de Zn disponível às plantas. Os autores concluíram que a baixa disponibilidade da fonte ZnS influencia no teor de zinco no solo e na planta.

Shivay e Kumar (2008) avaliaram a eficiência de duas fontes de zinco (ZnO e ZnSO<sub>4</sub>) aplicado com uréia na produção de arroz. A fonte ZnSO<sub>4</sub> foi mais eficiente na produção de arroz e o teor de zinco na planta foi maior quando aplicado ZnSO<sub>4</sub>. Os autores concluíram que a fonte ZnSO<sub>4</sub> de alta solubilidade é também, mais eficiente no cultivo de milho.

### **1.1. Hipótese específica**

As zincitas com diferentes graus de substituição isomórfica de zinco por ferro podem ser utilizadas como fonte de zinco e sua eficiência pode se equivaler à aplicação de uma fonte solúvel como o sulfato de zinco na produção de milho.

### **1.2. Objetivo específico**

O objetivo desse trabalho foi avaliar a produção de matéria seca do milho após a aplicação de três zincitas e sulfato de zinco e o teor de zinco do solo determinado por dois extratores químicos.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Síntese, caracterização química e mineralógica das zincitas

A síntese das zincitas foi realizada através da precipitação da solução em meio alcalino com atmosfera de nitrogênio. A metodologia é a mesma para a síntese da magnetita, porém com a troca do elemento Fe pelo Zn (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991). Foram utilizados na síntese como fonte de Zn e Fe, sulfato de zinco heptahidratado ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Após a precipitação dos óxidos, foram realizadas cinco lavagens com água deionizada para a retirada dos sais em solução. As amostras foram congeladas com nitrogênio líquido e liofilizadas.

Foram sintetizados três óxidos de zinco, com diferentes graus de substituição isomórfica de Fe por Zn, com 100, 70 e 50 % molar de Zn.

A porcentagem molar teórica significa a porcentagem de moles de Zn ou Fe adicionada na síntese em relação ao total de moles (Zn +Fe) e a porcentagem molar analisada significa a porcentagem de moles que realmente contém na amostra. Após a síntese dos óxidos, o material foi dissolvido em solução 50 % HCl, aquecida à 300 °C e determinado o teor de Zn e Fe por espectroscopia de absorção atômica num equipamento GBC 932AA, com gás acetileno e lâmpada com comprimento de ondas 213,9 e 248,3 nm, respectivamente (Quadro 1).

Quadro 1. Caracterização química das zincitas sintéticas e razão molar de zinco e ferro

Porcentagem molar teórica <sup>(1)</sup>		Teor total <sup>(2)</sup>		Porcentagem molar analisada <sup>(3)</sup>		Fórmula química
------(%)-----		----- (g kg <sup>-1</sup> )-----		------(%)-----		
Zinco	Ferro	Zinco	Ferro	Zinco	Ferro	
100	0	692,65	0,00	100,00	0,00	Zn <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub> O
70	30	437,74	211,44	65,68	34,32	Zn <sub>0,66</sub> Fe <sub>0,34</sub> O <sub>1,17</sub>
50	50	330,51	336,32	45,61	54,39	Zn <sub>0,46</sub> Fe <sub>0,54</sub> O <sub>1,27</sub>

<sup>(1)</sup> Razão de moles teórico de Zn e Fe em relação aos moles totais (Zn + Fe),

<sup>(2)</sup> Teor total de Fe e Zn pela dissolução total com ácido sulfúrico (EMBRAPA, 1997, 1999),

<sup>(3)</sup> Razão de moles do óxido de zinco calculado a partir dos teores totais de Fe e Zn.

As amostras foram analisadas na forma de pó após adição de silício como padrão interno num equipamento Shimadzu XRD-6000. Os difratogramas foram obtidos entre 5 e 80 °2θ, em intervalos de 0,02 °2θ por 0,6 segundos, utilizando radiação de CuKα e filtro de Ni. O silício, adicionado como padrão interno, teve seus reflexos coincidentes com aqueles do cartão nº 27-1402. O óxido sintético com 100% de Zn foi identificado como zincita (ZnO), pois todas as posições dos picos de difração do óxido estão de acordo com aquelas observadas no cartão padrão nº 79-0206. Já nos outros dois óxidos com 70 e 50% de Zn, os reflexos coincidem com dois cartões, o da zincita (ZnO) nº 79-0206 e o da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nº 88-0315 (Figura 1), todos os cartões foram observados do International Center for Diffraction Data (ICDD).

