



**Universidade de Brasília**

Campus Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais

Vinícius Pereira Simões

**EFEITO DO USO DE AGROMINERAIS  
SILICÁTICOS NO COMPORTAMENTO DO  
CÁDMIO EM SOLOS CONTAMINADOS E EM  
PLANTAS CULTIVADAS**

Orientador: Éder de Souza Martins

Brasília-DF

2019

Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais

Vinícius Pereira Simões

**Dissertação de Mestrado**

**Efeito do uso de agrominerais silicáticos no  
comportamento do cádmio em solos contaminados e  
em plantas cultivadas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

**Área de concentração:** Estrutura, Dinâmica e Conservação Ambiental.

**Linha de pesquisa:** Manejo e Conservação de Recursos Naturais.

**Orientador:** Éder de Souza Martins

Brasília-DF

2019

## Ficha Catalográfica

Mc Simões, Vinícius Pereira

Efeito do uso de agrominerais silicáticos no comportamento do cádmio em solos contaminados e em plantas cultivadas / Vinícius Pereira Simões; orientador - Éder de Souza Martins. - Brasília, 2018.

74 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciências Ambientais)  
- Universidade de Brasília, 2019.

1. Contaminação do solo. 2. Metais pesados. 3. Remediação do solo. 4. Rochagem. I. Martins, Éder de Souza, orient. II. Título.

**EFEITO DO USO DE AGROMINERAIS SILICÁTICOS NO  
COMPORTAMENTO DO CÁDMIO EM SOLOS CONTAMINADOS  
E EM PLANTAS CULTIVADAS**

Vinícius Pereira Simões

Banca examinadora

Dr. Éder de Souza Martins (Embrapa Cerrados/PPGCA) – Orientador

Dr. Luiz Fabrício Zara (UnB/PPGCA) – Examinador interno

Dr. Giuliano Marchi (Embrapa Cerrados) – Examinador externo

## **Dedicatória**

*À minha família...*

## **Agradecimentos**

À minha família, pelo apoio absoluto, por me impulsionarem e me manterem determinado a alcançar meus objetivos.

Aos meus pais José Roberto Simões e Celina Pereira, que sempre me fortaleceram em qualquer caminhada.

Ao meu orientador e professor Éder de Souza Martins, por investir em mim sua confiança, tempo e dedicação durante o meu curso de mestrado.

Aos pesquisadores Giuliano Marchi e José Carlos Sousa Silva da Embrapa Cerrados, pelo apoio nas metodologias das atividades.

À Embrapa Cerrados, pela disponibilização de seus espaços utilizados no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Aos coordenadores Neri Marcante, Marcos Rodrigues e Juliana Sato da Solag Holdings, pelo apoio e pelas ricas trocas de conhecimento.

Às empresas Advanced Potash Technologies e Solag Holdings, pela concessão da bolsa de estudos, custeio de materiais e equipamentos e financiamento de viagens e análises durante o período dedicado a esta pesquisa.

À pesquisadora e amiga Mariana Gabos, por todo o apoio e por não permitir que eu descreditasse nos momentos difíceis.

Aos meus amigos Amanda Gonçalves, Douglas Mendes, Luise Krahl, Otacílio Antônio, Thalita Luzia e Wenderson Feitosa, pelo companheirismo, pela força, por estarem sempre dispostos a ajudar nas atividades desta pesquisa e também pelos momentos de descontração.

Aos coordenadores Ludgero Vieira e Antonio Felipe Couto Júnior e demais professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da UnB, pelo acolhimento, pelo rico aprendizado, por todas as vivências e ensinamentos durante essa trajetória e pelos conselhos que levarei para minha formação profissional e como indivíduo.

## Resumo

Com o crescimento das atividades antrópicas há incremento na produção de resíduos, trazendo conseqüentemente, a contaminação de solo e corpos aquáticos. Dentre os contaminantes pode-se destacar o cádmio por acumular-se em plantas, animais e seres humanos. A presença de cádmio no solo restringe sua utilização para fins agrícolas pois a fitodisponibilidade desse metal potencialmente tóxico promove sua absorção pelas plantas e, conseqüentemente, sua entrada na cadeia alimentar. Por isso, torna-se imprescindível o desenvolvimento de produtos que visem a estabilização e imobilização deste metal nos solos contaminados. Para tanto, este trabalho divide-se em duas etapas, onde, a primeira: desenvolvida em experimento de incubação em laboratório, objetivou avaliar o potencial de agrominerais silicáticos em adsorver cádmio e posteriormente o comportamento da dessorção e; na segunda etapa: conduzindo experimento em casa de vegetação, afim de avaliar o efeito da aplicação de agrominerais silicáticos na diminuição da disponibilidade de cádmio para as plantas cultivadas em solos contaminados com este elemento. Assim, observou-se: alta capacidade de adsorção de cádmio em agrominerais silicáticos e esse potencial é expressivamente aumentado no material submetido ao processo hidrotermal; elevada dessorção do cádmio previamente adsorvido ao solo e a montmorilonita, enquanto essa se reduz significativamente com a adição tanto do sienito quanto aos seus derivados com a tecnologia hidrotermal, cujo apresentaram atividades de correção de pH, influência de CTC e fertilização potássica extraível para as plantas, ainda, apresentaram-se mais expressivos na remediação de solos contaminados com cádmio e; o pH foi o principal fator do solo relacionado a disponibilidade de cádmio para as plantas cultivadas.

**Palavras-chave:** contaminação do solo; metais pesados; remediação do solo; rochagem

## **Abstract**

With the increased anthropic activities, there is an increase in waste production, bringing consequently, the pollution of soil and water bodies. Among the contaminants can be highlighted cadmium by accumulating in plants, animals and humans. The presence of cadmium in soil restricts its use for agricultural purposes because the phytoavailability of this heavy metal promotes its absorption by the plants and, consequently, their entry into the food chain. Therefore, it is essential to develop products for the stabilization and immobilization of this heavy metal in contaminated soils. Therefore, this work is divided into two stages: a laboratory incubation experiment, aimed to evaluate the potential of silicate agrominerals to adsorb cadmium and later their behavior in desorption; and a greenhouse experiment to evaluate the effect of application of silicate agrominerals in reducing the availability of cadmium to the plants growth in soils contaminated with this element. Thus, it was observed high adsorption capacity of cadmium in silicate agrominerals and this potential is significantly increased in the material submitted to the hydrothermal process. High desorption of cadmium previously adsorbed in soil and montmorillonite, while this is significantly reduced with the addition of both syenite and its derivatives with hydrothermal technology, which showed pH correction, CEC influence and extractable potassium fertilization for the plants. The pH was the main soil factor related to the availability of cadmium for cultivated plants. These materials were still more expressive in the remediation of soils contaminated with cadmium.

**Keywords:** soil pollution; heavy metals; soil remediation; rock powder



# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	9
1.1 Contaminação do solo .....	9
1.1.1 Metais potencialmente tóxicos no solo .....	10
1.1.2 Interação do cádmio no solo.....	11
1.2 Remediação do solo .....	12
1.3 Uso de agrominerais silicáticos na remediação do solo .....	14
1.3.1 Sienito .....	17
1.3.2 Sienito submetido a tratamento hidrotermal (Hydropotash) .....	18
1.3.3 Montmorilonita.....	19
1.3.4 Bentonita .....	20
1.4 Referências bibliográficas .....	21
<b>CAPÍTULO 2 – ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE CÁDMIO EM AGROMINERAIS SILICÁTICOS</b> .....	31
2.1 Introdução .....	31
2.2 Objetivo.....	32
2.3 Material e Métodos.....	32
2.3.1 Experimento de adsorção .....	34
2.3.2 Experimento de dessorção.....	35
2.4 Resultados e discussão .....	36
2.4.1 Adsorção de cádmio .....	37
2.4.2 Dessorção de cádmio.....	39
2.5 Conclusões .....	41
2.6 Referências bibliográficas.....	41
<b>CAPÍTULO 3 – EFEITO DA APLICAÇÃO DE AGROMINERAIS SILICÁTICOS NA DISPONIBILIDADE DE CÁDMIO PARA PLANTAS EM SOLOS CONTAMINADOS</b> 46	
3.1 Introdução .....	46
3.2 Objetivo.....	48
3.3 Material e Métodos.....	48
3.3.1 Teste de incubação .....	48
3.3.2 Experimento de casa de vegetação.....	49
3.3.3 Delineamento experimental.....	49
3.3.4 Adubação, semeadura e condução do experimento .....	50
3.3.5 Avaliações .....	51
3.3.5.1 Análise de tecido vegetal.....	51

3.3.5.2 Análise de solo .....	52
3.3.6 Análise estatística.....	52
3.4 Resultados e discussão .....	52
3.4.1 Teste de incubação.....	54
3.4.2 Desenvolvimento das plantas e sintomas de fitotoxicidade de cádmio .....	56
3.4.3 Análise de tecido vegetal.....	60
3.4.4 Análise de solo .....	65
3.5 Conclusões .....	67
3.6 Referências bibliográficas .....	68

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Distribuição de íons de Cd e Pb na estrutura da zeólita. Fonte: WOODFORD (2015). .....	16
<b>Figura 2.</b> Estrutura de duas lamelas da montmorilonita. Fonte: SILVA & FERREIRA (2008).20	
<b>Figura 3.</b> Curva de adsorção de Cd em diferentes minerais. A) Solo; B) Montmorilonita; C) Sienito de Triunfo; D) Hydropotash-1; E) Hydropotash-2. Pontos são dados mensurados e linhas representam o ajuste do modelo. $K_L$ : constante de afinidade do modelo de ajuste de isoterma linearizada de Langmuir; $q_{max}$ : máxima adsorção de Cd estimada pelo ajuste linearizado da isoterma de Langmuir. C: concentração da solução em equilíbrio ( $mg L^{-1}$ ); q: quantidade de Cd adsorvido ( $mg kg^{-1}$ ). .....	38
<b>Figura 4.</b> Proporção de Cd desorvido em solo e distintos materiais (porcentagem relativa à quantidade adsorvida). .....	40
<b>Figura 5.</b> Desenho do experimento de Cd implantado em casa de vegetação.....	50
<b>Figura 6.</b> Incubação de solo arenoso e argiloso sob aplicação de diferentes materiais sortivos. A) Solo arenoso sob aplicação de Hydropotash; B) Solo arenoso sob aplicação de sienito; C) Solo arenoso sob aplicação de calcário; D) Solo argiloso sob aplicação de Hydropotash; E) Solo argiloso sob aplicação de sienito; F) Solo argiloso sob aplicação de calcário. ....	55
<b>Figura 7.</b> Curva de pH aos 21 de incubação de solo arenoso e argiloso sob aplicação de diferentes materiais sortivos. A) Escala 0,1-1,0 do solo arenoso; B) Escala 1,0-9,0 do solo arenoso; C) Escala 0,1-1,0 do solo argiloso; D) Escala 1,0-9,0 do solo argiloso.....	56
<b>Figura 8.</b> Desenvolvimento de plantas de milho conduzidas em solo arenoso contaminado com Cd e sob aplicação de agrominerais silicáticos. A) Controle; B) Calcário; C) HYP-1; D) HYP-2; E) Calcário + KCl; F) Calcário + ST; G) Calcário + BE + KCl; H) BE + KCl.....	57
<b>Figura 9.</b> Desenvolvimento de plantas de milho conduzidas em solo argiloso contaminado com Cd e sob aplicação de agrominerais silicáticos. A) Controle; B) Calcário; C) HYP-1; D) HYP-2; E) Calcário + KCl; F) Calcário + ST; G) Calcário + BE + KCl; H) BE + KCl.....	58
<b>Figura 10.</b> Sintomas de toxicidade de Cd em plantas de milho cultivadas em solos contaminados.....	59
<b>Figura 11.</b> Produção de massa seca da parte aérea das plantas de milho. A) Solo arenoso; B) Solo argiloso. Letras diferentes indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD, a 5% de probabilidade e; barras de erro representam erro padrão. ....	61
<b>Figura 12.</b> Exportação de K de plantas de milho. A) Solo arenoso; B) Solo argiloso. Letras diferentes indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD, a 5% de probabilidade e; barras de erro representam erro padrão. ....	62
<b>Figura 13.</b> Teor e exportação de Cd de plantas de milho. A) Teor de Cd nas plantas cultivadas em solo arenoso; B) Teor de Cd nas plantas cultivadas em solo argiloso; C) Exportação de Cd de plantas cultivadas em solo arenoso; D) Exportação de Cd de plantas cultivadas em solo argiloso. Letras diferentes indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD, a 5% de probabilidade e; barras de erro representam erro padrão. ....	63
<b>Figura 14.</b> Teor de K trocável (Mehlich-1). A) Solo arenoso; B) Solo argiloso. Letras diferentes indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD, a 5% de probabilidade e; barras de erro representam erro padrão.....	66
<b>Figura 15.</b> Teor de Cd disponível (Mehlich-1). A) Solo arenoso; B) Solo argiloso. Letras diferentes indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD, a 5% de probabilidade e; barras de erro representam erro padrão. ....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Valores orientadores para o cádmio em solos e águas subterrâneas. ....	11
<b>Tabela 2:</b> Capacidade de adsorção de MPTs em agrominerais silicáticos. ....	15
<b>Tabela 3:</b> Caracterização físico-química do solo (tratamento controle).....	33
<b>Tabela 4:</b> Caracterização do sienito de Triunfo, de seus derivados submetidos a processo hidrotermal (Hydropotash's) e da montmorilonita. ....	36
<b>Tabela 5:</b> Capacidade de adsorção de Cd ( $q_{max}$ , estimada pela isoterma de Langmuir) em solo e diferentes materiais sortivos.....	37
<b>Tabela 6:</b> Dessorção do Cd adsorvido.....	39
<b>Tabela 7:</b> Caracterização físico-química dos Latossolos arenoso e argiloso.....	53
<b>Tabela 8:</b> Caracterização do sienito de Triunfo, de seus derivados submetidos a processo hidrotermal (Hydropotash's) e da bentonita.....	53
<b>Tabela 9:</b> Produção de MS, exportação de N, P, K e Cd e teor de Cd de plantas de milho cultivadas em solo arenoso e argiloso contaminados com Cd e sob aplicação de agrominerais silicáticos.....	60
<b>Tabela 10:</b> Resultados de pH, teores de P, K, Ca, Mg, Al, Cd disponível e Cd total em solo arenoso e argiloso contaminados com Cd, após cultivo de milho e sob aplicação de agrominerais silicáticos. ....	65

# CAPÍTULO 1 – REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta a evolução geral de estudos sobre contaminação do solo, remediação do solo, e, em última etapa, a proposta da utilização de agrominerais silicáticos para a remediação de solos contaminados com cádmio.

## 1.1 Contaminação do solo

O solo é considerado o componente funcional básico da biosfera pois atua como meio natural que controla o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e meio biótico (KABATA-PENDIAS, 2001). Dentre suas principais funções pode-se destacar a reciclagem e armazenamento de nutrientes e compostos orgânicos, o controle do fluxo de água e a ação protetora da qualidade da água subterrânea (AZEVEDO et al., 2007). Contudo, apesar da manutenção das funções ecológicas e agrícolas do solo ser responsabilidade dos seres humanos (KABATA-PENDIAS, 2001), o solo é o principal local de deposição de resíduos e elementos, o que afeta indiretamente a qualidade do ar e da água e, conseqüentemente, vegetação, animais e seres humanos pois são dependentes desses recursos naturais (TANJI & VALOPPI, 1989; KIRPICHCHIKOVA et al., 2006).

O crescimento da população mundial e o aumento das atividades antrópicas, como mineração, industrialização, urbanização, aplicações químicas agrícolas e deposição inadequada de resíduos aos solos, traz como consequência a contaminação de solos e corpos aquáticos, alterando a qualidade e estabilidade do ambiente natural (GUILHERME et al., 2014; ZHANG et al., 2017).

Segundo KNOX et al. (1999), o solo é considerado contaminado quando seu estado químico se desvia de sua composição natural, ocorrendo quando um elemento químico ou substância está presente em concentrações maiores que as naturais como resultado das atividades antrópicas e tem efeito prejudicial sobre o meio ambiente e seus componentes. Na legislação brasileira, os solos são considerados contaminados quando apresentarem concentrações de determinado elemento químico acima do valor pré-estabelecido e regulamentado pela resolução CONAMA nº 420/2009, alterada pela Resolução 460/2013, as quais dispõem sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo no tocante a substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas (CONAMA, 2009).