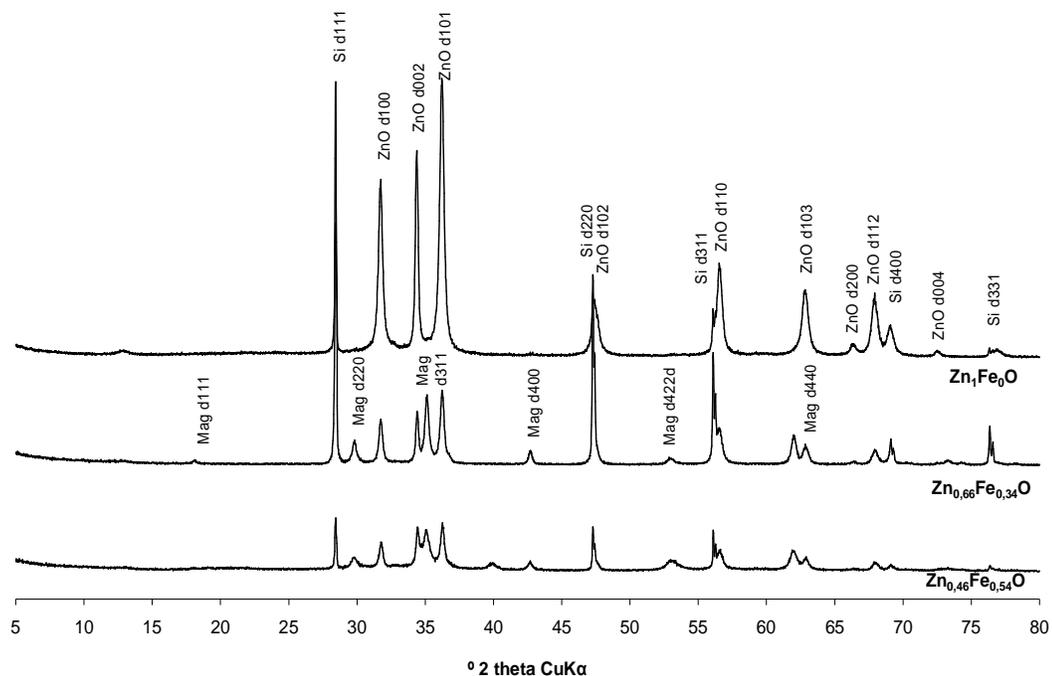


Figura 1. Difratoograma de raios-x das amostras em pó das três zincitas sintéticas, reflexos dos planos da zincita (ZnO) óxido de zinco, magnetita (Mag) e do silício (Si) adicionado na amostra como padrão.

## 2.2. Preparo do solo e vasos

O solo utilizado foi proveniente de uma área de pastagem, sendo utilizado o horizonte superficial (0-20 cm) de um Latossolo Vermelho distrófico (LVd) de textura média, derivado do Arenito Caiuá, localizado na fazenda experimental de Iguatemi (FEI), no município de Maringá-PR. Após a secagem, o solo foi passado por peneira com abertura de malha 2,0 mm e caracterizado quimicamente (Quadro 2). Foram utilizados vasos plásticos com volume de 5,0 L, cada vaso recebeu 4 kg de solo. A correção da acidez foi baseada na elevação da saturação por bases para 60 % (RAIJ, 1991). Cada vaso foi adicionado 7,0 g de  $\text{CaCO}_3$  e 1,0 g de  $\text{MgCO}_3$ . Após, foram homogeneizados e mantidos úmidos por 30 dias para a reação do calcário.

Quadro 2. Atributos químicos do Latossolo Vermelho distrófico antes da aplicação de calcário

Elementos	Teores	
pH CaCl <sub>2</sub> 0,01M	4,1	
pH água	4,8	
Fósforo (P)	3,6	mg dm <sup>-3</sup>
Carbono (C)	11,9	g dm <sup>-3</sup>
Alumínio (Al)	2,1	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Hidrogênio + alumínio (H+Al)	7,13	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Cálcio (Ca)	0,22	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Magnésio (Mg)	0,17	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Potássio (K)	0,07	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Ferro (Fe)	151,7	mg dm <sup>-3</sup>
Zinco (Zn)	0,6	mg dm <sup>-3</sup>
Cobre (Cu)	1,8	mg dm <sup>-3</sup>
Manganês (Mn)	4,4	mg dm <sup>-3</sup>

Mehlich-1: P, K, Fe, Zn, Cu e Mn; KCl 1,0 M: Al, Ca e Mg; SMP: H+Al EMBRAPA (1997, 1999).

### 2.3. Delineamento experimental e cultivo do milho

Foram conduzidos dois experimentos paralelos. Um fatorial 3x4, sendo o fator A zircitas sintéticas (100, 70 e 50 % de Zn) e o fator B as doses de zinco (0, 20, 120 e 240 mg kg<sup>1</sup> de solo). O sorteio de cada unidade experimental foi inteiramente ao acaso, com quatro repetições. No segundo experimento, foi utilizado 4 doses de zinco (0, 10, 60 e 120 mg kg<sup>1</sup> de solo) como sulfato de zinco (ZnSO<sub>4</sub>). O sorteio de cada unidade experimental foi inteiramente ao acaso, com quatro repetições.

Após a reação do calcário, foi coletado 100 g de solo de cada vaso, adicionado a dose equivalente para 4 kg de solo, conforme delineamentos acima e homogeneizado. Esse solo foi acondicionado em envelopes com tamanho 10 x 10 cm de polietileno com 180 fios por centímetro. O solo no envelope foi colocado a 4 cm do fundo de cada vaso simulando uma aplicação em sulco e recuperar o solo após o cultivo do milho.

Foram semeadas, por vaso, cinco sementes de milho *Zea mays* (L.), híbrido simples DKB 330. Após 15 dias de emergidas, procedeu-se o desbaste deixando três plantas por vaso.

As adubações foram realizadas via fertirrigação, sendo que no plantio foi colocado por vaso 100 mL de uma solução contendo 1,69 g L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 9,28 g L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 3,75 g L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 115,0 mg L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e 320 mg L<sup>-1</sup> CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Foram realizadas mais três fertirrigações com intervalo de dez dias cada, sendo que em cada fertirrigação foi adicionado por vaso 100 mL de uma solução contendo 4,72 g L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,73 g L<sup>-1</sup> KCl.

Durante a condução das plantas, a umidade do vaso foi mantida próxima da capacidade de campo através de regas diárias. As plantas foram conduzidas em ambiente protegido sobre bancadas na Universidade Estadual de Maringá-Pr (UEM) por 55 dias.

#### **2.4. Colheita da parte vegetal**

Aos 55 dias de cultivo, fez-se a colheita das plantas, na qual as três plantas de cada vaso foram destacadas e separadas a parte aérea das raízes. Posteriormente, cada parte das plantas foi lavada com água deionizada. As amostras de tecido vegetal foram mantidas em estufa com circulação de ar forçada na temperatura de 65 °C por 72 horas até massa constante (EMBRAPA, 1999). Foram determinadas as massas secas da parte aérea (MSPA), das raízes (MSRA) e total (MSTO), por gravimetria.

#### **2.5. Análise química vegetal e determinação dos elementos**

Idem ao item 2.6., na página 37.

Após a digestão da parte aérea e raízes, foi determinado por espectroscopia de absorção atômica o teor de Zn, Cu, Fe, Mn, Ca e Mg na parte aérea e o teor de Zn, Cu, Fe e Mn nas raízes. O teor dos elementos Zn, Cu, Fe, Mn, Ca e Mg foi determinado pelo equipamento GBC 932AA, com gás acetileno e lâmpada com comprimento de ondas 213,9, 324,7, 248,3, 279,8, 422,7 e 285,2 nm, respectivamente. Todas as análises foram realizadas no

Laboratório de Química e Mineralogia do Solo (LQMS) e no Laboratório de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, no *campus* da UEM.

## 2.6. Teor de zinco do solo

Foram utilizados dois extratores para a determinação de zinco no solo, Mehlich-1 e  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup>. Em ambas extrações, a relação solo:extrator foi 1:10. A extração foi utilizada com algumas modificações de EMBRAPA (1997 e 1999). O procedimento para a extração foi o seguinte: para cada amostra de solo foram colocados 5,0 gramas de solo em dois erlemmeyer de 125 mL. No primeiro, foram adicionados 50 mL da solução extratora Mehlich-1 e, no segundo, 50 mL da solução extratora  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup>, agitadas por 10 minutos à 120 rpm em um agitador horizontal circular. Após a agitação, a solução permaneceu em repouso por 14 horas e filtrado a suspensão em papel de filtro Whatman nº 42.

O teor de Zn foi determinado por espectroscopia de absorção atômica num equipamento GBC 932AA, com gás acetileno e lâmpada com comprimento de ondas 213,9 nm. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Química e Mineralogia do Solo (LQMS) e no Laboratório de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, no *campus* da UEM.

## 2.7. Procedimentos estatísticos

Os procedimentos estatísticos realizados foram teste Shapiro-Wilk para normalidade dos erros, teste de Levene para homogeneidade das variâncias, análise de variância dos fatores principais e desdobramento das interações, ajustamento das funções polinomiais e teste T para avaliar os parâmetros das regressões (BANZATTO e KRONKA, 1999). Foi admitido erro experimental ( $\alpha=0,05$ ).

Para as variáveis que não se ajustaram no modelo de regressão polinomial, foram agrupadas novamente e analisadas pelo teste Scott-Knott

( $\alpha=0,05$ ). Nesse caso, foram montados dois experimentos, um em fatorial 3X4, sendo o fator A as três zincitas sintéticas (100 %, 70 %, 50 % de Zn) e o fator B as quatro doses de zinco (0; 20; 120 e 240 mg kg<sup>-1</sup>) e um segundo experimento utilizando sulfato de zinco com as seguintes doses de zinco (0; 10; 60 e 120 mg kg<sup>-1</sup>).

As análises estatísticas foram realizadas através dos programas Statistical Analysis System 8.0 (SAS, 2000) e Sisvar (FERREIRA, 2000).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros analisados no milho (MSPA, MSRA, MSTO), o teor na parte aérea de Zn, Fe, Cu, Mn, Ca e Mg, o teor nas raízes de Zn, Fe, Cu e Mn e a quantidade acumulada na parte aérea de Zn, Fe, Cu, Mn, Ca e Mg foram significativas ( $\alpha=0,05$ ) pelo teste F, na análise de variância. Porém, na análise de regressão, nenhum modelo polinomial de 1º ou 2º grau foi ajustado significativamente ( $\alpha=0,05$ ), ou seja, esses dados não se ajustaram às equações matemáticas; assim, a alternativa foi analisá-los novamente como variáveis qualitativas em teste de média.

#### 3.1. Produção de matéria seca do milho

Através da análise de variância para os fatores analisados MSPA, MSRA e MSTO, a interação entre tratamentos e doses não foi significativa ( $\alpha=0,05$ ) pelo teste F, independentemente da dose utilizada. Nenhuma das três zircitas foi diferente para os parâmetros de produção vegetal analisados.

A produção média de massa seca da parte aérea (MSPA), das raízes (MSRA) e total (MSTO) de milho foi maior para as três doses aplicadas em relação à testemunha pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ) (Quadro 3). Nessas três doses, a produção de MSPA, MSRA e MSTO, não foi prejudicada em doses altas aplicadas, pois as três doses, que recebeu as zircitas e sulfato de zinco, mesmo na dose mais alta, não diminuíram a produção de matéria seca do milho. Resultados semelhantes foram obtidos por Galvão e Mesquita Filho (1981), que utilizaram essas duas fontes de zinco no cultivo de milho e obtiveram produção de matéria seca superior à testemunha e as duas fontes de zinco foram iguais para a mesma dose aplicada.

Quadro 3. Produção média de massa seca da parte aérea (MSPA), das raízes (MSRA) e total (MSTO) de milho em função das doses de zincitas e sulfato de zinco aplicados

Dose aplicada <sup>(2)</sup>	MSPA <sup>(1)</sup>		MSRA <sup>(1)</sup>		MSTO <sup>(1)</sup>	
	Zincita	ZnSO <sub>4</sub>	Zincita	ZnSO <sub>4</sub>	Zincita	ZnSO <sub>4</sub>
(0) 0 mg kg <sup>-1</sup>	20,10 b	20,10 b	07,87 b	07,87 b	27,97 b	27,97 b
(20) 10 mg kg <sup>-1</sup>	33,87 a	33,80 a	11,67 a	12,24 a	45,54 a	46,04 a
(120) 60 mg kg <sup>-1</sup>	32,51 a	36,66 a	12,91 a	13,62 a	45,42 a	50,28 a
(240) 120 mg kg <sup>-1</sup>	32,78 a	36,53 a	11,78 a	13,93 a	44,56 a	50,46 a

<sup>(1)</sup> médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

<sup>(2)</sup> os valores entre parênteses se referem às doses de Zn para as zincitas aplicadas. Os valores fora dos parênteses se referem às doses de Zn aplicadas para o sulfato de zinco.