Os estudos sobre os contaminantes do solo são relativamente recentes e, na literatura, ainda existem poucas informações sobre o comportamento desses elementos poluentes nos solos. No entanto, sabe-se que a quantidade de contaminantes no solo é maior do que em outros componentes da biosfera, principalmente pelos metais potencialmente tóxicos (MPTs) (KABATA-PENDIAS, 2001). A contaminação do solo por MPTs é praticamente permanente, pois, os solos na sua maioria possuem alta capacidade de retenção desses elementos (MARCHI et al., 2015).

#### 1.1.1 Metais potencialmente tóxicos no solo

A expressão “metais potencialmente tóxicos” é frequentemente usada pela literatura para designar o grupo de elementos metais e metalóides associados com contaminações, toxicidades e ecotoxicidade, podendo-se utilizar como sinônimos: “metais pesados”, “metais traço”, “elementos traço”, “elementos potencialmente tóxicos”, entre outros (SAEZ DUARTE & PASQUAL, 2000; DUFFUS, 2002).

Os MPTs presentes naturalmente no ambiente são provenientes de várias fontes naturais e são biogeoquimicamente ciclados desde a formação do planeta. Contudo, estudos atuais têm ressaltado processos de acumulação desses elementos de origem antrópica no meio ambiente (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2001; GUILHERME et al., 2014). Muitas dessas entradas decorrem do descarte de resíduos, queima de combustíveis fósseis, uso de agroquímicos ou mesmo deposição de resíduos urbanos e industriais (FATOKI, 2003). O acréscimo de MPTs nos diversos ecossistemas terrestres tem gerado preocupação com a disseminação desses elementos, em concentrações que podem comprometer a qualidade dos ecossistemas.

A contaminação do solo com MPTs é cada vez mais frequente e tem preocupado a comunidade científica pelo impacto negativo desses elementos no ecossistema. A presença de MPTs em concentrações elevadas restringe a utilização do solo para fins agrícolas pois a alta fitodisponibilidade desses elementos pode promover a absorção desses MPTs pelas plantas e conseqüentemente a entrada na cadeia alimentar. O consumo de produtos agrícolas com altos teores de MPTs pode ocasionar a toxidade crônica por acúmulo em órgãos como fígado e rins causando diversas patologias (SANTOS & RODELLA, 2007), visto que, o consumo de vegetais contaminados pode contribuir com até 70% da ingestão diária de MPTs pelos seres humanos (GUERRA, 2011).

A contaminação do solo por MPTs pode causar alterações de propriedades bioquímicas necessárias para o funcionamento do ecossistema (KANDELER et al., 1996). Os elementos

considerados potencialmente contaminantes de solo são Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Ni, V, Ag, Cd, Cr, Hg e Pb (KABATA-PENDIAS, 2001). Dentre esses, de acordo com MATTIAZZO-PREZOTTO (1994), o Cu, Zn, Fe, Mn e Ni, são micronutrientes enquadrados na lista dos MPTs, mas sua disponibilidade no solo e a concentração nas plantas é o que limita sua toxidez nas culturas agrícolas. Já o Cd, Cr, Hg, Pb, entre outros, são elementos prejudiciais às plantas, considerados não essenciais ou tóxicos. Dentre esses, ZHANG et al. (2017) mostraram que o Cd apresenta o maior índice de geoacumulação, representando alto risco ecológico. Assim, é um dos MPTs de maior atenção na comunidade científica pois é um elemento potencialmente tóxico, que pode acumular-se em plantas, animais e seres humanos (FERREIRA et al., 2001; GUERRA, 2011). Valores orientados para o Cd são regulamentados pela CONAMA (2009) e estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1:** Valores orientadores para o cádmio em solos e águas subterrâneas.

Metal potencialmente tóxico	Solo (mg kg <sup>-1</sup> peso seco)					Água subterrânea (µg L <sup>-1</sup> )
	VRQ	VP	VI			VI
			Agrícola	Residencial	Industrial	
Cádmio	<0,15	1,3	3	8	20	5

VRQ: Valor de referência de qualidade; VP: Valor de prevenção e; VI: Valor de intervenção.  
Fonte: CONAMA (2009).

### 1.1.2 Interação do cádmio no solo

A contaminação dos solos por Cd se dá, principalmente, por atividades de aplicação de fertilizantes e pesticidas, mineração, industrialização, refinamento e deposição de resíduos urbanos (SAEZ DUARTE & PASQUAL, 2000).

AZEEZ et al. (2010) mostraram que a capacidade dos solos em adsorver/dessorver Cd varia de acordo com suas características, relacionando-se, principalmente ao pH (CHRISTENSEN, 1987; QU et al., 2016) e teor de matéria orgânica do solo (GRAY et al., 1999). Outros estudos abordam também a influência da capacidade de troca catiônica (CTC), superfície específica, composição mineralógica e textura do solo (ARAÚJO et al., 2002; ALLEONI et al., 2005; COLZATO, 2016).

Solos mais degradados por atividades antrópicas possuem maior capacidade de adsorver Cd (AZEEZ et al., 2010). MOSAI et al. (2017), em estudos de adsorção de Cd, Cu e Cr em solo agrícola impactado por atividades de mineração, observaram que: o solo exibiu alta capacidade

de adsorção para os elementos em todas as concentrações iniciais; a adsorção de Cd aumentou com o pH em ambos os sistemas, enquanto que o Cu diminuiu e; a adsorção de Cd foi mais afetada por íons concorrentes (Fe, Ca, Co, Mg, K, Ni e Zn) enquanto Cu e Cr não foram significativamente afetados ( $p > 0,05$ ).

No Brasil, DIAS et al. (2001), estudando a adsorção de Cd em camadas superficiais e subsuperficiais de solos ácidos, concluiu que o Nitossolo Vermelho eutroférico (menor acidez) apresentou maiores valores de adsorção máxima de Cd, enquanto nos horizontes subsuperficiais dos Latossolos (maior acidez) foram encontrados maior disponibilidade deste MPT.

A irrigação é outro fator, além das chuvas e inundações, que contribui para a lixiviação de MPTs para corpos aquáticos subterrâneos (SALMANZADEH et al., 2017).

Trabalho realizado por HOUBEN et al. (2012), para investigar o efeito de adubação corretiva do solo na lixiviação e fitodisponibilidade de Cd, Zn e Pb, demonstrou que a lixiviação e a fitodisponibilidade de Cd e Zn foi reduzida, principalmente devido a redução da acidez do solo. No mesmo sentido, WANG et al. (2015) observaram que a incidência de contaminação por Ni ou Cd nas amostras de grãos de trigo colhidos a partir de solos com carbonatos severamente lixiviados (concentração de carbonato no solo  $< 1\%$ ) foram cerca de três vezes superiores às dos grãos de trigo provenientes de solos contendo carbonatos (concentração de carbonato no solo  $> 1\%$ ). Tais resultados evidenciam que os carbonatos do solo influenciam de forma crítica a transferência de MPTs do solo para as plantas. A espécie de planta, o teor total de MPTs do solo e o valor do pH do solo são os fatores com a maior taxa de contribuição para a absorção de MPTs pelas plantas (GAN et al., 2017). HU et al. (2017) indicaram que, em diferentes culturas, mesmo com diferentes capacidades de absorver MPTs, o Cd foi o MPT mais facilmente absorvido. Por isso, torna-se imprescindível a remediação de solos contaminados com esse elemento, a fim de extrair e/ou estabilizar esse contaminante no ambiente.

## 1.2 Remediação do solo

A remediação de solos pode ocorrer de forma *in situ* (tratamento feito no próprio local da contaminação) ou *ex situ* (realizada fora do local onde ocorreu a contaminação; é um tratamento que requer a escavação e a remoção do solo contaminado para outro local), sendo a primeira preferencialmente adotada por reduzir custos com transporte, além de ocasionar menores impactos ambientais ocorridos pela remediação da área contaminada (TAVARES, 2013; KHALID et al., 2017).



- *PUMP and TREAT* (extração de contaminantes por bombeamento de líquidos e coleta em poços de extração). Refere-se ao processo físico de extração e tratamento das águas subterrâneas contaminadas, por meio da utilização de poços de bombeamento (SPARKS, 2003). Apresenta limitações em função da hidrogeologia do local, além de ser aplicada a compostos que tendem a se manifestarem em altas concentrações no meio aquoso (TAVARES, 2013).

- Extração de vapor do solo (aplicada a compostos orgânicos voláteis, clorados, BTEX). Neste procedimento há a remoção física dos contaminantes por meio de poços perfurados no solo aplicando extração a vácuo. Podendo ser utilizado, por exemplo, carbono ativado, para reter o contaminante evaporado (SPARKS, 2003).

- Dessorção térmica (aquecimento para volatilização de compostos voláteis e semi-voláteis). É empregada a injeção de água ou vapor quente no solo para promover a mobilidade dos contaminantes, transportando-os na fase de vapor para uma fonte de condensação onde podem ser extraídos por bombeamento. Tem sua aplicação limitada pois pode matar microrganismos, animais e vegetais na área contaminada devido à propagação do calor (SPARKS, 2003; TAVARES, 2013).

- Barreiras reativas permanentes (BRPs). Método utilizado para prevenção de contaminação de lençóis, instalando-se barreiras físicas compostas por plumas de retenção seletiva de íons (polímeros). Pode-se também, adicionar minerais de argila às barreiras para melhorar a retenção dos poluentes (XU et al., 1997; TAVARES, 2013)

- Incineração. É uma técnica de destruição térmica de resíduos de alta periculosidade à saúde humana, como PAHs e pesticidas, realizada sob alta temperatura (900 a 1250°C). No entanto, pode ocasionar emissões de substâncias poluentes à atmosfera, água e solo (TAVARES, 2013).

- Eletrocinética (Electrokinetic Soil Processing, ESP). É uma técnica de remediação que consiste em utilizar uma corrente elétrica contínua de baixo nível na área transversal entre os eletrodos colocados no solo à ser tratado. Assim, os contaminantes podem ser transportados, por meio de eletromigração e/ou eletroose, e serem removidos do solo (LIU et al., 2005).

- Solidificação/Estabilização. Método empregado para isolamento de poluentes, mediante imobilização física ou química, por introdução de material que provoque solidificação ou reação que culmine na imobilização do contaminante (SPARKS, 2003; KHALID et al., 2017).

- Biorremediação. Adotada mediante uso de microrganismos capazes de degradar resíduos originários, principalmente, de depósitos de lixo e solos contaminados (PEREIRA & FREITAS, 2012; TAVARES, 2013). Pode-se também adotar estratégias de adição de agentes

estimulantes, como nutrientes, para estimular a ação dos microrganismos do próprio local (BENTO et al, 2003).

- Fitorremediação. Técnica que emprega plantas para extrair, acumular e imobilizar os contaminantes do solo. Esta prática oferece o benefício de poder ser utilizada em amplas áreas a um baixo custo e que, além de melhorar a paisagem e a estética local, trata-se de um processo conservacionista, que valoriza as áreas adjacentes e sem custo energético (GRATÃO et al., 2005; GABOS et al., 2009; ASSIS et al., 2010; HE et al., 2015).

Mesmo com as várias formas de remover contaminantes dos solos, muitas vezes o grau de contaminação é muito elevado ao ponto de a fitorremediação não ter sucesso em razão da dificuldade de estabelecimento da vegetação. Em tais casos é recomendável primeiramente estabilizar o contaminante (GABOS et al., 2011). Nesse sentido, vários estudos têm avaliado o potencial de minerais para a redução da mobilidade de MPTs no solo e sua aplicação para a remediação de áreas contaminadas (SOARES, 2004). Destaca-se aqui o potencial de agrominerais silicáticos para tal função.

### 1.3 Uso de agrominerais silicáticos na remediação do solo

O uso de agrominerais silicáticos é uma prática agrícola de manejo da fertilidade do solo, com a finalidade de fornecer nutrientes para as plantas e cargas negativas transitórias ou permanentes aos solos agrícolas (VAN STRAATEN, 2002). No Brasil, estudos têm mostrado ainda seu potencial promissor como aplicação alternativa de fertilizantes e corretivos (MARTINS et al., 2008; MARTINS, et al., 2010; CICERI et al., 2017a; SOUZA et al., 2017).

A aplicação de agrominerais silicáticos ao solo proporciona aumento da saturação de  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  (LI et al., 2015). Permite ainda a formação de argilominerais secundários com elevada CTC e que apresentam carga negativa permanente, além de proporcionar efeitos residuais em cultivos sucessivos (MARTINS et al., 2008; SANTOS et al., 2016). Corroborando com as assertivas citadas, SOUZA et al. (2017) comprovaram a viabilidade técnica do uso de agrominerais como fonte de K, Ca e Mg, aumento do pH e da CTC do solo, e no desenvolvimento das plantas, como milheto.

Dentre os vários agrominerais utilizados e pesquisados, observa-se que esses materiais são compostos por uma variedade de minerais como biotita, muscovita, quartzo, feldspatos, entre outros, que apresentam teores consideráveis de K, Ca, Mg, Si e outros nutrientes (NASCIMENTO & LAPIDO-LOUREIRO, 2004; MARTINS et al., 2008; RIBEIRO et al., 2010; GUELFIL-SILVA et al., 2014). A finalidade da aplicação do agromineral silicático ao solo está relacionada às

características minerais do agromineral e à sua interação com o meio ambiente em que será aplicado (LEONARDOS et al., 2000). Acerca da adsorção de metais por agrominerais, estudos abordaram montmorilonita (ABOLLINO et al., 2003; ATTA et al., 2015), dolomita (PEHLIVAN et al., 2009; TICA et al., 2011), zeólita (MKUMBO, 2012), sepiolita e bentonita (SUN et al., 2016a, SUN et al., 2016b) (Tabela 2).

**Tabela 2:** Capacidade de adsorção de MPTs em agrominerais silicáticos.

Agromineral silicático	MPT	Máxima adsorção (mg kg <sup>-1</sup> )	Referência
Montmorilonita	Cd	92,5	ABOLLINO et al., 2002; ATTA et al., 2015
	Cr	296	
	Cu	95,7	
	Mn	117	
	Ni	124	
	Pb	92,5	
	Zn	110	
Dolomita	Cd	6	PEHLIVAN et al., 2009; TICA et al., 2011
	Cu	8,26-56,4	
	Pb	21,74-724	
	Zn	450	
Zeólita	Pb	28,33	MKUMBO, 2012
	Zn	42,08	
Sepiolita	Cd	31,7(%)	SUN et al., 2016a; SUN et al., 2016b
Bentonita	Cd	23,3-42,5(%)	
	Pb	49,3(%)	

(%): Valores apresentados em porcentagem adsorvida.

BASTA et al. (2001) e CAO et al. (2009) tiveram sucesso na imobilização química de Cd, Pb, Zn e Cu utilizando agrominerais na Carolina do Norte e Florida (EUA), respectivamente. FREITAS et al. (2017), avaliando a adsorção de Ag e Cu sobre bentonita, obtiveram capacidades de adsorção máxima de 90 mmol kg<sup>-1</sup> e 110 mmol kg<sup>-1</sup> para Ag e Cu, respectivamente. LIANG et al. (2014) verificaram que a precipitação química do Cd e a complexação superficial foram os principais mecanismos de imobilização do elemento em decorrência da aplicação de agrominerais silicáticos. KUMARARAJA et al. (2017) demonstraram que a adição de bentonita ao solo na proporção de 2,5% (v/v) reduziu a mobilidade e a fitodisponibilidade de MPTs.

SAQUETO et al. (2010) evidenciaram a elevada eficiência de remoção de MPTs pela zeólita. Em estudo semelhante, YUAN et al. (1999), analisando a adsorção de MPTs por zeólitas, observaram que, em solução a pH 7 não houve evidência de precipitação de Pb e Cd como hidróxidos ou carbonatos durante o experimento de adsorção. Comparando a superfície com as concentrações em massa de Pb e Cd adsorvidos, os autores mostraram que Pb foi distribuído de maneira uniforme internamente à estrutura das partículas da zeólita, enquanto o Cd foi acumulado nas superfícies das partículas (Fig. 1). Isso pode ser motivado pela energia de hidratação do íon

Cd ( $-430.5 \text{ kcal g}^{-1}$ ) ser maior que a do íon Pb ( $-357.8 \text{ kcal g}^{-1}$ ) (SEMMENS & SEYFARTH, 1978).



**Figura 1.** Distribuição de íons de Cd e Pb na estrutura da zeólita. Fonte: WOODFORD (2015).

Os processos de adsorção podem ser utilizados para a imobilização de MPTs de solos e águas residuais. FUNGARO et al. (2005), investigando a capacidade de zeólitas sintetizadas a partir da cinza de carvão brasileiro na remoção dos íons de Cd e Zn de soluções aquosas, observou eficiência na adsorção dos íons poluentes. Cita-se ainda trabalho conduzido por COSTA et al. (2009) que, na caracterização do *red mud* (um subproduto da indústria de alumínio *in natura* que apresenta como principal característica o alto pH e a alta concentração de sódio), observaram ser um promissor adsorvente de Cd e Pb.

Outro fator importante a ser levado em consideração para a escolha do agromineral silicático a ser utilizado na remediação do solo é a posterior dessorção do MPT previamente adsorvido ao agromineral (GONZALEZ-NUNEZ et al., 2011), pois a menor dessorção do MPT promove sua maior imobilização, minimizando consequentemente a fitodisponibilidade e a lixiviação do metal para corpos aquáticos subterrâneos.

SUN et al. (2015), em solos sob cultivo de arroz (*Oryza sativa* L.), observaram que as adições de bentonita reduziram significativamente os teores de Cd (11,1-42,5%) e Pb (20,3-49,3%) nas plantas, dos quais foram convertidos em formas indisponíveis (3,0-54,3% e 6,7-10%, respectivamente). Ainda, HAMIDPOUR et al. (2010), indicaram a imobilização de Cd e Pb promovida pela aplicação de zeólitas e bentonita em locais poluídos, favorecendo a menor absorção desses MPTs pelo milho (*Zea mays* L.). Em estudo semelhante, em solos contaminados em Hechi, Shenyang e Tianjin (China), a sepiolita foi efetiva na imobilização de Cd levando à redução significativa na absorção do elemento pelas plantas (SUN et al., 2016b).

As vantagens de tais processos se dão pela quantidade significativa de MPTs que podem ser removidas da fase disponível no solo, além de apresentar melhor relação custo/benefício por poder utilizar sorventes de baixo custo. Uma desvantagem é que o desempenho depende da seletividade do sorvente em relação ao metal, por isso em muitos casos é necessário um pré-

tratamento para melhorar sua capacidade de adsorção (O'CONNELL et al., 2008). A modificação química e/ou térmica de minerais naturais pode aumentar sua capacidade de adsorção (MALAMIS & KATSOU, 2013), devido às modificações significativas na estrutura dos minerais (TEIXEIRA et al., 2015; CICERI et al., 2017b), melhorando a eficiência dos agrominerais em remover os cátions metálicos (ATTA et al., 2015).

### 1.3.1 Sienito

O sienito é uma rocha ígnea plutônica saturada (indica formação pela cristalização de magma) com composição predominante de feldspato potássico (LIRA & NEVES, 2013; UNIPAMPA, 2014). O feldspato potássico ( $KAlSi_3O_8$ ) é o agromineral de fonte de K mais abundante. Tipicamente, ocorre tanto em granitos em uma concentração relativamente baixa (~4,2% de  $K_2O$ ) quanto em sienitos em alta concentração (~14,3% de  $K_2O$ ) (MANNING, 2010).

Sua mineralogia essencial é predominada por plagioclásio. Seus principais minerais são: ortoclásio/microclínio ( $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ ); albita ( $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ ) e; anortita ( $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ ). As características básicas do sienito são: densidade de 2,54 a 2,76; coloração branca, cinza e/ou rósea; dureza de 6 a 6,5 (escala Mohs); sistema de cristalização monoclinico/triclínico; possui aspecto ótico translúcido e em menor frequência transparente; clivagem perfeita em duas direções formando ângulos de  $90^\circ$  ou próximo deste valor (LIRA & NEVES, 2013).

Embora comum na região litorânea do Brasil, é uma rocha relativamente rara (UNIPAMPA, 2014). As indústrias de cerâmica e vidro são os principais consumidores do feldspato no Brasil. Na indústria de cerâmica atua como fundente (diminuindo a temperatura de fusão), além de fornecer  $SiO_2$  (sílica). Na fabricação de vidros é utilizado como fundente e fonte de alumina ( $Al_2O_3$ ), álcalis ( $Na_2O$  e  $K_2O$ ) e  $SiO_2$ . Também é usado como carga mineral nas indústrias de tintas, plásticos, borrachas e abrasivos leves, e como insumo na indústria de eletrodos para soldas. O consumo do feldspato na indústria de vidro vem diminuindo devido ao uso de produtos substitutos e ao aumento da reciclagem. Os feldspatos podem ser substituídos em várias de suas aplicações por agalmatolito, argila, escória de alto-forno, filito, pirofilita e talco (LIRA & NEVES, 2013). O teor relativamente alto de potássio e a disponibilidade na superfície da Terra de rochas do feldspato potássico de alta pureza, fazem do sienito triturado um material que vale a pena considerar como um fertilizante alternativo de potássio (MANNING, 2010).

### 1.3.2 Sienito submetido a tratamento hidrotermal (Hydropotash)

Uma alternativa ao KCl que vale a pena considerar para melhorar a disponibilidade de suprimentos de potássio na agricultura tropical é o mineral feldspato potássico. Este constitui aproximadamente 60% dos recursos K potenciais do mundo. Nas rochas ígneas, o feldspato potássico ocorre como o maior constituinte dos granitoides. No entanto, concentrações mais elevadas do feldspato (> 70%) ocorrem apenas em dois tipos de minérios, isto é, sienitos (plutônicos) e traquitos (vulcânicos). Os sienitos são matérias-primas benignas, abundantes e uniformemente distribuídas (CICERI et al., 2017a). Eles são extraídos na superfície da Terra, simplificando a logística industrial e reduzindo o custo de capital com relação à solução ou mineração subterrânea usada para extração de KCl. O teor médio de potássio nos sienitos é equivalente a ~ 13% de  $K_2O$  (CICERI et al., 2017a). No entanto, os sienitos transportam outros elementos benéficos para as culturas, que incluem ~ 63% de  $SiO_2$  e ~ 5% de macronutrientes, como Ca e Mg. Uma possível desvantagem para fins de fertilização é dada por ~ 17% em peso de  $Al_2O_3$ , que, no entanto, já está presente em concentrações relativamente altas em solos tropicais, na forma de óxidos muito estáveis e não disponíveis em plantas. Apesar de tais vantagens, o feldspato potássico e outros silicatos têm sido tradicionalmente considerados uma fonte ineficaz de macronutrientes devido à sua lenta taxa de dissolução (MANNING, 2010; CICERI et al., 2017a; MANNING et al., 2017).

Com isso, é sintetizado por CICERI et al. (2017b) de acordo com os princípios da química verde, um novo material contendo potássio, cuja mineralogia e liberação elementar têm o potencial de superar as limitações do KCl. CICERI et al. (2017b) processou em condições hidrotermais suaves ( $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P \sim 14\text{ atm}$ ;  $t = 5\text{ h}$ ) uma mistura obtida pela moagem conjunta de  $Ca(OH)_2$  (14,9%) e sienito (85,1%; equivalente a 80,4% de feldspato potássico ou 12,2% de  $K_2O$  na mistura não processada). O material seco, aqui é referido como o material hidrotérmico (Hydropotash).

Os autores desenvolvemos um processo hidrotérmico de acordo com os princípios da química verde. Onde, o material hidrotérmico gerado após o processamento apresenta propriedades mineralógicas e químicas complexas: a distribuição granulométrica abrange diâmetros de partículas de 0,1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ ; as fases minerais constituintes do feldspato são alteradas, hidrogrossular ( $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$ ), hidrato de silicato  $\alpha$ -dicálcico ( $Ca_2SiO_3(OH)_2$ ), 11-Å-tobermorite ( $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ), e compostos amorfos de cálcio-alumino-silicato-hidrato; grau extensivo hidrogrossular de incorporação de K em todas as fases minerais é observado, vestígios de espécies carbonáceas com níveis variáveis de K e Ca também são constituintes do material; o feldspato alterado apresenta incorporação de Ca em função do tamanho da partícula e; na lixiviação, a disponibilidade de K, Si, Al e Ca no material hidrotérmico

é melhorado em relação ao sienito, principalmente ao K sendo duas ordens de magnitude mais disponíveis do que no agromineral natural. As evidências apresentadas por CICERI et al. (2017b) sugerem que o mecanismo para tal disponibilidade aumentada de K é a alteração hidrotérmica do feldspato potássico, ou seja, a dissolução hidrolítica da estrutura feldspática acoplada à incorporação de  $\text{Ca}^{2+}$  em lugar de  $\text{K}^+$ .

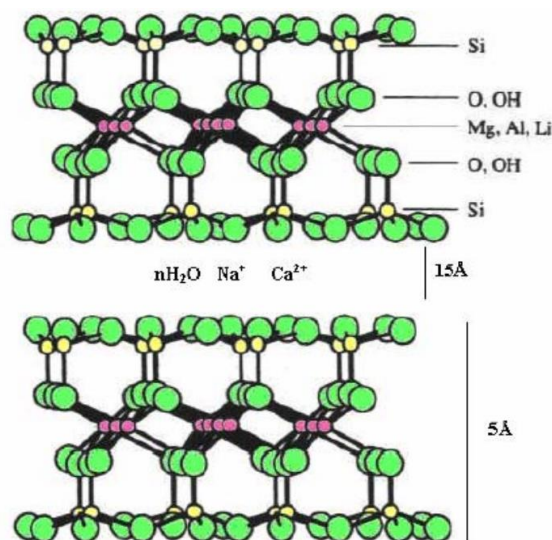
### 1.3.3 Montmorilonita

A montmorilonita é um mineral silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado ( $\text{Mg, Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_5\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . É o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas (UNIPAMPA, 2014). Forma-se em um sistema químico caracterizado pela alta relação Si/Al, relativa abundância de Mg, Fe, Ca, Na e K, uma baixa concentração de íons H (KELLER, 1970) e, a condição climática de formação da montmorilonita, por intemperismo, é a drenagem do solo impedida evitando, com isso, a perda de bases (MOHR & VAN BAREN, 1954). A montmorilonita possui partículas de tamanhos que podem variar de 2  $\mu\text{m}$  a tamanhos bastante pequenos como 0,1  $\mu\text{m}$  em diâmetro, com tamanho médio de 0,5  $\mu\text{m}$  e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos dos cristais, o que confere a estrutura laminada (PAIVA et al., 2007).

As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas, entre essas placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^+$  (PAIVA et al., 2007).

Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais.

A Figura 2 apresenta a estrutura da montmorilonita.



**Figura 2.** Estrutura de duas lamelas da montmorilonita. Fonte: SILVA & FERREIRA (2008).

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar, varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível (BRINDLEY, 1955). Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, até um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (LUMMUS & AZAR, 1986). No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa. A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida (LUMMUS & AZAR, 1986).

#### 1.3.4 Bentonita

O termo “bentonita” é usado para designar uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmetítico). É uma rocha arranjada de argila montmorilonítica originada pela desvitrificação e subsequente alteração química de material vítreo, de origem ígnea, e cinzas vulcânicas máficas em ambientes alcalinos de circulação restrita de água. Apresenta propriedades especiais como de poder absorver grande quantidade de água e inchar até 8 vezes, sendo de grande uso comercial. A bentonita pode ser cálcica, sódica, policatiônica, etc.



Quando sódica apresenta uma característica física muito particular de expandir várias vezes o seu volume e quando em contato com a água, forma géis tixotrópicos (ROSS & SHANNON, 1926; DARLEY & GRAY, 1988; UNIPAMPA, 2014).

Outras propriedades interessantes da bentonita incluem moderada carga negativa superficial, conhecida como capacidade de troca de cátions (CTC) expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g de esmectita, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de 800 m<sup>2</sup>/g, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (PAIVA et al., 2007).

Em função de suas propriedades, tal como elevada CTC resultantes de substituições isomórficas aliadas as suas características estruturais, há facilidade de intercalação de compostos orgânicos e inorgânicos possibilitando a obtenção de produtos sob medida para um elevado número de usos industriais. Desta forma as argilas esmectíticas, bentoníticas ou montmoriloníticas possuem mais usos industriais que todos os outros tipos de argilas industriais reunidas, sendo um material extremamente versátil e de perfil adequado para obtenção de produtos ou insumos de elevado valor agregado. Segundo SILVA & FERREIRA (2008), pode-se destacar os principais usos industriais da bentonita como: adsorvente, agente plastificante, indústria cerâmica, clarificação e filtrante de substâncias, construção civil, fertilizante de solo, impermeabilizante, entre outros.

#### 1.4 Referências bibliográficas

- ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. **Water research**, v. 37, n. 7, p. 1619-1627, 2003.
- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. de C.; de CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.
- ALLOWAY, B. J. Soil processes and the behaviour of metals. **Heavy metals in soils**, p. 7-27, 1990.
- ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 1, p. 17-27, 2002.

- ASSIS, R. L.; PROCÓPIO, S. D. O.; CARMO, M. L.; PIRES, F. R.; CARGNELUTTI FILHO, A.; BRAZ, G. B. Fitorremediação de solo contaminado com o herbicida picloram por plantas de capim pé de galinha gigante. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande**, v. 14, n. 11, p. 1131-1135, 2010.
- ATTA, A. M.; AL-LOHEDAN, H. A.; ALOTHMAN, Z. A.; ABDEL-KHALEK, A. A.; TAWFEEK, A. M. Characterization of reactive amphiphilic montmorillonite nanogels and its application for removal of toxic cationic dye and heavy metals water pollutants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 374-384, 2015.
- AZEEZ, J. O.; OBANLA, S. O.; OJO, A. O.; SHOKALU, A. O. Cadmium Sorption and Desorption Characteristics of Tropical Alfisols from Different Land Uses. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 41, n. 1, p. 108-121, 2010.
- AZEVEDO, A. C.; PEDRON, F. de A.; DALMOLIN, R. S. D. A evolução da vida e as funções do solo no ambiente. **Tópicos em Ciência do Solo**, v. 5, p. 1-47, 2007.
- BASTA, N. T.; GRADWOHL, R.; SNETHEN, K. L.; SCHRODER, J. L. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, n. 4, p. 1222-1230, 2001.
- BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. D. O.; OKEKE, B.; FRANKENBERGER-JÚNIOR, W. T. Bioremediation of soil contaminated by diesel oil. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 34, p. 65-68, 2003.
- BRINDLEY, G. W. Structural Mineralogy of Clays. **Clays and Clays Technology**, Bulletin 169, n. 53, 1955.
- CAO, X.; WAHBI, A.; MA, L.; LI, B.; YANG, Y. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 555-564, 2009.
- CHRISTENSEN, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations: VI. A model for zinc competition. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 34, n. 3, p. 305-314, 1987.
- CICERI, D.; OLIVEIRA, M.; STOKES, R. M.; SKORINA, T.; ALLANORE, A. Characterization of potassium agrominerals: Correlations between petrographic features, comminution and leaching of ultrapotassic syenites. **Minerals Engineering**, v. 102, p. 42-57, 2017a.

- CICERI, D.; OLIVEIRA, M.; ALLANORE, A. Potassium fertilizer via hydrothermal alteration of K-feldspar ore. **Green Chemistry**, v. 19, n. 21, p. 5187-5202, 2017b.
- COLZATO, M. **Extração sequencial e cinética de sorção de cádmio em solos tropicais**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Tese de Doutorado, 2016. 108 p.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Nº 420/2009**. 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 22 jan. 2018.
- COSTA, E. T. de S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; LOPES, G.; VISIOLI, E. L.; DE OLIVEIRA, L. C. A. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 868-874, 2009.
- DARLEY, H. C. H. & GRAY, G. R., **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.
- DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.
- DUFFUS, J. H. "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.
- FATOKI, O. S. Lead, cadmium and zinc accumulation on soil and vegetation along some selected major roads of Eastern Cape. **International journal of environmental studies**, v. 60, n. 2, p. 199-204, 2003.
- FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. D.; RAIJ, B. V.; ABREU, C. D. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. 600 p.
- FREITAS, E. D.; CARMO, A. C. R.; NETO, A. A.; VIEIRA, M. G. A. Binary adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite: Kinetic and equilibrium study. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 69-76, 2017.

- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química**, v. 30, n. 2, p. 31-35, 2005.
- GABOS, M. B.; ABREU, C. A.; COSCIONE, A. R. EDTA assisted phytoremediation of a Pb contaminated soil: metal leaching and uptake by jack beans. **Scientia Agricola**, v. 66, p. 506-514, 2009.
- GABOS, M. B.; CASAGRANDE, G.; ABREU, C. A.; FERREIRO, J. P. Uso da matéria orgânica como mitigadora de solo multicontaminado e do girassol como fitoextratora. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 12, p. 1298-1306, 2011.
- GAN, Y.; WANG, L.; YANG, G.; DAI, J.; WANG, R.; WANG, W. Multiple factors impact the contents of heavy metals in vegetables in high natural background area of China. **Chemosphere**, v. 184, p. 1388-1395, 2017.
- GONZALEZ-NUNEZ, R.; ALBA, M. D.; ORTA, M. M.; VIDAL, M.; RIGOL, A. Remediation of metal-contaminated soils with the addition of materials—Part I: Characterization and viability studies for the selection of non-hazardous waste materials and silicates. **Chemosphere**, v. 85, n. 9, p. 1511-1517, 2011.
- GRATÃO, P. L.; POLLE, A.; LEA, P. J.; AZEVEDO, R. A. Making the life of heavy metal-stressed plants a little easier. **Functional Plant Biology**, v. 32, n. 6, p. 481-494, 2005.
- GRAY, C. W.; MCLAREN, R. G.; ROBERTS, A. H. C.; CONDRON, L. M. The effect of long-term phosphatic fertilizer applications on the amounts and forms of cadmium in soils under pasture in New Zealand. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 54, n. 3, p. 267-277, 1999.
- GUELFÍ-SILVA, D. R.; SPEHAR, C. R.; MARCHI, G.; de ARAÚJO SOARES, D.; CANCELLIER, E. L.; MARTINS, E. S. Yield, nutrient uptake and potassium use efficiency in rice fertilized with crushed rocks. **African Journal of Agricultural Research**, v. 9, n. 4, p. 455-464, 2014.
- GUERRA, F. **Cádmio na cadeia alimentar: proveniente de vegetais e avaliação da sua disponibilidade no solo com auxílio do <sup>109</sup>Cd**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Dissertação de Mestrado, 2011. 94 p.

- GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G.; GONÇALVES, V. C.; PINHO, P. J.; PIERANGELI, M. A. P.; REIN, T. A. **Metais em fertilizantes inorgânicos: avaliação de risco à saúde após a aplicação**. 2 ed. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2014.
- HAMIDPOUR, M.; AFYUNI, M.; KALBASI, M.; KHOSHGOFTARMANES, A. H.; INGLEZAKIS, V. J. Mobility and plant-availability of Cd (II) and Pb (II) adsorbed on zeolite and bentonite. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 342-348, 2010.
- HE, S.; HE, Z.; YANG, X.; STOFFELLA, P. J.; BALIGAR, V. C. Soil biogeochemistry, plant physiology, and phytoremediation of cadmium-contaminated soils. **Advances in Agronomy**, v. 134, p. 135-225, 2015.
- HOUBEN, D.; PIRCAR, J.; SONNET, P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: effects on metal leaching and phytoavailability. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 123, p. 87-94, 2012.
- HU, B.; JIA, X.; HU, J.; XU, D.; XIA, F.; LI, Y. Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze river delta, China. **International journal of environmental research and public health**, v. 14, n. 9, p. 1042, 2017.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soil and plants**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 315 p.
- KANDELER, E.; KAMPICHLER, C.; HORAK, O. Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities. **Biology and Fertility of Soils**, v. 23, n. 3, p. 299-306, 1996.
- KELLER, W. D. Environmental aspects of clay minerals. **Journal of Sedimentary Research**, v. 40, n. 3, 1970.
- KHALID, S.; SHAHID, M.; NIAZI, N. K.; MURTAZA, B.; BIBI, I.; DUMAT, C. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 182, p. 247-268, 2017.
- KIRPICHCHIKOVA, T. A.; MANCEAU, A.; SPADINI, L.; PANFILI, F.; MARCUS, M. A.; JACQUET, T. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.70, n. 9, p. 2163–2190, 2006.

- KNOX, A. S.; GAMERDINGER, A. P.; ADRIANO, D. C.; KOLKA, R. K.; KAPLAN, D. I. Sources and practices contributing to soil contamination. In: ADRIANO, D. C.; BOLLAG, J. M.; FRANKENBERGER JR., W. T.; SIMS, R. C., eds. **Bioremediation of contaminated soils**. Madison, ASA/CSSA/SSSA, 1999. p. 53-89. (Agronomy Monograph, 37).
- KUMARARAJA, P.; MANJIAH, K. M.; DATTA, S. C.; SARKAR, B. Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: Synthesis, characterization, equilibrium study and plant growth experiment. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 115-122, 2017.
- LEONARDOS, O. H.; THEODORO, S. H.; ASSAD, M. L. Remineralization for sustainable agriculture: A tropical perspective from a Brazilian viewpoint. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, n. 1, p. 3-9, 2000.
- LI, T.; WANG, H.; WANG, J.; ZHOU, Z.; ZHOU, J. Exploring the potential of phyllosilicate minerals as potassium fertilizers using sodium tetraphenylboron and intensive cropping with perennial ryegrass. **Scientific reports**, v. 5, p. 9249-9255, 2015.
- LIANG, X.; HAN, J.; XU, Y.; SUN, Y.; WANG, L.; TAN, X. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite. **Geoderma**, v. 235, p. 9-18, 2014.
- LIRA, H. L. & NEVES, G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 3, p. 110-117, 2013.
- LIU, Y. G.; LI, C. F.; ZENG, G. M.; YUE, X.; LI, X.; XU, W. H.; TANG, C. F.; YUAN, X. Z. Removal of cadmium from cadmium-contaminated red soils using electrokinetic soil processing. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 15, n. 6, p. 1394-1400, 2005.
- LUMMUS, J. L. & AZAR, J. J. **Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach**. PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.
- MANNING, D. A. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 30, n. 2, p. 281-294, 2010.

- MANNING, D. A.; BAPTISTA, J.; LIMON, M. S.; BRANDT, K. Testing the ability of plants to access potassium from framework silicate minerals. **Science of the total environment**, v. 574, p. 476-481, 2017.
- MALAMIS, S. & KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of hazardous materials**, v. 252, p. 428-461, 2013.
- MARCHI, G; VILAR, C. C.; O'CONNOR, G.; OLIVEIRA, L. M.; REATTO, A.; REIN, T. A. Surface Complexation Modeling in Variable Charge Soils: Prediction of Cadmium Adsorption. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 5, p. 1395-1405, 2015.
- MARTINS, E. S.; OLIVEIRA, C. G.; RESENDE, A. V. R.; MATOS, M. F. Agrominerais: rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura. In: LUZ, A. B. & LINS, F. A. F. (Eds.). **Rochas e minerais industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 205-223, 2008.
- MARTINS, E. S.; RESENDE, A. V. D.; OLIVEIRA, C. G. D.; FURTINI NETO, A. E. Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B. da; CASTILHOS, Z. C. **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 380 p.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. **Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Tese de Doutorado (Livre Docência), 1994. 197 p.
- MKUMBO, S. **Development of a Low Cost Remediation Method for Heavy Metal Polluted Soil**. KTH Royal Institute of Technology. Tese de Doutorado, 2012. 31 p.
- MOHR, E. C. J. & VAN BAREN, F. A. **Tropical Soils: Interscience**. Publishers, New York, 1954.
- MOSAI, A. K.; BAKATULA, E. N.; TUTU, H. Adsorption of Cadmium, Copper and Chromium by an Agricultural Soil Impacted by Mining Activities. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 8, p. 287, 2017.

- NASCIMENTO, M. & LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT (Série Estudos e Documentos, 61), 2004. 66 p.
- O'CONNELL, D. W.; BIRKINSHAW, C.; O'DWYER, T. F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 6709–6724, 2008.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. An overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 8-24, 2007.
- PEHLIVAN, E.; ÖZKAN, A. M.; DINÇ, S.; PARLAYICI, Ş. Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ion on dolomite powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1, p. 1044-1049, 2009.
- PEREIRA, A. R. B. & FREITAS, D. A. F. Uso de micro-organismos para a biorremediação de ambientes impactados. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 6, n. 6, p. 975-1006, 2012.
- QU, R.; ZENG, S.; DING, Q.; LIANG, Z.; WEI, D.; LI, J.; MA Y. Factors and Predictions for Cadmium Transfer from Soils into Tomato Plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 47, n. 13-14, p. 1612-1621, 2016.
- RIBEIRO, L. S.; dos SANTOS, A. R.; da SILVA SOUZA, L. F.; SOUZA, J. S. Potassium-rich silicate rocks as plant nutrient sources. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 891-897, 2010.
- ROSS, C. S. & SHANNON, E. V. Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties. **Journal of American Ceramic Society**, v. 9, p. 77-96, 1926.
- SAEZ DUARTE, R. P. & PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na agricultura**, v. 15, n. 1, p. 46-58, 2000.
- SALMANZADEH, M.; SCHIPPER, L. A.; BALKS, M. R.; HARTLAND, A.; MUDGE, P. L.; LITTLER, R. The effect of irrigation on cadmium, uranium, and phosphorus contents in agricultural soils. **Agriculture, ecosystems & environment**, v. 247, p. 84-90, 2017.



- SANTOS, G. C. G. & RODELLA, A. A. Efeitos da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de *Brassica juncea*. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 4, p. 793-804, 2007.
- SANTOS, W. O.; MATTIELLO, E. M.; VERGUTZ, L.; COSTA, R. F. Production and evaluation of potassium fertilizers from silicate rock. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 179, n. 4, p. 547-556, 2016.
- SAQUETO, K. C.; SALVADOR, N. N. B.; BATTISTI, M. V.; MACHADO, A. M. R. Estudo da remoção de Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> e Pb<sup>2+</sup> de soluções aquosas empregando a zeólita natural escolécita: uma abordagem cinética e termodinâmica. **AUGMDOMUS**, v. 2, p. 49-59, 2010.
- SEMMENS, M. J. & SEYFARTH, M. **Natural Zeolites: Properties, Occurrence and Uses**. Ed. SAND, L. B. & MUMPTON, F. A. Pergamon Press Ltd., Oxford, p. 517-526, 1978.
- SILVA, A. R. V. & FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.
- SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (K<sub>d</sub>) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Tese de Doutorado, 2004. 202 p.
- SOUZA, F. D. S.; de OLIVEIRA, C. G.; MARTINS, E. S.; ALVES, J. M. Efeitos condicionador e nutricional de um remineralizador de solos obtido de resíduos de mineração. **Agri-Environmental Sciences**, v. 3, n. 1, p. 1-14, 2017.
- SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. 2 ed. Academic press, 2003. 352 p.
- SUN, Y.; LI, Y.; XU, Y.; LIANG, X.; WANG, L. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite. **Applied Clay Science**, v. 105, p. 200-206, 2015.
- SUN, Y.; SUN, G.; XU, Y.; LIU, W.; LIANG, X.; WANG, L. Evaluation of the effectiveness of sepiolite, bentonite, and phosphate amendments on the stabilization remediation of cadmium-contaminated soils. **Journal of environmental management**, v. 166, p. 204-210, 2016a.

- SUN, Y.; XU, Y.; WANG, L.; LIANG, X.; LI, Y. Reliability and stability of immobilization remediation of Cd polluted soils using sepiolite under pot and field trials. **Environmental Pollution**, v. 208, p. 739-746, 2016b.
- TANJI, K. & VALOPPI, L. Groundwater contamination by trace elements. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, n. 26, p. 229–274, 1989.
- TAVARES, S. R. L. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos e fundamentos**. 1 ed. Rio de Janeiro, 2013. 147 p.
- TEIXEIRA, A. M. dos S.; GARRIDO, F. M. dos S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A. Effect of thermal treatments on the potassium and sodium availability in phonolite rock powder. **International Journal of Mineral Processing**, v. 145, p. 57-65, 2015.
- TICA, D.; UDOVIC, M.; LESTAN, D. Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments. **Chemosphere**, v. 85, n. 4, p. 577-583, 2011.
- UNIPAMPA - Universidade Federal do Pampa. **Projeto Museu Virtual Geológico do Pampa**. Caçapava do Sul, RS. 2014.
- VAN STRAATEN, P. **Rocks for crops: agrominerals of sub-Saharan Africa**. University of Guelph, Nairobi, Kenya: Icraft, 2002. 338 p.
- WANG, C.; LI, W.; YANG, Z.; CHEN, Y.; SHAO, W.; JI, J. An invisible soil acidification: Critical role of soil carbonate and its impact on heavy metal bioavailability. **Scientific reports**, v. 5, 2015.
- WOODFORD, C. **Atoms Under the Floorboards: The Surprising Science Hidden in Your Home**. Bloomsbury Publishing, 2015. 663 p.
- XU, S.; SHENG, G.; BOYD, S. A. Use of organoclays in pollution abatement. **Advances in agronomy (USA)**, v. 59, p. 25-62, 1997.
- YUAN, G.; SEYAMA, H.; SOMA, M.; THENG, B. K. G.; TANAKA, A. Adsorption of some heavy metals by natural zeolites: XPS and batch studies. **Journal of Environmental Science & Health Part A**, v. 34, n. 3, p. 625-648, 1999.
- ZHANG, G.; BAI, J.; XIAO, R.; ZHAO, Q.; JIA, J.; CUI, B.; LIU, X. Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China. **Chemosphere**, v. 184, p. 278-288, 2017.

## **CAPÍTULO 2 – ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE CÁDMIO EM AGROMINERAIS SILICÁTICOS**

### 2.1 Introdução

Com o crescimento da população mundial e o conseqüente aumento das atividades mineradoras, industriais, aplicações químicas agrícolas e a deposição de resíduos aos solos, tem-se evidenciado crescente acumulação de MPTs, dentre eles o Cd (GUILHERME et al., 2014; ZHANG et al., 2017). Entre as conseqüências da contaminação do solo por este MPT pode-se elencar a poluição de solos e corpos aquáticos, o que reflete nas condições de equilíbrio ambiental.

No Brasil, os solos podem ser considerados contaminados quando apresentam concentrações de um elemento químico acima do valor pré-estabelecido e regulamentado pela Resolução CONAMA 420/2009, alterada pela Resolução 460/2013, que estabelece diretrizes para o manejo ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas (CONAMA, 2009).

Os solos, na sua maioria, possuem capacidade de retenção de metais, como o Cd. No entanto, elevadas concentrações de Cd tendem a superar a retenção natural oferecida pelo solo, alterando sua disponibilidade para o meio ambiente. A presença de Cd em concentrações elevadas restringe o uso do solo para fins agrícolas pois, como há mais disponibilidade desse elemento no solo, ele é mais absorvido pelas plantas e, conseqüentemente, pode haver entrada na cadeia alimentar (SANTOS & RODELLA, 2007).

A adsorção de Cd no solo é influenciada por fatores como matéria orgânica do solo, pH, CTC, teor de argila, área superficial (ALLEONI & CAMARGO, 1994). No solo, o Cd pode estar precipitado ou ligado à fase (orgânica e mineral) e sua mobilidade está diretamente relacionados aos processos dependentes do pH (CHRISTENSEN, 1987; LEE et al., 1996; QU et al., 2016) e ao teor de matéria orgânica do solo (GRAY et al., 1999). Outros estudos também abordam a influência da CTC, superfície específica, composição mineralógica e textura do solo (ARAÚJO et al., 2002; ALLEONI et al., 2005; COLZATO, 2016).

Dentre as diversas formas de remoção de contaminantes dos solos, além das técnicas físico-químicas que possuem custo altíssimo, podemos citar a fitorremediação, que utiliza plantas para extrair (bioacumulação) os contaminantes, uma técnica eficiente e econômica (KHALID et al., 2017; SARWAR et al., 2017). No entanto, muitas vezes o grau de contaminação do solo é demasiadamente elevado ao ponto de a fitorremediação não ter sucesso, devido à dificuldade de estabelecimento da vegetação. Nesse caso, é recomendável, primeiramente, estabilizar o

contaminante, reduzindo sua disponibilidade a um nível mais tolerável às plantas (GABOS et al., 2011).

Diversas práticas de remediação de solos contaminados têm sido adotadas (TAVARES, 2013) dentre as quais destacam-se aquelas que envolvem a aplicação de produtos visando a imobilização do metal via precipitação. Em estudo realizado por YING et al. (1995), avaliando os efeitos de agrominerais na imobilização de metais potencialmente tóxicos, verificou-se que a imobilização dos metais no solo foi possível com a aplicação de agrominerais via precipitação do metal catiônico. PIERANGELI et al. (2009) também mostraram efeitos positivos sobre a imobilização de metais no solo com a aplicação de materiais rochosos finamente moídos. A prática da rochagem pode ser econômica e ambientalmente viável para fins de remediação de solos contaminados.