### 3.2. Teor de Zn, Fe, Cu, Mn, Ca e Mg na parte aérea

A aplicação das zincitas ocasionou a redução no teor de ferro, cobre, manganês, cálcio e magnésio na parte aérea do milho (Quadro 4). A redução no teor desses elementos é devido ao aumento do teor de zinco na solução do solo aumentando a competição na absorção pelas raízes de milho e também pela maior produção vegetal e, conseqüentemente, maior diluição desses elementos na parte aérea do milho.

Apesar de ocorrer diminuição no teor desses elementos na parte aérea do milho com a aplicação das zincitas e sulfato de zinco, os teores de Fe, Mn, Ca e Mg estão dentro do nível ideal para o cultivo de milho, Fe (30 a 250 mg kg<sup>-1</sup>), Mn (20 a 200 mg kg<sup>-1</sup>), Ca (2,5 a 8 g kg<sup>-1</sup>) e Mg (1,5 a 5 g kg<sup>-1</sup>), o teor de Cu na parte aérea diminuiu com a aplicação das zincitas e sulfato de zinco e ficou abaixo do nível ideal, 6 a 20 g kg<sup>-1</sup>, (MALAVOLTA *et al.*, 1989). Os teores desses elementos foram menores com a aplicação das zincitas devido ao aumento do zinco disponível no solo e, como todos os elementos acima são absorvidos pelo milho na forma de cátions como o próprio zinco, a interação entre Zn-Fe, Zn-Cu e Zn-Mn é antagônica, pois esses elementos são praticamente absorvidos pelo mesmo mecanismo (fluxo de massa) pelas plantas, (OLSEN, 1972; GRAHAM *et al.*, 1987; GRAHAM, 1981 e RINKIS, 1972, citados por KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2000).

Quadro 4. Teor médio de ferro, cobre, manganês, cálcio e magnésio na parte aérea do milho em função das doses de zircitas aplicadas

Dose aplicada	Ferro <sup>(1)</sup>	Cobre <sup>(1)</sup>	Manganês <sup>(1)</sup>	Cálcio <sup>(1)</sup>	Magnésio <sup>(1)</sup>
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----			-----g kg <sup>-1</sup> -----	
0 mg kg <sup>-1</sup>	273,52 a	13,61 a	82,39 a	6,15 a	5,92 a
20 mg kg <sup>-1</sup>	101,47 b	5,22 b	42,24 b	4,07 b	3,92 b
120 mg kg <sup>-1</sup>	91,27 b	5,18 b	45,24 b	4,53 b	4,22 b
240 mg kg <sup>-1</sup>	83,89 b	4,69 b	47,55 b	4,37 b	4,19 b

<sup>(1)</sup> médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Através da análise de variância para o teor de zinco na parte aérea do milho, a interação entre fontes e doses foi significativa ( $\alpha=0,05$ ) pelo teste F. O teor de zinco na parte aérea foi influenciado pelo adubo utilizado.

Quando foi aplicada as três zircitas, o teor de zinco na parte aérea não diferenciou significativamente pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ) em relação às doses aplicadas. Quando foi aplicado sulfato de zinco, o teor de zinco na parte aérea foi significativo pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ), com menores teores semelhantes entre si na dose 0 e 10 mg kg<sup>-1</sup> e aumento expressivo nas doses 60 e 120 mg kg<sup>-1</sup>, que diferiu entre si (Quadro 5). O teor de zinco na parte aérea não foi significativamente diferente pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ) em relação às doses quando aplicada as zircitas sintética devido a sua baixa solubilidade, Malavolta (2000). Já o teor de zinco ficou próximo do limite inferior ideal para o milho, que segundo Malavolta *et al.* (1989), é de 15 mg kg<sup>-1</sup>, caracterizando uma leve deficiência. No tratamento com sulfato de zinco, altamente solúvel, o teor de zinco na parte aérea aumentou de acordo com a dose aplicada, mas o teor na planta não chegou ao nível considerado tóxico para a cultura, acima de 100 mg kg<sup>-1</sup> (MALAVOLTA *et al.*, 1989). A solubilidade do fertilizante aplicado no solo influencia no teor disponível às plantas e, conseqüentemente, na absorção por elas (LOPES, 1999). Em alguns trabalhos em solos do cerrado, foram obtidos resultados diferentes, o teor de zinco nas folhas de milho foi semelhante quando usado óxido de zinco e sulfato de zinco (GALRÃO e MESQUITA FILHO, 1981; KORNDORFER *et al.*, 1996).

Quadro 5. Teor médio de zinco na parte aérea do milho em função das doses de três zincitas e sulfato de zinco aplicados

Dose aplicada <sup>(2)</sup>	Adubos aplicados			
	Zn <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub> O <sup>(1)</sup>	Zn <sub>0,66</sub> Fe <sub>0,34</sub> O <sup>(1)</sup>	Zn <sub>0,46</sub> Fe <sub>0,54</sub> O <sup>(1)</sup>	ZnSO <sub>4</sub> <sup>(1)</sup>
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----			
(0) 0 mg kg <sup>-1</sup>	14,19 aA	14,19 aA	14,19 aA	14,19 c
(20) 10 mg kg <sup>-1</sup>	11,79 aA	14,89 aA	12,08 aA	13,14 c
(120) 60 mg kg <sup>-1</sup>	12,92 aA	13,07 aA	13,91 aA	29,21 b
(240) 120 mg kg <sup>-1</sup>	12,15 aA	13,30 aA	13,89 aA	43,00 a

<sup>(1)</sup> médias seguidas da mesma letra minúscula na vertical e seguidas da mesma letra maiúscula na horizontal não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

<sup>(2)</sup> os valores entre parênteses se referem às doses de Zn para as três zincitas aplicadas. Os valores fora dos parênteses se referem às doses de Zn aplicadas para o sulfato de zinco.

### 3.3. Teor de Zn, Fe, Cu e Mn nas raízes

O teor de cobre e manganês nas raízes do milho foi menor nas três doses que receberam os óxidos de zinco, tendência semelhantes aos resultados obtidos na parte aérea. O teor de ferro nas raízes, por outro lado, não diferenciou significativamente pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ) (Quadro 6).

Quadro 6. Teor médio de ferro, cobre, manganês, nas raízes do milho, em função das doses das três zincitas aplicadas

Dose aplicada	Ferro <sup>(1)</sup>	Cobre <sup>(1)</sup>	Manganês <sup>(1)</sup>
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----		
0 mg kg <sup>-1</sup>	17401,98 a	21,36 a	52,52 a
20 mg kg <sup>-1</sup>	17343,84 a	14,54 b	39,50 b
120 mg kg <sup>-1</sup>	16977,67 a	14,25 b	42,71 b
240 mg kg <sup>-1</sup>	17312,52 a	13,31 b	52,51 b

<sup>(1)</sup> médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Através da análise de variância para o teor de zinco nas raízes do milho, a interação entre tratamentos e doses foi significativa ( $\alpha=0,05$ ) pelo teste F. O teor de zinco nas raízes depende do adubo utilizado.

O teor de zinco nas raízes foi superior nas duas doses maiores das três zincitas. Quando foi aplicado sulfato de zinco, o teor de zinco nas raízes diferenciou significativamente pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ) em relação às

doses aplicadas, sendo que as duas doses menores apresentaram menores teores de zinco nas raízes. A dose maior apresentou maior teor de zinco (Quadro 7). O comportamento das raízes em relação ao teor de zinco foi semelhante ao da parte aérea.

Quadro 7. Teor médio de zinco nas raízes do milho em função das doses de três zincitas e sulfato de zinco aplicados

Dose aplicada <sup>(2)</sup>	Adubos aplicados			
	Zn <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub> O <sup>(1)</sup>	Zn <sub>0,66</sub> Fe <sub>0,34</sub> O <sup>(1)</sup>	Zn <sub>0,46</sub> Fe <sub>0,54</sub> O <sup>(1)</sup>	ZnSO <sub>4</sub> <sup>(1)</sup>
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----			
(0) 0 mg kg <sup>-1</sup>	12,45 bA	12,45 bA	14,45 bA	12,45 cA
(20) 10 mg kg <sup>-1</sup>	18,19 bA	15,82 bA	16,44 bA	24,09 cA
(120) 60 mg kg <sup>-1</sup>	21,04 aB	26,59 aB	29,86 aB	122,64 bA
(240) 120 mg kg <sup>-1</sup>	27,27 aB	28,39 aB	30,46 aB	227,77 aA

<sup>(1)</sup> médias seguidas da mesma letra minúscula na vertical e seguidas da mesma letra maiúscula na horizontal não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

<sup>(2)</sup> os valores entre parênteses se referem às doses de Zn para as três zincitas aplicadas. Os valores fora dos parênteses se referem às doses de Zn aplicadas para o sulfato de zinco.

### 3.4. Quantidades de Zn, Fe, Cu, Mn, Ca e Mg acumulada na parte aérea

As quantidades de ferro, cobre, cálcio e magnésio acumulada na parte aérea do milho diferenciaram significativamente pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ) em relação às doses aplicadas. As quantidades de ferro e cobre acumulada na parte aérea foram menores em relação à testemunha, pois o aumento do teor de zinco no solo aumentou o efeito antagônico do zinco sobre os outros elementos (OLSEN, 1972; GRAHAM *et al.*, 1987; GRAHAM, 1981 e RINKIS, 1972, citado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2000). No entanto, cálcio e magnésio apresentaram maior quantidade acumulada na parte aérea do milho quando aplicadas as zincitas e sulfato de zinco. No caso desses dois elementos, apesar de serem absorvidos na forma de cátions pelas plantas, os teores de cálcio e magnésio no solo são muito superiores em relação ao zinco (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2000). A quantidade de manganês acumulada na parte aérea do milho não foi significativamente ( $\alpha=0,05$ ) alterada com aplicação das zincitas e sulfato de zinco (Quadro 8).

Quadro 8. Quantidade média de ferro, cobre, manganês, cálcio e magnésio acumulada na parte aérea do milho por vaso em função das doses de zircita e sulfato de zinco aplicados

Dose aplicada	Ferro <sup>(1)</sup>	Cobre <sup>(1)</sup>	Manganês <sup>(1)</sup>	Cálcio <sup>(1)</sup>	Magnésio <sup>(1)</sup>
	-----mg vaso <sup>-1</sup> -----				
0 mg kg <sup>-1</sup>	5,49 a	0,27 a	1,64 a	131,29 b	117,78 b
20 mg kg <sup>-1</sup>	3,45 b	0,18 b	1,45 a	136,57 a	132,16 a
120 mg kg <sup>-1</sup>	2,95 b	0,17 b	1,46 a	146,35 a	137,15 a
240 mg kg <sup>-1</sup>	2,75 b	0,15 b	1,56 a	142,76 a	141,53 a

<sup>(1)</sup> médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

Através da análise de variância para quantidade de zinco acumulada na parte aérea do milho, a interação entre tratamentos e doses foi significativa ( $\alpha=0,05$ ) pelo teste F. A quantidade de zinco acumulada na parte aérea do milho variou em função da fonte de zinco utilizada (Quadro 9). A quantidade de zinco acumulada na parte aérea foi maior nos três tratamentos que receberam zircita em relação à testemunha, contudo não houve diferença entre as doses de zircita. Quando foi aplicado sulfato de zinco, a quantidade de zinco acumulada na parte aérea diferenciou significativamente pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ) em relação às doses aplicadas, sendo que a testemunha apresentou menor quantidade de zinco acumulada. A dose maior de zinco foi registrada maior acúmulo de zinco na parte aérea (Quadro 9). Maior quantidade de zinco acumulada na parte aérea, como no caso da aplicação do sulfato de zinco, maior a solubilidade, maiores teores em solução e, conseqüentemente, maior absorção pelas plantas (MALAVOLTA, 2002).