A aplicação de agrominerais silicáticos promove aumento de cargas negativas permanentes no solo (MARTINS et al., 2008; MARTINS et al., 2010; SILVA et al., 2012), o que pode contribuir para aumento da adsorção de metais catiônicos. No entanto, em muitos casos pode ser necessário pré-tratamento químico e/ou térmico destes minerais naturais para melhorar sua capacidade de adsorção (O'CONNELL et al., 2008; MALAMIS & KATSOU, 2013; TEIXEIRA et al., 2015; CICERI et al., 2017b), devido às modificações significativas em sua estrutura, melhorando a eficiência dos agrominerais em remover os cátions metálicos (ATTA et al., 2015), devido a alterações de pH, CTC, sítios de adsorção, etc. Contudo, pouco se sabe a respeito dos efeitos destes materiais em ambientes contaminados, tanto no crescimento de plantas fitoextratoras como na adsorção de metais, como o Cd.

Nesse sentido, o presente estudo visa avaliar os efeitos da aplicação de agrominerais silicáticos na adsorção de Cd em solo contaminado. A hipótese é que a adsorção de Cd no solo é aumentada pela aplicação do agromineral silicático e que esse efeito é ainda mais pronunciado com a aplicação do material submetido a tratamento hidrotermal (Hydropotash).

## 2.2 Objetivo

Avaliar a capacidade de adsorção de Cd em agrominerais silicáticos e o comportamento da dessorção de Cd previamente adsorvido.

## 2.3 Material e Métodos

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Pedologia da Embrapa Cerrados. Os materiais testados foram: sienito, oriundo do batólito de Triunfo localizado entre os municípios de Triunfo e Serra Talhada (Pernambuco, Brasil; S 7° 05' 50", W 38° 01' 20"), aqui identificada como sienito de Triunfo (ST); sienito de Triunfo submetido a processo hidrotermal (Hydropotash) em duas temperaturas e tempos de processamento distintos (HYP-1 e HYP-2; descritos em CICERI et al., 2017a e CICERI et al., 2017b e; caracterização apresentada na Tabela 4) e; montmorilonita (MMT; referenciada por CASTELLINI et al. (2017); Hamon, Texas, EUA; N 29° 22' 5', W 97° 15' 7,5') como material referência de CTC permanente. Adicionalmente, utilizou-se um solo referenciado por REIN (2008) (Buritis, Minas Gerais, Brasil; S 15° 21' 24", W 46° 41' 38"; Tabela 3), classificado como Latossolo Amarelo Distrófico Típico (DOS SANTOS et al., 2018), sem aplicação de agrominerais silicatos, como tratamento controle.

A Tabela 3 apresenta a caracterização físico-química do solo utilizado.

**Tabela 3:** Caracterização físico-química do solo (tratamento controle).

Granulometria (g kg <sup>-1</sup> )				
Areia		Argila		Silte
611		363		26
Mineralogia (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(1)</sup>				
Kt	Gb	Gt	Hm	An
603	324	57	0	28
Teor total (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>				
Si		Al		Fe
110		240		31
Atributos químicos				
CTC (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	pH (em CaCl <sub>2</sub> )	AS (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	CO (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(3)</sup>	
40,7	4,5	35	11,8	

Dados de REIN (2008). Kt: caulinita; Gb: gibbsita; Gt: goethita; Hm; hematita; An: anatásio; CTC: capacidade de troca catiônica em pH 7; AS: área superficial específica (MARCHI et al., 2015). <sup>(1)</sup>método de alocação química (RESENDE et al., 1987); <sup>(2)</sup>método H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaOH (CAMARGO et al., 1986) e; <sup>(3)</sup>Carbono orgânico (EMBRAPA, 1997).

A caracterização dos teores de óxidos totais (Tabela 4) foi realizada seguindo o protocolo de Fluorescência de Raio-X (FRX), onde: a amostra é finamente moída (<0.105 mm), seca em estufa a 105 °C, e preparada por fusão com tetraborato de lítio para então ter a quantificação por FRX dos 12 principais óxidos (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, BaO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A quantificação do teor de óxidos totais é obtida através de espectrômetro de FRX, modelo RAYNY EDX-700, Shimadzu, tensão de 15 kV, corrente de 320 µA, tempo de varredura de 100 min, em atmosfera de ar e modo líquido.

### 2.3.1 Experimento de adsorção

Em função de possíveis efeitos de pH oriundos da variação existente entre os distintos tratamentos, variando de 4,5 (solo) até 12,6 (HYP's), o HYP foi diluído em solo na proporção de 20% (m/m) de solo:HYP, para a estabilização do pH em  $6,0 \pm 0,2$ , considerada faixa de pH onde apenas as espécies aquosas do Cd estão presentes (MARCHI et al., 2015). Para tanto, 0,2 g destes materiais (HYP's) foram adicionados a 0,8 g de solo, sendo adicionado 15 mL de solução de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Posteriormente, foram agitados mecanicamente (agitador horizontal a 150 oscilações por minuto) por 48h, com pausas a cada 12h para aferição e ajuste do pH para 6, utilizando soluções de HCl e NaOH nas concentrações de  $1,0$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Uma vez corrigido o pH das misturas entre solo + material, a adsorção de Cd foi realizada pelo método de incubação em laboratório (CASAGRANDE & SOARES, 2009). Soluções estoque de concentrações de Cd (usando  $\text{CdCl}_2$ ) de 0,18; 0,36; 0,54; 1,08 e; 2,16  $\text{mmol L}^{-1}$  foram preparadas e ajustadas a pH 6. Posteriormente, uma alíquota de 5 mL de cada solução foi adicionada aos tubos, perfazendo um volume final de aproximadamente 20 mL. As diferenças de volume em detrimento da adição de NaOH e/ou HCl para ajuste do pH foram contabilizadas no volume final. As concentrações finais de Cd utilizadas foram 0 (branco), 5, 10, 15, 30 e 60  $\text{mg L}^{-1}$  (0; 0,045; 0,09; 0,135; 0,27 e 0,54  $\text{mmol L}^{-1}$  de Cd). Os materiais foram então agitados por 24h a 150 oscilações por minuto para que fosse alcançado o equilíbrio da reação de adsorção, seguidos de centrifugação a 3.000 rpm por 10 min e retirada de uma alíquota do sobrenadante.

Ao final foi mensurado o pH das amostras a fim de saber se o mesmo se manteve estável na faixa de  $6 \pm 0,2$ , onde não é esperada a precipitação química do metal nas condições de pH em que o experimento foi conduzido.

A concentração de Cd foi determinada em ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) utilizando o espectrômetro da Thermofisher® modelo iCAP 6000 (limite de detecção para o Cd — LD axial =  $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ ; LD radial =  $0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Para a leitura da quantidade de Cd das soluções foi preparada uma curva padrão do elemento nos pontos de 0; 0,5; 10; 20; 30; 60 e 120  $\text{mg L}^{-1}$  ( $r^2=0,9995$ ). O volume final do extrato (20 mL + mudanças de volume de correção do pH) foi levado em consideração.

A quantidade de Cd adsorvida nos materiais testados foi mensurada com base na diferença entre o Cd da solução estoque (concentração inicial,  $C_0$ ) e a concentração na solução de equilíbrio ( $C_f$ , quantificado no sobrenadante, após o período estipulado para a adsorção do elemento).

A máxima adsorção de Cd foi estimada pelo ajuste de isoterma de Langmuir (equação 1), onde  $q$  e  $C$  são definidos previamente (representam a quantidade adsorvida e a concentração

na solução de equilíbrio, respectivamente),  $k$  é a constante relacionada com a força de ligação, e  $b$  representa a capacidade máxima de adsorção.

$$q = \frac{kCb}{(1 + kC)} \quad (\text{eq. 1})$$

Para a definição dos parâmetros  $q$  e  $C$ , foi empregada a equação 2, calculando-se as quantidades de Cd adsorvidas em cada concentração do elemento adicionada ( $q$ ), bem como a concentração de Cd após a adsorção (concentração no equilíbrio,  $C$ ).

$$\frac{(C_0V_0) - (C_fV_f)}{(m)} = q \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:  $q$  – quantidade adsorvida ( $\text{mmol kg}^{-1}$ );  $C_0$  e  $C_f$  – concentrações iniciais e finais do elemento na solução para adsorção;  $V_0$  e  $V_f$  – volumes inicial e final da solução contendo o elemento a ser adsorvido e;  $m$  – massa do material a adsorver o elemento adicionada.

Foi adotado o modelo de linearização (equação 3), onde a inclinação resultante da relação  $Q/CE$  equivale a  $1/b$  e o intercepto a  $1/kb$ . Assim, a máxima capacidade de adsorção ( $b$ ) pode então ser calculada.

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{kb} + \frac{C}{b} \quad (\text{eq. 3})$$

Cabe ressaltar que algumas pressuposições (HARTER & SMITH, 1981; SPARKS, 2003) são assumidas no uso do modelo de adsorção proposto por Langmuir, a saber: 1) a adsorção ocorre em superfície plana que tem um número fixo de sítios que são idênticos e cada um podendo sorver apenas uma molécula (ou íon); 2) a adsorção é reversível; 3) Não há movimento lateral de moléculas na superfície; 4) A energia de adsorção é a mesma para todos os sítios de adsorção independentemente do recobrimento da superfície (isto é, a superfície é homogênea) e não há interação entre as moléculas adsorvidas). A maioria dessas pressuposições não são contempladas em se tratando de superfícies heterogêneas como solos. Assim, a equação de Langmuir tem sido adotada de maneira qualitativa e descritiva em estudos envolvendo superfícies heterogêneas.

### 2.3.2 Experimento de dessorção

Após o experimento de adsorção, foi realizada, sequencialmente, a dessorção do Cd adsorvido, seguindo a metodologia descrita por FRANCHIA & DAVIS (1997), da mesma amostra do material decantado nos frascos de extração do experimento de adsorção de Cd.

Após a decantação e a coleta do sobrenadante analisado para a adsorção de Cd, foi

adicionado 20 ml da solução  $\text{CaCl}_2$   $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  ao conteúdo nos tubos, seguido de agitação mecânica horizontal a  $150 \text{ oscilações min}^{-1}$ , durante 24 horas. Neste experimento foi utilizada a solução de  $\text{CaCl}_2$  a fim de tentar forçar ao máximo a dessorção do Cd adsorvido. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante analisado (ICP-OES) para obter as concentrações dessorvidas de Cd.

A quantidade de Cd dessorvido foi calculada em  $\text{mg kg}^{-1}$ . Adicionalmente, a quantidade relativa de Cd dessorvido foi calculada como uma percentagem relativa do Cd previamente adsorvido.

## 2.4 Resultados e discussão

A Tabela 4 apresenta a caracterização química dos materiais utilizados (ST, HYP-1, HYP-2 e MMT).

**Tabela 4:** Caracterização do sienito de Triunfo, de seus derivados submetidos a processo hidrotermal (Hydropotash's) e da montmorilonita.

MATERIAL	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$
	----- (%) -----			
Sienito de Triunfo	61,6	18,3	2,21	0,1
Hydropotash-1	50,7	13,1	2,89	15,5
Hydropotash-2	50,3	13,0	2,81	15,6
Montmorilonita	69,6	16,3	1,17	1,73
	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_2\text{O}$
	----- (%) -----			
Sienito de Triunfo	0,1	0,23	0,349	0,53
Hydropotash-1	0,85	0,39	0,186	1,15
Hydropotash-2	0,84	0,38	0,178	1,21
Montmorilonita	3,56	0,29	0,03	0,33
	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MnO}$	$\text{BaO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
	----- (%) -----			
Sienito de Triunfo	14,9	0,06	1,27	-
Hydropotash-1	9,96	0,06	0,49	0,03
Hydropotash-2	9,88	0,06	0,51	0,03
Montmorilonita	0,15	0,01	-	-



	CTC <sup>(*)</sup> (mmolc kg <sup>-1</sup> )	IS (%)	pH (em H <sub>2</sub> O)	AS (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Sienito de Triunfo	13,51	0,002	7,36	-
Hydropotash-1	1970,74	9,370	12,63	-
Hydropotash-2	529,75	5,013	11,25	-
Montmorilonita	705,90	0,0019	-	83,79

Quantificação dos óxidos por de Fluorescência de Raio-X (FRX). IS: Índice salino. <sup>(\*)</sup>mensurada por determinação indireta de adsorção de Mg (ISO 11260, 2011).

#### 2.4.1 Adsorção de cádmio

Na aferição do pH das amostras realizada ao final do experimento (Tabela 5) observou-se que o mesmo se manteve na faixa de  $6 \pm 0,2$ , onde não é esperada a precipitação deste composto nas condições de pH a que os experimentos foram submetidos.

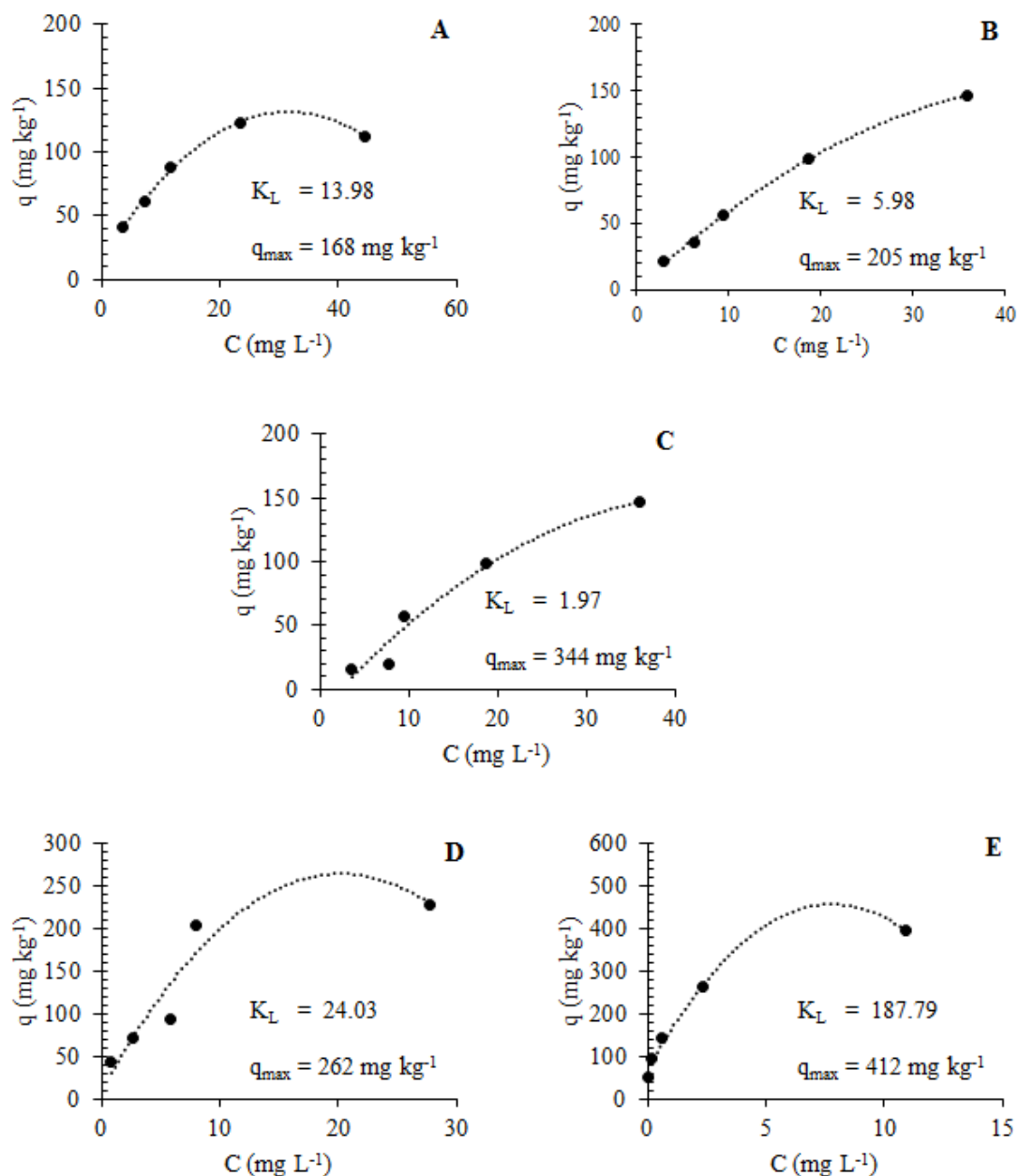
Na Tabela 5 são apresentados os resultados para a máxima adsorção de Cd, de acordo com o ajuste linearizado da isoterma de Langmuir (parâmetro b da equação 3, sec. 2.3.1). A adsorção de Cd foi maior na MMT e no ST, comparado a adsorção do elemento no tratamento controle. Isso demonstra que, tanto o material de referência em CTC quanto o agromineral silicático apresentam capacidade de adsorver metais em solução.