Quadro 9. Quantidade média de zinco acumulada na parte aérea do milho por vaso em função das doses de três óxidos e sulfato de zinco aplicados

Dose aplicada <sup>(2)</sup>	Adubos aplicados			
	Zn <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub> O <sup>(1)</sup>	Zn <sub>0,66</sub> Fe <sub>0,34</sub> O <sup>(1)</sup>	Zn <sub>0,46</sub> Fe <sub>0,54</sub> O <sup>(1)</sup>	ZnSO <sub>4</sub> <sup>(1)</sup>
	-----mg vaso <sup>-1</sup> -----			
(0) 0 mg kg <sup>-1</sup>	0,29 bA	0,29 bA	0,29 bA	0,29 dA
(20) 10 mg kg <sup>-1</sup>	0,40 aB	0,49 aB	0,43 aB	0,45 cA
(120) 60 mg kg <sup>-1</sup>	0,39 aB	0,44 aB	0,46 aB	1,07 bA
(240) 120 mg kg <sup>-1</sup>	0,38 aB	0,44 aB	0,48 aB	1,58 aA

<sup>(1)</sup> médias seguidas da mesma letra minúscula na vertical e seguidas da mesma letra maiúscula na horizontal não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ).

<sup>(2)</sup> os valores entre parênteses se referem às doses de Zn para as três zincitas aplicadas. Os valores fora dos parênteses se referem às doses de Zn aplicadas para o sulfato de zinco.

### 3.5. Extratores de Zn do solo

Com a adição das zincitas e sulfato de zinco, observou-se aumento no teor de zinco no solo extraído com Mehlich-1 com ajustes dos dados ao modelo quadrático. Para a mesma dose de zinco aplicada, a ordem crescente de zinco extraído do solo foi: ZnSO<sub>4</sub> < Zn<sub>0,46</sub>Fe<sub>0,54</sub>O < Zn<sub>0,66</sub>Fe<sub>0,34</sub>O < Zn<sub>1</sub>Fe<sub>0</sub>O (Figura 2). Os teores de Zn no solo que receberam as zincitas foram superiores em relação ao sulfato quando comparado na mesma dose, que pode ocorrer devido ao sulfato de zinco ser altamente solúvel, pois o zinco é considerado o micronutriente metálico com maior potencial de lixiviação (DOWDY e VOLK, 1986, citado por CUNHA *et al.*, 1996) e, em altas concentrações desse elemento na solução do solo favorece mais a sua movimentação. No caso das zincitas, encontrou-se elevados teores de zinco extraído em relação ao teor de zinco do solo quando aplicado sulfato de zinco. Isso se deve à característica ácida da solução extratora, que dissolve os óxidos de zinco e libera parte do zinco que não está disponível às plantas de milho. Estudos semelhantes foram obtidos em aplicações de diversas fontes de fósforo no solo. Por exemplo, os extratores ácidos não se correlacionaram com os teores de fósforo nas plantas para as fontes de baixa solubilidade aplicadas, como no caso dos fosfatos naturais (HOLANDA, 1995; NAKAYAMA, 1998).

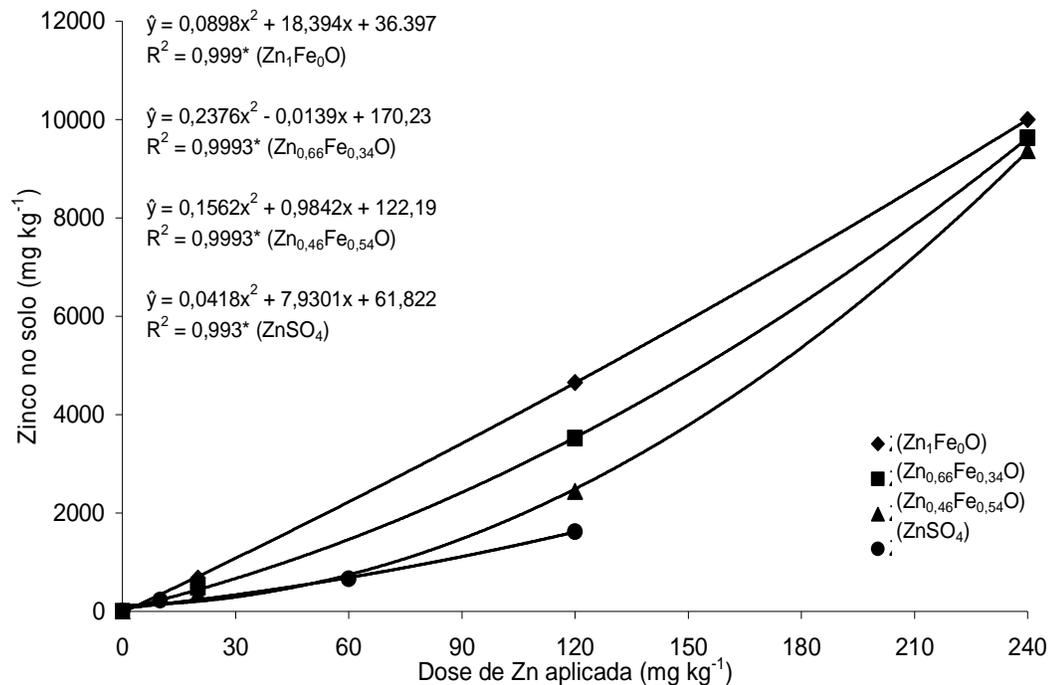


Figura 2. Teor médio de zinco ( $mg\ kg^{-1}$ ) extraído do solo com Mehlich-1 em função das doses de zincitas e sulfato de zinco aplicado no solo ( $mg\ kg^{-1}$ ), (\*) significativo ( $\alpha=0,05$ ).