A Figura 3 mostra as isotermas de Langmuir (SPARKS, 2003), os resultados empíricos (pontos) e o modelo calculado (linhas) para ambos os materiais.

**Tabela 5:** Capacidade de adsorção de Cd ( $q_{\max}$ , estimada pela isoterma de Langmuir) em solo e diferentes materiais sortivos.

Tratamentos	$q_{\max}$ (mmol kg <sup>-1</sup> )	$q_{\max}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$K_L$	pH final
Solo	1,50	168,21	13,68	5,91
Montmorilonita	1,82	204,84	5,98	5,95
Sienito de Triunfo	3,06	343,84	1,97	5,93
Solo + Hydropotash-1	2,33	261,72	24,03	5,99
Solo + Hydropotash-2	3,66	411,93	187,79	6,01

$K_L$ : constante de afinidade do modelo de ajuste de isoterma linearizada de Langmuir;  $q_{\max}$ : máxima adsorção de Cd estimada pelo ajuste linearizado da isoterma de Langmuir.



**Figura 3.** Curva de adsorção de Cd em diferentes minerais. A) Solo; B) Montmorilonita; C) Sienito de Triunfo; D) Hydropotash-1; E) Hydropotash-2. Pontos são dados mensurados e linhas representam o ajuste do modelo.  $K_L$ : constante de afinidade do modelo de ajuste de isoterma linearizada de Langmuir;  $q_{\text{max}}$ : máxima adsorção de Cd estimada pelo ajuste linearizado da isoterma de Langmuir. C: concentração da solução em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $q$ : quantidade de Cd adsorvido ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

É possível verificar que a máxima adsorção de Cd no solo foi inferior quando o HYP não foi adicionado. Tanto o HYP-1 quanto o HYP-2 aumentaram a capacidade de adsorção de Cd do solo, entretanto, este último proporcionou aumentos mais expressivos (Fig. 3D; 3E).

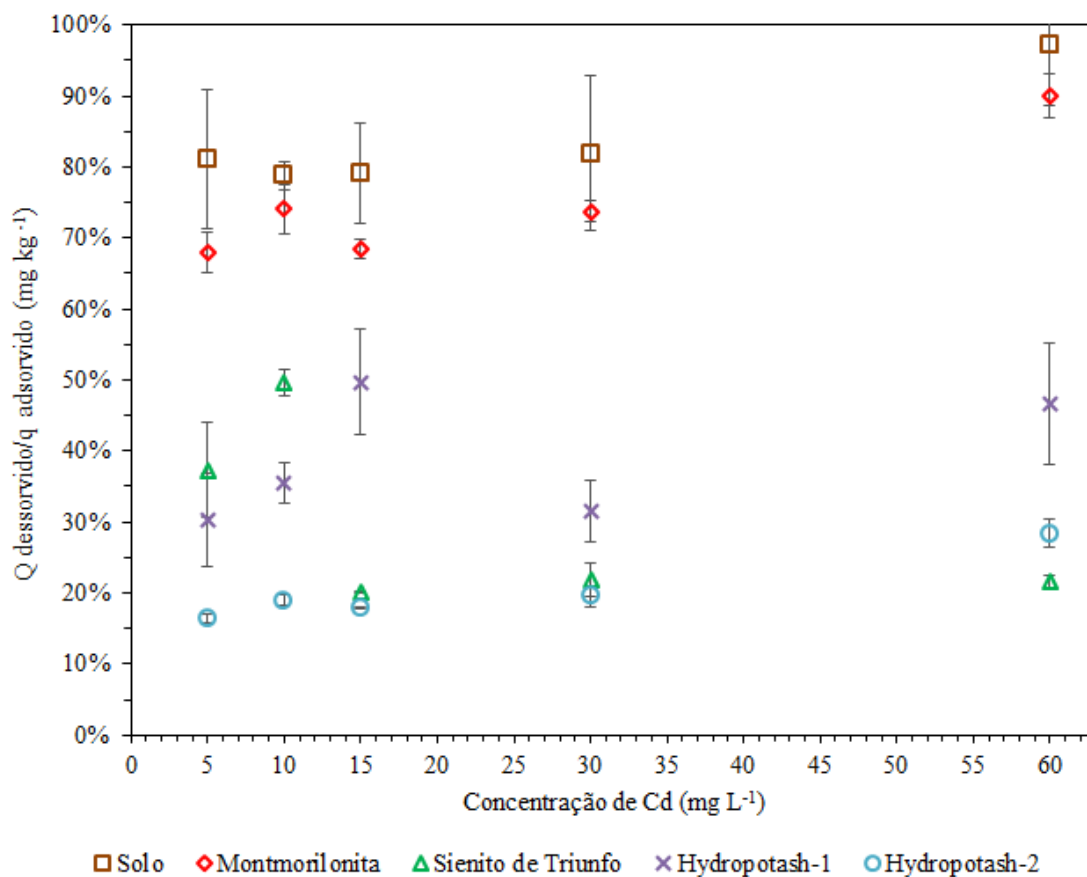
## 2.4.2 Dessorção de cádmio

A Tabela 6 apresenta os resultados da dessorção de Cd dos materiais analisados em  $\text{mg kg}^{-1}$  e em porcentagem dessorvida pela quantidade adsorvida de Cd. Na Figura 4 os dados de dessorção foram expressos em porcentagem do Cd previamente adsorvido, em cada uma das concentrações iniciais, uma vez que a dessorção do elemento no experimento de incubação foi proporcional à sua quantidade inicialmente adsorvida.

**Tabela 6:** Dessorção do Cd adsorvido.

Tratamentos	C ( $\text{mg L}^{-1}$ )	q ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$Q_d$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$Q_d$ (%)
Solo	5	40,63	32,87	81,07
	10	61,84	48,74	78,81
	15	87,51	68,67	79,13
	30	123,19	100,32	81,94
	60	168,28	158,23	97,07
Montmorilonita	5	42,62	28,93	67,98
	10	69,71	51,58	74,06
	15	112,01	76,50	68,33
	30	192,68	141,89	73,66
	60	285,99	256,98	87,97
Sienito de Triunfo	5	28,56	10,49	37,34
	10	36,84	18,28	49,62
	15	111,88	22,48	20,09
	30	179,65	39,25	21,88
	60	273,21	58,82	21,50
Hydropotash-1	5	256,86	25,32	30,26
	10	438,22	48,69	35,51
	15	575,23	92,20	49,68
	30	1517,37	127,74	31,51
	60	1599,95	203,06	46,63
Hydropotash-2	5	366,52	17,38	16,42
	10	726,87	36,94	18,92
	15	1104,71	51,98	17,84
	30	2139,07	103,30	19,58
	60	3219,89	216,46	28,40

C: concentração de Cd da solução em equilíbrio; q: quantidade de Cd adsorvido pelo experimento de adsorção;  $Q_d$ : quantidade dessorvida e;  $Q_d(\%)$ : porcentagem de Cd dessorvida, em relação à quantidade de Cd previamente adsorvida.



**Figura 4.** Proporção de Cd desorvido em solo e distintos materiais (porcentagem relativa à quantidade adsorvida).

Verifica-se que as maiores dessorções de Cd ocorreram no solo e no material de referência de CTC (montmorilonita). Por sua vez, tanto a adição de sienito quanto dos Hydropotash's (HYP-1 e HYP-2) reduziram significativamente a proporção de Cd desorvida.

Todos os materiais testados apresentaram menor proporção de dessorção relativa do que o solo, que teve proporções entre 78 e 97%. A alta dessorção de Cd da MMT demonstra ainda que para metais, os efeitos de adsorção não-específica oriundos da existência de CTC, embora significativos para adsorção de metais e outros cátions, são altamente reversíveis.

A menor dessorção proporcional observada nos materiais, tanto o ST, quanto nos seus derivados transformados por processo hidrotermal (HYP's) indica que parte do Cd está sendo adsorvido numa fase de menor reversibilidade, comum a fenômenos de interação específica, onde há comumente troca de ligantes. Outro efeito poderia ser a precipitação de  $\text{CdOH}_2$ , comum em condições onde se deseja a imobilização rápida de metais como o Cd (GABOS et al., 2011). No entanto, não é esperada a precipitação deste composto nas condições de pH a que os experimentos de adsorção e dessorção foram submetidos ( $\text{pH} = 6$ , MARCHI et al., 2015). Em aspectos

ambientais, esses resultados mostram que o sienito (HYP ou não) pode diminuir a disponibilidade do Cd e facilitar os processos de fitorremediação.

Estes resultados indicam que as hipóteses de que os agrominerais silicáticos possuem potencial de adsorção de Cd em solução e, de que adsorção do MPT no solo é aumentada pela aplicação do agromineral silicáticos, estavam corretas. Nesse sentido, nossa hipótese de que esse efeito é ainda mais pronunciado com a aplicação do material submetido a tratamento hidrotermal (Hydropotash), também estava correta.

## 2.5 Conclusões

A adsorção de Cd em solo com a adição de material submetido ao processo hidrotermal (Hydropotash) foi expressivamente aumentada, comparada ao solo (controle).

A adsorção de Cd nos HYP's é maior do que a adsorção proveniente do agromineral sienito sem a tecnologia hidrotermal.

A dessorção do Cd previamente adsorvido ao solo, ou ainda no material de referência de CTC (montmorilonita) é elevada, enquanto que esta se reduz significativamente com a adição tanto do agromineral sienito quanto dos Hydropotash's.

## 2.6 Referências bibliográficas

- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. de C.; de CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.
- ALLEONI, L. R. F. & CAMARGO, O. A. D. Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a Latossolos ácidos paulistas. **Scientia Agricola**, n. 51, p. 315-20. 1994.
- ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 1, p. 17-27, 2002.
- ATTA, A. M.; AL-LOHEDAN, H. A.; ALOTHMAN, Z. A.; ABDEL-KHALEK, A. A.; TAWFEEK, A. M. Characterization of reactive amphiphilic montmorillonite nanogels and

its application for removal of toxic cationic dye and heavy metals water pollutants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 374-384, 2015.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 1986. 94 p.

CASAGRANDE, J. C. & SOARES, M. R. Modelos químicos de adsorção. In: MELO, V. F. & ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**, p.130-186, 2009.

CHRISTENSEN, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations: VI. A model for zinc competition. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 34, n. 3, p. 305-314, 1987.

CICERI, D.; OLIVEIRA, M.; ALLANORE, A. Potassium fertilizer via hydrothermal alteration of K-feldspar ore. **Green Chemistry**, v. 19, n. 21, p. 5187-5202, 2017a.

CICERI, D.; OLIVEIRA, M.; STOKES, R. M.; SKORINA, T.; ALLANORE, A. Characterization of potassium agrominerals: Correlations between petrographic features, comminution and leaching of ultrapotassic syenites. **Minerals Engineering**, v. 102, p. 42–57, 2017b.

COLZATO, M. **Extração sequencial e cinética de sorção de cádmio em solos tropicais**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Tese de Doutorado, 2016. 108 p.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 420/2009**. 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

DOS SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAUJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018. 626 p.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise do solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 1997. 247 p.

FRANCHI, A. & DAVIS, A. P. Desorption of cádmium (ii) from artificially contaminated sediments. **Water, Air, and Soil Pollution**, n. 100, p. 181–196, 1997.

- GABOS, M. B.; CASAGRANDE, G.; ABREU, C. A.; FERREIRO, J. P. Uso da matéria orgânica como mitigadora de solo multicontaminado e do girassol como fitoextratora. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 12, p. 1298-1306, 2011.
- GRAY, C. W.; MCLAREN, R. G.; ROBERTS, A. H. C.; CONDRON, L. M. The effect of long-term phosphatic fertilizer applications on the amounts and forms of cadmium in soils under pasture in New Zealand. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 54, n. 3, p. 267-277, 1999.
- GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G.; GONÇALVES, V. C.; PINHO, P. J.; PIERANGELI, M. A. P.; REIN, T. A. **Metais em fertilizantes inorgânicos: avaliação de risco à saúde após a aplicação**. 2 ed. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2014.
- HARTER, R. D. & SMITH, G. Langmuir equation and alternate methods of studying “adsorption” reactions in soils. **Chemistry in the soil environment**, n. chemistryinthes, p. 167-182, 1981.
- ISO 11260-2011. **Soil quality – Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution**. 2011. 16 p.
- KHALID, S.; SHAHID, M.; NIAZI, N. K.; MURTAZA, B.; BIBI, I.; DUMAT, C. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 182, p. 247-268, 2017.
- LEE, S. Z.; ALLEN, H. E.; HUANG, C. P.; SPARKS, D. L.; SANDERS, P. F.; PEIJNENBURG, W. J. G. M. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. **Environmental Science & Technology**, n. 30, p. 3418-24, 1996.
- MALAMIS, S. & KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of hazardous materials**, v. 252, p. 428-461, 2013.
- MARCHI, G; VILAR, C. C.; O'CONNOR, G.; OLIVEIRA, L. M.; REATTO, A.; REIN, T. A. Surface Complexation Modeling in Variable Charge Soils: Prediction of Cadmium Adsorption. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 5, p. 1395-1405, 2015.
- MARTINS, E. S.; OLIVEIRA, C. G.; RESENDE, A. V. R.; MATOS, M. F. Agrominerais: rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura. In: LUZ, A. B. & LINS, F. A. F. (Eds.). **Rochas e minerais industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM,

205-223, 2008.

MARTINS, E. S.; RESENDE, A. V. D.; OLIVEIRA, C. G. D.; FURTINI NETO, A. E. Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B. da; CASTILHOS, Z. C. **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 380 p.

O'CONNELL, D. W.; BIRKINSHAW, C.; O'DWYER, T. F. Heavy metal adsorbents pre-pared from the modification of cellulose: a review. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 6709–6724, 2008.

PIERANGELI, M. A. P.; NÓBREGA, J. C.; LIMA, J. M. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 4, n. 1, p. 42-47, 2009.

QU, R.; ZENG, S.; DING, Q.; LIANG, Z.; WEI, D.; LI, J.; MA Y. Factors and Predictions for Cadmium Transfer from Soils into Tomato Plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 47, n. 13-14, p. 1612-1621, 2016.

REIN, T. A. **Surface chemical properties and nitrate adsorption of Oxisols from the Brazilian Savannas**. Ph.D. Dissertation, Cornell University, Ithaca, 2008. 509 p.

RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M. Mineralogia da argila de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 11, p. 17-23, 1987.

SANTOS, G. C. G. & RODELLA, A. A. Efeitos da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de Brassica juncea. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 4, p. 793-804, 2007.

SARWAR, N.; IMRAN, M.; SHAHEEN, M. R.; ISHAQUE, W.; KAMRAN, M. A.; MATLOOB, A.; REHIM, A.; HUSSAIN, S. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. **Chemosphere**, n. 171, p. 710-721, 2017.

SILVA, D. R. G.; MARCHI, G.; SPEHAR, C. R.; GUILHERME, L. R. G.; REIN, T. A.; SOARES, D. A.; ÁVILA, F. W. Characterization and nutrient release from silicate rocks and influence on chemical changes in soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 36, p. 951–962, 2012.



SPARKS, D. L. Sorption phenomena in soils. In: **Environmental soil chemistry**. 2 ed. Academic press, 2003. 352 p.

TAVARES, S. R. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos e fundamentos**. Rio de Janeiro. 1 edição, 2013, 157p.

TEIXEIRA, A. M. dos S.; GARRIDO, F. M. dos S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A. Effect of thermal treatments on the potassium and sodium availability in phonolite rock powder. **International Journal of Mineral Processing**, v. 145, p. 57-65, 2015.

YING, Q. M.; LOGAN, T. J.; TRAINA, S. J. Lead Immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. **Environmental Science and Technology**, n. 29, p. 1118-1126, 1995.

ZHANG, G.; BAI, J.; XIAO, R.; ZHAO, Q.; JIA, J.; CUI, B.; LIU, X. Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China. **Chemosphere**, v. 184, p. 278-288, 2017.

# **CAPÍTULO 3 – EFEITO DA APLICAÇÃO DE AGROMINERAIS SILICÁTICOS NA DISPONIBILIDADE DE CÁDMIO PARA PLANTAS EM SOLOS CONTAMINADOS**

## **3.1 Introdução**

Com o crescimento das atividades antrópicas, como urbanização, industrialização e produção de combustíveis fósseis, aumentou-se a concentração de MPTs, especialmente o Cd, em solos e águas subterrâneas, dificultando o cultivo de plantas em extensas áreas agrícolas e ocasionando sérios problemas ambientais. A importância dos estudos com contaminação de Cd dá-se em virtude de sua longa persistência no solo, o que facilita sua bioacumulação (KABATA-PENDIAS, 2001; FAN et al., 2010). No Brasil, os solos são considerados contaminados com Cd quando apresentam concentrações acima de  $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$  (valor de prevenção) ou de 3 a  $> 20 \text{ mg kg}^{-1}$  (valor de intervenção) (CONAMA, 2009).

Como o solo é um potencial depósito para o Cd, devido as suas características físicas, químicas e mineralógicas (ARAÚJO et al., 2002; ALLEONI et al., 2005; COLZATO, 2016; QU et al., 2016), torna-se imprescindível minimizar seu impacto no ambiente, uma vez que plantas cultivadas em ambientes com altas concentrações de Cd tem seus aspectos morfológicos e nutricionais alterados, causando menor produção de biomassa, o que pode resultar na degradação ambiental. Portanto, é fundamental diminuir as concentrações de Cd em solos contaminados.

O cultivo de plantas forrageiras em ambientes contaminados por MPTs tem se mostrado uma alternativa viável devido ao seu rápido crescimento, sistema radicular extenso, facilidade de cultivo e adaptação a condições adversas (ZHANG et al., 2010). No entanto, muitas vezes há dificuldade de estabelecimento da vegetação devido ao elevado grau de contaminação, pois o Cd pode degradar a clorofila e alterar a concentração de nutrientes nas plantas, o que dificulta o cultivo em ambientes com alta disponibilidade desse MPT (RABÊLO, 2014). Nesses casos é recomendável reduzir sua disponibilidade a um nível mais tolerável às plantas (GABOS et al., 2011).

Entre os materiais utilizados com a finalidade de reduzir a solubilidade dos MPTs no solo, pode-se citar montmorilonita, dolomita, bentonita e zeólitas (TICA et al., 2011; MKUMBO, 2012; ATTA et al., 2015; SUN et al., 2015), que promovem a adsorção dos metais, diminuindo sua biodisponibilidade, permitindo o desenvolvimento da vegetação e diminuindo o potencial de lixiviação. O fornecimento de agrominerais silicáticos somado ao cultivo de plantas forrageiras em ambientes contaminados por Cd também é uma alternativa interessante, uma vez que a

aplicação destes materiais, além de contribuir para o maior desenvolvimento das plantas, participa da formação de argilominerais secundários com elevada CTC permanente, aumento de pH e de saturação de elementos base no solo (MARTINS et al., 2008; MARTINS et al., 2010; SILVA et al., 2012; SANTOS et al., 2016; SOUZA et al. 2017), características que conferem maior potencial de adsorção ao Cd (ARAÚJO et al., 2002; ALLEONI et al., 2005; COLZATO, 2016; QU et al., 2016). Ainda, pode-se adotar de pré-tratamentos químicos e/ou térmicos, dos quais promovem modificações na estrutura dos minerais, afim de melhorar a eficiência dos agrominerais em adsorver MPTs (MALAMIS & KATSOU, 2013; ATTA et al., 2015; TEIXEIRA et al., 2015; CICERI et al., 2017b). Contudo, existem poucos relatos do efeito da aplicação destes materiais em solos contaminados com MPTs e poucos estudos mostram o efeito desta aplicação no desenvolvimento de plantas cultivadas em ambientes com alta disponibilidade de Cd, principalmente gramíneas forrageiras.

Em condições de alta disponibilidade, o Cd diminui o teor de clorofila, a altura das plantas e a absorção de nutrientes, o que repercute de maneira negativa no desenvolvimento das plantas, resultando em menor produção de massa seca. A hipótese testada foi que: o fornecimento de agrominerais silicáticos atenua essa perniciosidade, uma vez que a adição destes materiais pode adsorver o Cd à sua estrutura, tornando-o indisponível para absorção pelas plantas e; que esse efeito seja ainda mais pronunciado com a adição do agromineral submetido a tratamento hidrotermal (Hydropotash).

Em estudo de adsorção de Cd em solos tropicais, MARCHI et al. (2015) observaram início de formação de Cd precipitado em pH superior a 6,0. Neste caso, é impossível quantificar o Cd efetivamente indisponibilizado para a planta em detrimento da adição do Hydropotash. Diante disso, faz-se necessário que a comparação dos efeitos do Hydropotash (e de outros eventuais materiais) ocorra em condição onde se possa adicionar o material objeto de estudo ao solo de forma que se mantenha a incubação sem que haja diferenças bruscas de pH e, principalmente, que os valores não ultrapassem esse limite de 6,0. Com isso, sugere-se que seja realizado, previamente ao experimento de Cd em casa de vegetação, um teste de incubação dos solos com proporções crescentes dos materiais a serem utilizados no experimento, de modo a avaliar a mudança do pH durante o período de incubação. O teste de incubação deve definir a proporção adequada de Hydropotash para a incubação dos solos a serem utilizados nos experimentos de Cd de casa de vegetação. A dose adequada deverá ser aquela cujo pH resultante seja aproximadamente 5,5-6,5.

### 3.2 Objetivo

Avaliar o efeito da aplicação de agrominerais silicáticos na diminuição da disponibilidade de Cd para as plantas cultivadas em solos contaminados com este elemento.

### 3.3 Material e Métodos

Foi realizada a caracterização química dos agrominerais silicáticos utilizados nos tratamentos. A análise dos teores de óxidos totais foi realizada seguindo o protocolo de Fluorescência de Raio-X (FRX), onde: a amostra é finamente moída (<0.105 mm), seca em estufa a 105 °C, e preparada por fusão com tetraborato de lítio para então ter a quantificação por FRX dos 12 principais óxidos (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, BaO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A quantificação do teor de óxidos totais é obtida através de espectrômetro de FRX, modelo RAYNY EDX-700, Shimadzu, tensão de 15 kV, corrente de 320 µA, tempo de varredura de 100 min, em atmosfera de ar e modo líquido.

#### 3.3.1 Teste de incubação

O teste de incubação foi realizado no Laboratório de Pedologia da Embrapa Cerrados, em copos descartáveis com 40 g de solo. Foram utilizados dois tipos de solos, sendo um Latossolo de textura arenosa e outro de textura argilosa, ambos coletados na camada 5-20 cm do perfil do solo. Os materiais testados foram: sienito de Triunfo submetido a tratamento hidrotermal (Hydropotash, HYP-2), sienito de Triunfo (rocha original do Hydropotash, ST) e o calcário dolomítico (utilizado como tratamento controle).

Para confecção da curva de pH, os materiais testados (Hydropotash e sienito) foram adicionados aos solos nas proporções de 0 (branco); 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e; 8,0% (m/m), enquanto, o tratamento referência de pH (calcário dolomítico) nas proporções de 0 (branco); 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5 e; 1,0% (m/m).

Todos os tratamentos foram incubados mantendo a umidade a 60% da capacidade máxima de retenção, conduzidos em triplicata, por um período de 21 dias. O pH foi aferido em três tempos distintos, sendo eles: aos 7, 14 e 21 dias após a incubação.

### 3.3.2 Experimento de casa de vegetação

O experimento foi conduzido em casa de vegetação na unidade experimental da Embrapa Cerrados (S 15° 36' 22", W 47° 42' 41"), em vasos de polipropileno preenchidos com 2 kg de solo. Foram utilizados dois Latossolos (DOS SANTOS et al., 2018), sendo um de textura arenosa e outro de textura argilosa, coletados na camada de 5-20 cm do perfil do solo provenientes da Unidade Experimental da Embrapa Cerrados. Amostras dos solos foram analisadas para verificação das características físico-químicas (CAMARGO et al., 1986; RAIJ et al., 2001).

Os solos foram experimentalmente contaminados com o elemento Cd na dose de intervenção industrial, 20 mg kg<sup>-1</sup> (CONAMA, 2009), e mantidos incubados com umidade de 70% da capacidade máxima de retenção de água por período de 45 dias.

### 3.3.3 Delineamento experimental

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. Os tratamentos foram: calcário (material referência de pH); sienito de Triunfo (ST); sienito de Triunfo submetido a processo hidrotermal (Hydropotash) em duas temperaturas e tempos de processamento distintos (HYP-1 e HYP-2; descritos em CICERI et al., 2017a e CICERI et al., 2017b); bentonita (BE, material referência de CTC) + cloreto de potássio (KCl, como fonte potássica); calcário + ST; calcário + KCl e; calcário + BE + KCl. Aplicados aos solos previamente contaminados. Para efeito de comparação, foi acrescentado tratamento controle, onde utilizou-se somente os solos contaminados.

A representação dos tratamentos e doses dos materiais adicionados aos solos são apresentados na Figura 5. As doses foram baseadas na resposta observada no teste de uncubação dos solos, onde: no solo arenoso aplicou-se aos vasos preenchidos com 2 kg de solo: 4 g de HYP, 4 g de ST, 2 g de calcário, 9,2 g de BE e 0,8 g de KCl aos respectivos tratamentos onde os materiais foram utilizados e; no solo argiloso aplicou-se 20 g de HYP, 20 g de ST, 5 g de calcário, 45,9 g de BE e 0,8 g de KCl ,adicionados em seus respectivos tratamentos.

Dose de Cd = 20 mg kg <sup>-1</sup> (Intervenção industrial)	<b>Solo Arenoso</b> 2 kg (Controle)	<b>Solo Argiloso</b> 2 kg (Controle)	Cultura teste: Milheto
	<b>Hydropotash-1</b> 4 g HYP-2 (0,2% HYP)	<b>Hydropotash-1</b> 20 g HYP-1 (1% HYP)	
	<b>Hydropotash-2</b> 4 g HYP-2 (0,2% HYP)	<b>Hydropotash-2</b> 20 g HYP-2 (1% HYP)	
	<b>Sienito de Triunfo + Calcário</b> 4 g ST + 2 g calcário (Rocha original do HYP)	<b>Sienito de Triunfo + Calcário</b> 20 g ST + 5 g calcário (Rocha original do HYP)	
	<b>Calcário</b> 2 g calcário (pH similar a 0,2% HYP)	<b>Calcário</b> 5 g calcário (pH similar a 1% HYP)	
	<b>Bentonita + KCl</b> 9,2 g BE + 0,8 g KCl (CTC e K similar a 0,2% HYP)	<b>Bentonita + KCl</b> 45,9 g BE + 0,8 g KCl (CTC e K similar a 1% HYP)	
	<b>KCl + Calcário</b> 0,8 g KCl + 2 g calcário (K e pH similar a 0,2% HYP)	<b>KCl + Calcário</b> 0,8 g KCl + 5 g calcário (K e pH similar a 1% HYP)	
	<b>Bentonita + Calcário + KCl</b> 9,2 g BE + 2 g calcário + 0,8 g KCl (CTC, pH e K similar a 0,2% HYP)	<b>Bentonita + Calcário + KCl</b> 45,9 g BE + 5 g calcário + 0,8 g KCl (CTC, pH e K similar a 1% HYP)	

**Figura 5.** Desenho do experimento de Cd implantado em casa de vegetação.

Após aplicação dos tratamentos, os solos foram mantidos em incubação por mais 21 dias, até a fase de plantio. A cultura do milho foi utilizada como cultura teste.

### 3.3.4 Adubação, semeadura e condução do experimento

A adubação de macro e micronutrientes, foi realizada de acordo com os resultados da análise de solo e recomendações para o cultivo de milho (SOUSA & LOBATO, 2004).

Após a incubação do solo, foram semeadas cerca de dez sementes por vaso. Não sendo realizado o desbaste após a germinação devido a dificuldade de estabelecimento da cultura causada pela presença do Cd.

As plantas foram irrigadas diariamente com água deionizada, buscando manter a umidade do solo em aproximadamente 70% da capacidade máxima de retenção de água durante a condução

do experimento.

### 3.3.5 Avaliações

Ao longo do período de condução do experimento avaliou-se o desenvolvimento das plantas e os sintomas de fitotoxicidade de Cd.

Aos 60 dias após emergência (DAE): as plantas foram coletadas, lavadas, secas a 60° C por 72 horas, pesou-se a massa seca da parte aérea (MS) e foram posteriormente moídas para as análises de tecido vegetal (Cd total, macro e micronutrientes) e; o solo foi amostrado para análises de macronutrientes (P, K, Ca, Mg e Al), Cd total e disponível e, pH em água.

As análises de tecido vegetal e de solo foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (UFLA - MG).

#### 3.3.5.1 Análise de tecido vegetal

Para a análise multielementar utilizou-se o método da digestão nitro-perclórica (SILVA, 2009), onde: pesou-se 0,2 g de amostra de tecido vegetal, foi adicionado 10 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) mais 2 mL de ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>), foram misturados nas amostras e deixado em repouso durante 2 h para uma pré-digestão; a seguir, iniciou-se a digestão no bloco digestor com elevação gradual da temperatura até 190 °C, permanecendo em digestão por mais 2 h. Ao término desse prazo as amostras foram retiradas do bloco, resfriadas em temperatura ambiente, adicionado mais 10 mL de água destilada aos extratos digeridos e reservados para se proceder as leituras multielementares em ICP-EOS.

A determinação do N foi feita pelo método Kjeldahl (SILVA, 2009), onde: foi pesado 0,2 g de amostra, adicionado 10 mL de solução ácida sulfo-cúprica e levado ao bloco digestor para fervura da solução, durante cerca de 1 h, até completar a digestão da matéria orgânica; após, foi retirada do bloco e resfriadas em temperatura ambiente para seguir para a destilação, onde: adicionou-se 40 mL de água destilada ao extrato digerido mais 3 gotas da solução indicadora de coloração. Em erlenmeyer colocou-se 10 mL de ácido bórico 4%. Os tubos com os extratos digeridos foram colocados no digestor, adicionados 60 mL da solução NaOH 40% através do funil indutor do aparelho e o erlenmeyer posicionado na saída do destilador. Iniciada a destilação, recolheu-se as amostras após completar 50 mL de solução destilada no erlenmeyer e seguida para a titulação na bureta eletrônica, onde: em agitação, adicionou-se gradualmente solução de ácido sulfúrico 0,1 mol à solução destilada até a virada da coloração e anotado o volume de ácido

sulfúrico gasto na titulação para o cálculo do N das amostras.

### 3.3.5.2 Análise de solo

As análises de solo foram realizadas após triagem e peneiramento das amostras de solo em peneiras com malha de 0,2 mm.

As análises de macronutrientes (P e K) e Cd disponível foram realizadas pelo método Mehlich-1 (SILVA, 2009), onde: com auxílio de um cachimbo volumétrico, colocou-se 10 g de amostra de solo em erlenmeyer, foi adicionado 50 mL da solução extratora de Mehlich-1, agitou-se a mistura por 5 min em agitador mecânico e filtrado imediatamente a suspensão. Para Ca, Mg e Al fez-se a extração com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (SILVA, 2009), colocando 10 g de amostra de solo em erlenmeyer, adicionado 100 mL da solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e, após agitação por 15 min seguida de repouso por 1 h, filtrou-se suspensão. Os extratos filtrados foram reservados para a determinação dos elementos por espectrofotometria de absorção atômica.

Para as análises de Cd total nos solos foi realizada a digestão em forno de microondas (DMIC) pelo método de extração em ácido nítrico (SILVA, 2009), onde: pesou-se 0,5 g de amostra de solo, adicionou-se 10 mL de HNO<sub>3</sub> e colocados para aquecer em forno de microondas por 10 min a 0,76 MPa e 175 °C. Posteriormente, o extrato obtido foi filtrado, adicionou-se mais 10 mL de água destilada e reservado para se proceder a leitura do elemento em absorção atômica.

### 3.3.6 Análise estatística

A análise estatística foi realizada por meio do programa “R” (R Core Team, 2018).

Os dados foram analisados e submetidos ao teste de Shapiro-Wilk à 5% de probabilidade, para a verificação das normalidades dos resíduos, e de Bartlett à 5% de probabilidade, para a verificação da homogeneidade de variância. Posteriormente, os dados foram submetidos à análise da variância (teste F). Quando significativos, os tratamentos foram comparados por meio do teste de LSD, ao nível de 5% de probabilidade.