A adição das zincitas e sulfato de zinco teve resposta quadrática crescente no teor de zinco no solo extraído com  $CaCl_2\ 0,01\ mol\ L^{-1}$  (Figura 3). Ao contrário do extrator Mehlich-1, os teores de Zn no solo que receberam as zincitas foram inferiores em relação ao sulfato quando comparado na mesma dose. Nesse caso, o extrator salino não fez com que as zincitas fossem parcialmente dissolvidas liberando zinco. No tratamento com sulfato de zinco, por ser altamente solúvel, o teor de zinco extraído com  $CaCl_2\ 0,01\ mol\ L^{-1}$  foi praticamente igual à extração com Mehlich-1 (Figuras 2 e 3).

Os extratores ácidos não são sensíveis quando se utilizam fontes de nutrientes com baixa solubilidade, como no caso dos óxidos de zinco e outras fontes como fosfatos naturais de baixa solubilidade, que, apesar de estarem no solo, a reação é lenta. Porém, quando se faz a extração com extratores ácidos, os prótons solubilizam os compostos e liberam nutrientes para a solução.

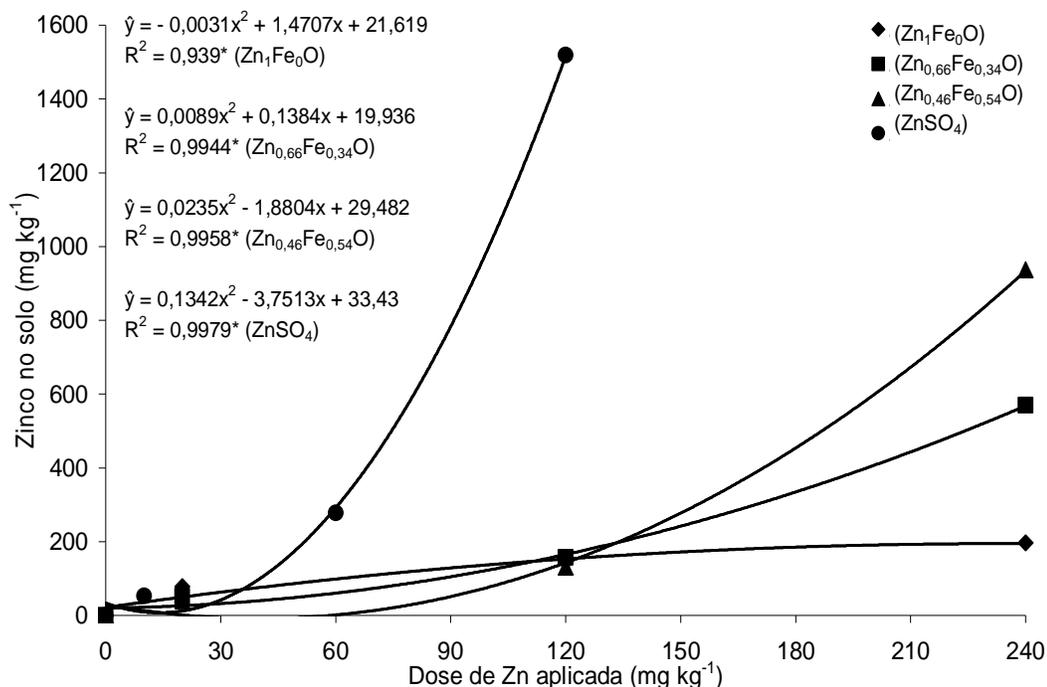


Figura 3. Teor médio de zinco ( $mg\ kg^{-1}$ ) extraído do solo com  $CaCl_2\ 0,01\ mol\ L^{-1}$  em função das doses de três zincitas e sulfato de zinco aplicado no solo ( $mg\ kg^{-1}$ ), (\*) significativo ( $\alpha=0,05$ ).

A análise da correlação de Pearson foi significativa ( $\alpha=0,05$ ) somente para o extrator  $CaCl_2\ 0,01\ mol\ L^{-1}$  com as três variáveis das plantas analisadas. O extrator Mehlich-1 não teve correlação significativa ( $\alpha=0,05$ ) para as três variáveis analisadas (Quadro 10).

O extrator  $CaCl_2\ 0,01\ mol\ L^{-1}$  foi eficiente e o Mehlich-1 ineficiente para avaliar o zinco disponível para o milho, avaliado pela correlação entre o teor de zinco no solo com o teor de zinco na parte aérea, raízes e quantidade de zinco acumulada na parte aérea, portanto este tem melhor eficiência na extração de zinco quando o solo recebe fonte de zinco de baixa solubilidade. Melo *et al.* (2006) trabalharam com solo contaminado por metais pesados e concluíram que o extrator  $CaCl_2\ 0,01\ mol\ L^{-1}$  pode ser usado na predição de zinco em solo contaminado por esse elemento.

Quadro 10. Coeficientes da correlação de Pearson (r) e valor p-crítico do teor de zinco dos extratores correlacionado com o teor de zinco na parte aérea, raízes e quantidade de zinco acumulada na parte aérea

Extratores		Variáveis do milho		
		Parte aérea	Raízes	Acumulada
<b>Mehlich-1</b>	r	-0,16473	-0,05642	-0,06789
	p-crítico	0,1933	0,6579	0,5940
<b>CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup></b>	r	0,67089	0,76843	0,72103
	p-crítico	<0,0001	<0,0001	<0,0001

#### 4. CONCLUSÕES

A fertilização com zincita e  $\text{ZnSO}_4$  proporcionou aumento significativo de matéria seca da parte aérea do milho, não havendo diferença entre as três zincitas e sulfato de zinco nas 3 doses aplicadas para a produção de matéria seca da parte aérea.

O teor de zinco na parte aérea e raízes aumentou com as doses de sulfato de zinco.

O Mehlich-1 extraiu maior teor de zinco do solo quando foram aplicados os óxidos de zinco, já o  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  extraiu maior teor de zinco quando aplicado o sulfato de zinco.

Somente o extrator  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  correlacionou-se com os teores de zinco da parte aérea, raízes e quantidade de zinco acumulada na parte aérea.

O extrator Mehlich-1 não foi eficiente na predição de zinco disponível às plantas quando aplicadas fontes de zinco de baixa solubilidade, como no caso de óxidos (zincita).

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCARDE, J.C.; VALE, F. Solubilidade de micronutrientes contidos em formulações de fertilizantes, em extratores químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 363-372, 2003.

BANZATTO, D.A.; KRONKA, S.N. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal: FUNEP, 1989. 247 p.

BARBOSA FILHO, M.P.; FAGERIA, N.K.; CARVALHO, J.R.P. Fontes de zinco e modos de aplicação sobre a produção de arroz em solos de cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 17, p. 1713-1719, 1982.

CUNHA, R.C.A.; CAMARGO, O.A.; KINJI, T. Eluição de duas fontes de zinco aplicadas em horizonte superficial de um podzólico e de um latossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, p. 371-378, 1996.

DECARO, S.T.; VITTI, G.C.; FORNASIERI FILHO, D.; MELO, W.J. Efeito de doses e fontes de zinco na cultura do milho. **Revista da Agricultura**, v. 58, p. 25-36, 1983.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de análises química de solos, plantas e fertilizantes**. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1999. 370 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997. 212 p.

FERREIRA, D.F. **Análises estatísticas por meio do Sisvar para Windows versão 4.0**. In: 45a Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria. São Carlos: UFSCar, 2000. p. 255-258.

GALRÃO, E.Z.; MESQUITA FILHO, M.V. Efeito de fontes de zinco na produção de matéria seca do milho em um solo sob cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 5, p. 167-170, 1981.

HOLANDA, J.S.; BRASIL, E.C.; SALVIANO, A.A.C.; CARVALHO, M.C.S.; RODRIGUES, M.R.L.; MALAVOLTA, E. Eficiência de extratores de fósforo para um solo adubado com fosfatos e cultivado com arroz. **Scientia Agrícola**, v. 52, p. 561-568, 1995.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Florida: CRC Press, 2000. 331 p.

KORNDÖRFER, G.H.; EIMORI, I.E.; TELLECHEA, M.C.R. Efeito de técnicas de adição do zinco a fertilizantes granulados na produção de matéria seca do milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 11, p. 329-332, 1987.

LOPES, A. S. **Micronutrientes: filosofias de aplicação e eficiência agrônômica**. São Paulo: ANDA, 1999. 58 p.

MALAVOLTA, E. **Adubos e adubações**. São Paulo: NOBEL, 2002. 200 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, A.S. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: POTAFÓS, 1989. 201 p.

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

NAKAYAMA, L.H.I.; CACERES, N.T.; ALCARDE, J.C.; MALAVOLTA, E. Eficiência relativa de fontes de fósforo de diferentes solubilidades na cultura do arroz. **Scientia Agrícola**, v. 55, p. 183-190, 1998.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: POTAFOS, 1991. 343 p.

SAS. **Procedure guide for personal computers**, 5. ed., Cary: SAS Institute 1999.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in laboratory**. New York: Cambridge, 1991. 137 p.

SHIVAY, Y.S.; KUMAR, D.; PRASAD, R.; AHLAWAT, I.P.S. Relative yield and zinc uptake by rice from zinc sulphate and zinc oxide coatings onto urea. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 80, p. 181-188, 2008.

WHITING, S.N.; LEAKE, J.R.; McGRATH, S.P.; BAKER, A.J.M. Zinc accumulation by *Thlaspi caerulescens* from soils with different Zn availability: a pot study. **Plant and Soil**, v. 236, P. 11-18, 2001.

## 6. CONCLUSÕES FINAIS

O resíduo de galvanoplastia, simoncolleita, pode ser aplicada no solo como fonte de zinco para o girassol. O teor de zinco no solo e na planta é maior quando aplicada a simoncolleita lavada, chegando à teores tóxicos em ambas.

Através do método de extração mecânica à vácuo, as soluções extratoras Mehlich-1 e  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , se correlacionaram com o teor de zinco no girassol cultivado em solo que receberam simoncolleita.

A aplicação de zincita no solo aumentou a produção de matéria seca no milho. No entanto, o teor de zinco no milho foi maior quando usado a fonte sulfato de zinco, devido a maior solubilidade em relação à zincita substituída por ferro. O extrator  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  foi eficiente na correlação de zinco extraído do solo com o teor milho para as duas fontes. O extrator Mehlich-1 não foi eficiente, pois, a acidez da solução extratora superestimou o teor de zinco disponível no solo, pois solubilizou a zincita.

Conderando as três fontes de zinco: simoncolleita, zincita e sulfato de zinco, em doses equivalentes de zinco aplicada no solo, o teor de zinco na planta será maior quando aplicado: sulfato de zinco > simoncolleita > zincita. Essa ordem está diretamente relacionada com a solubilidade das três fontes.