## 3.4 Resultados e discussão

Na Tabela 7 é apresentada as características físicas e química dos solos utilizados no experimento. A caracterização química dos demais materiais utilizados nos tratamentos é



apresentada na Tabela 8.

**Tabela 7:** Caracterização físico-química dos Latossolos arenoso e argiloso.

	Granulometria (g kg <sup>-1</sup> )				
	Areia	Argila	Silte		
Solo arenoso	841	123	36		
Solo argiloso	548	429	23		
	Teor total (mmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup> ) <sup>(*)</sup>				
	P <sup>(1)</sup>	K <sup>(2)</sup>	Ca <sup>(2)</sup>	Mg <sup>(2)</sup>	H+Al <sup>(3)</sup>
Solo arenoso	3	0,9	1	0,8	45
Solo argiloso	3	0,9	1	1	61
	Atributos químicos				
	CTC (mmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup> )	pH (em CaCl <sub>2</sub> )	CO (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(4)</sup>		
Solo arenoso	45,3	4,1	7		
Solo argiloso	61,3	4,1	10		

CTC: capacidade de troca catiônica em pH 7. <sup>(\*)</sup>RAIJ et al., 2001; <sup>(1)</sup>método colorimétrico extraído com resina trocadora de íons; <sup>(2)</sup>extração com resina trocadora de íons e determinação em espectrofotômetro de emissão atômica; <sup>(3)</sup>acidez potencial extraído com tampão SMP e; <sup>(4)</sup>Carbono orgânico (EMBRAPA, 1997).

**Tabela 8:** Caracterização do sienito de Triunfo, de seus derivados submetidos a processo hidrotermal (Hydropotash's) e da bentonita.

MATERIAL	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
	----- (%) -----			
Sienito de Triunfo	61,6	18,3	2,21	0,1
Hydropotash-1	50,7	13,1	2,89	15,5
Hydropotash-2	50,3	13,0	2,81	15,6
Bentonita	65,7	15,7	5,44	0,45
	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O
	----- (%) -----			
Sienito de Triunfo	0,1	0,23	0,349	0,53
Hydropotash-1	0,85	0,39	0,186	1,15
Hydropotash-2	0,84	0,38	0,178	1,21
Bentonita	1,51	0,77	0,05	0,64
	K <sub>2</sub> O	MnO	BaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	----- (%) -----			
Sienito de Triunfo	14,9	0,06	1,27	-
Hydropotash-1	9,96	0,06	0,49	0,03
Hydropotash-2	9,88	0,06	0,51	0,03
Bentonita	2,13	0,05	0,09	0,01

	<b>CTC<sup>(*)</sup></b> <b>(mmolc kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>IS</b> <b>(%)</b>	<b>pH</b> <b>(em H<sub>2</sub>O)</b>
Sienito de Triunfo	13,51	0,002	7,36
Hydropotash-1	1970,74	9,370	12,63
Hydropotash-2	529,75	5,013	11,25
Bentonita	183,02	-	9,03

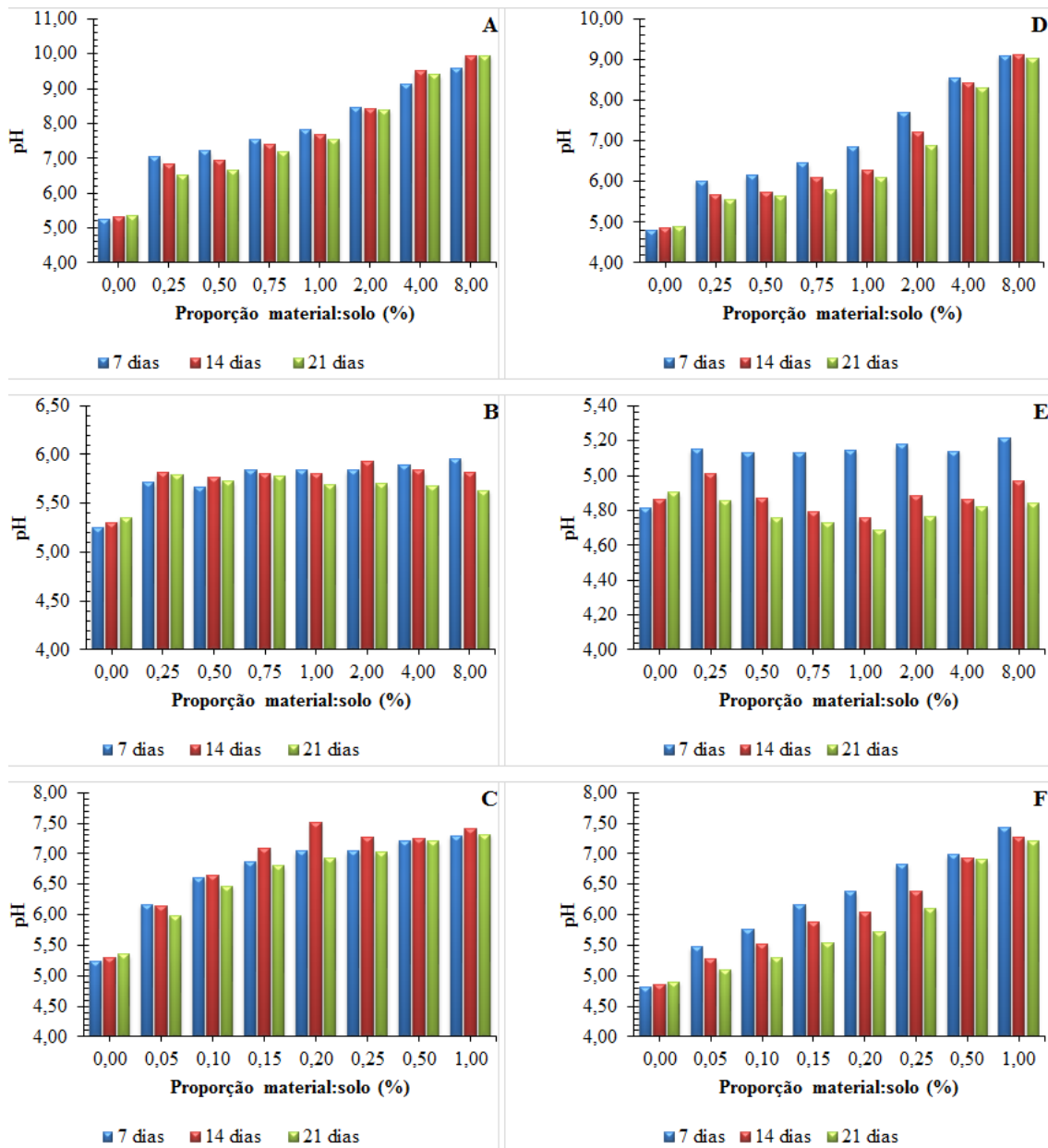
IS: Índice salino. <sup>(\*)</sup>mensurada por determinação indireta de adsorção de Mg (ISO 11260, 2011).

### 3.4.1 Teste de incubação

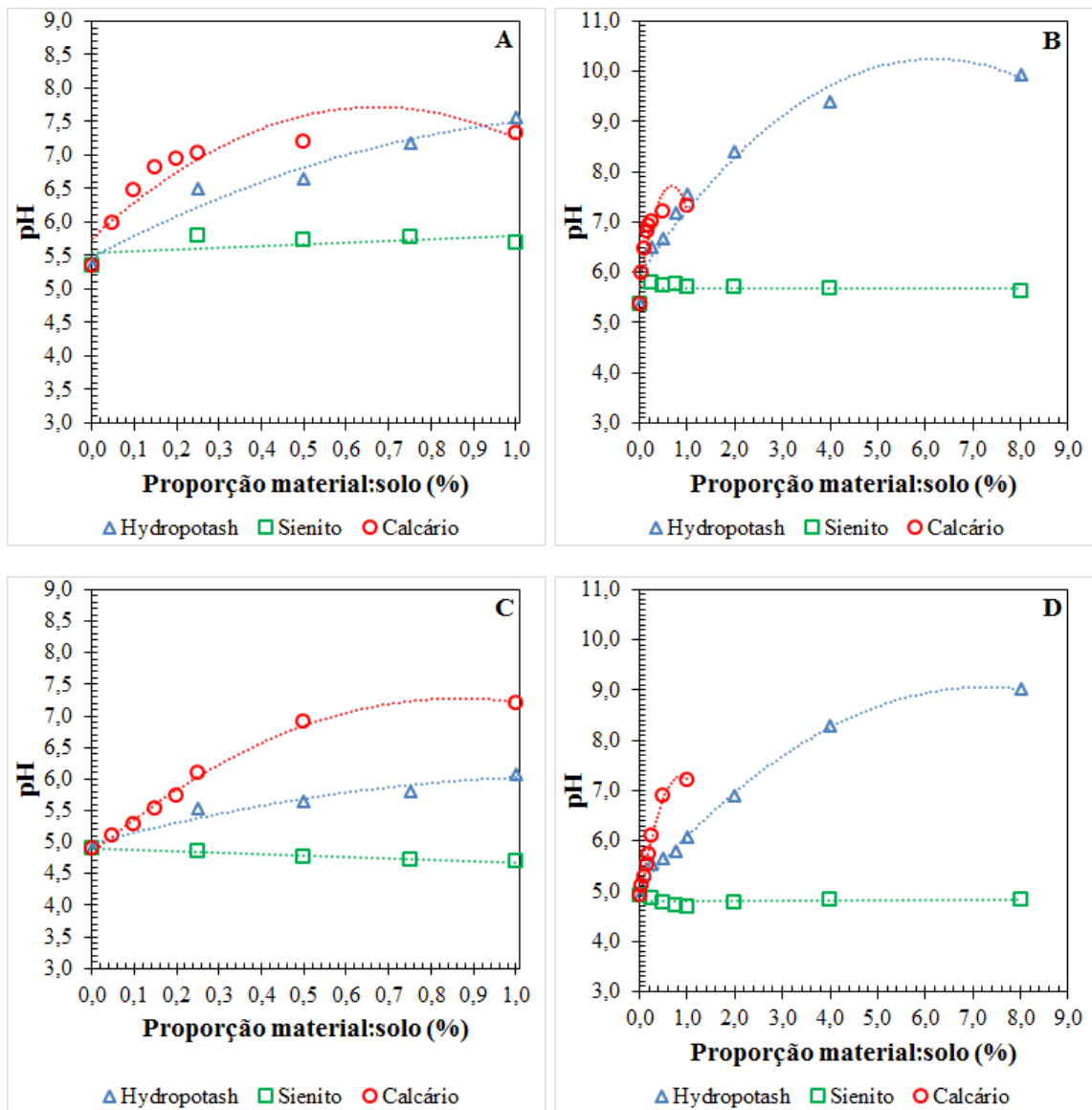
Observou-se que as leituras de pH realizadas aos 7 e 14 dias de incubação ainda não se encontraram estabilizadas (Fig. 6). Houve redução do pH com o tempo de incubação. Aos 21 dias o pH foi menor em todos os materiais (Fig. 6), pois ambos os solos encontraram-se tamponados. Por isso considerou-se as curvas do 21º dia de incubação para as tomadas de decisões. Assim, 21 dias seria o tempo mínimo de incubação recomendado após aplicação dos agrominerais silicáticos ao solo contaminado.

Observou-se que a aplicação de Hydropotash possui efeito corretivo de pH do solo. No solo arenoso elevou-se o pH a 7 com a aplicação de 0,25% de calcário (Fig. 7A; 7B), enquanto o mesmo pH foi atingido com a aplicação de 0,75% de Hydropotash. A aplicação de 0,5% de calcário elevou o pH do solo argiloso a 7 e com o Hydropotash, o pH atingiu 7 quando aplicado 2,0% (Fig. 7C; 7D). Em ambos os solos observou-se relação calcário:Hydropotash de 1:3.

Considerando a faixa de pH do solo adequada para a condução do experimento de casa de vegetação (~ 6,0). No solo arenoso, o pH ideal foi alcançado com a aplicação de 0,1% de calcário e, para o Hydropotash, com a aplicação de 0,2%. No solo argiloso, foi aplicado 0,25% de calcário para atingir o pH ideal, o mesmo que foi alcançado com a aplicação de 1% de Hydropotash. Ambos alcançados com o mínimo de 21 dias após incubação. Essa diferença nas proporções ideais de materiais a serem utilizados no experimento de Cd em casa de vegetação pode ser justificada pela diferença na capacidade de tamponamento de cada solo.



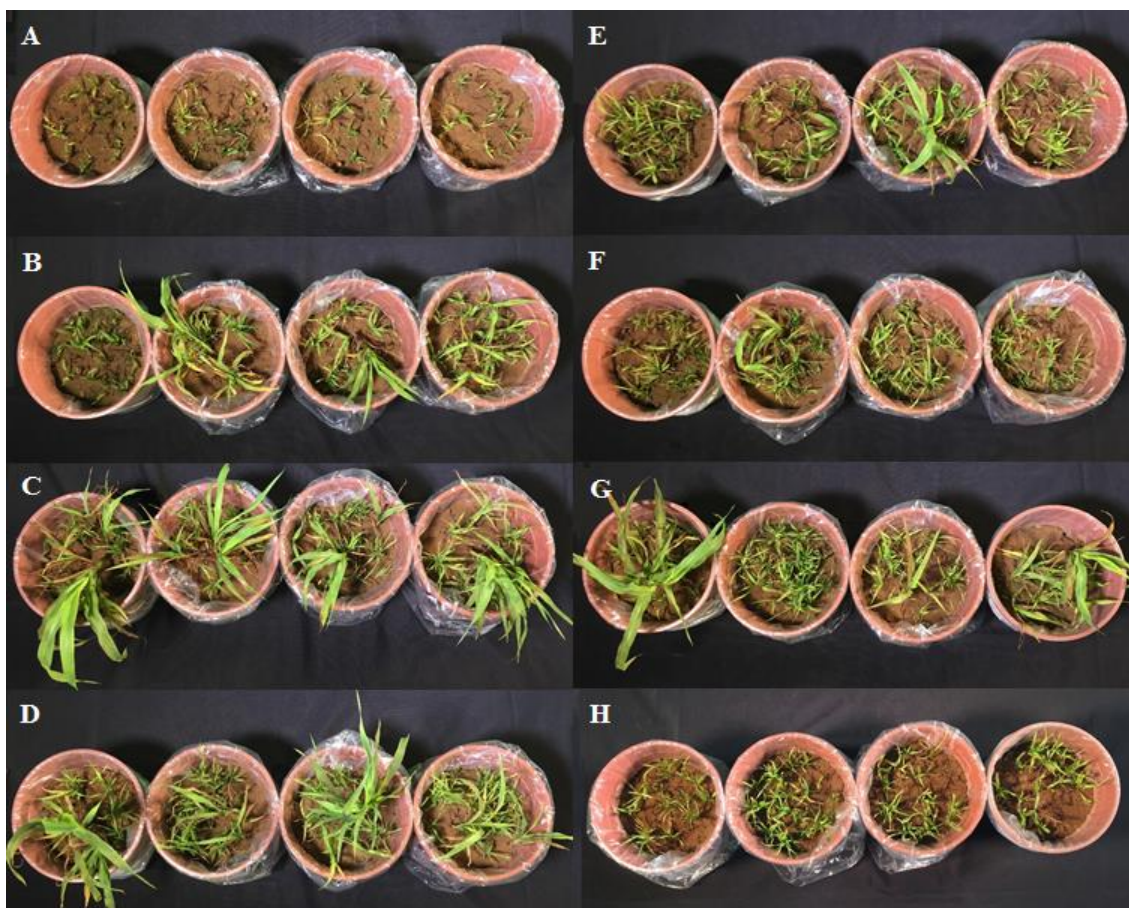
**Figura 6.** Incubação de solo arenoso e argiloso sob aplicação de diferentes materiais sortivos. A) Solo arenoso sob aplicação de Hydropotash; B) Solo arenoso sob aplicação de sienito; C) Solo arenoso sob aplicação de calcário; D) Solo argiloso sob aplicação de Hydropotash; E) Solo argiloso sob aplicação de sienito; F) Solo argiloso sob aplicação de calcário.



**Figura 7.** Curva de pH aos 21 de incubação de solo arenoso e argiloso sob aplicação de diferentes materiais sortivos. A) Escala 0,1-1,0 do solo arenoso; B) Escala 1,0-9,0 do solo arenoso; C) Escala 0,1-1,0 do solo argiloso; D) Escala 1,0-9,0 do solo argiloso.

### 3.4.2 Desenvolvimento das plantas e sintomas de fitotoxicidade de cádmio

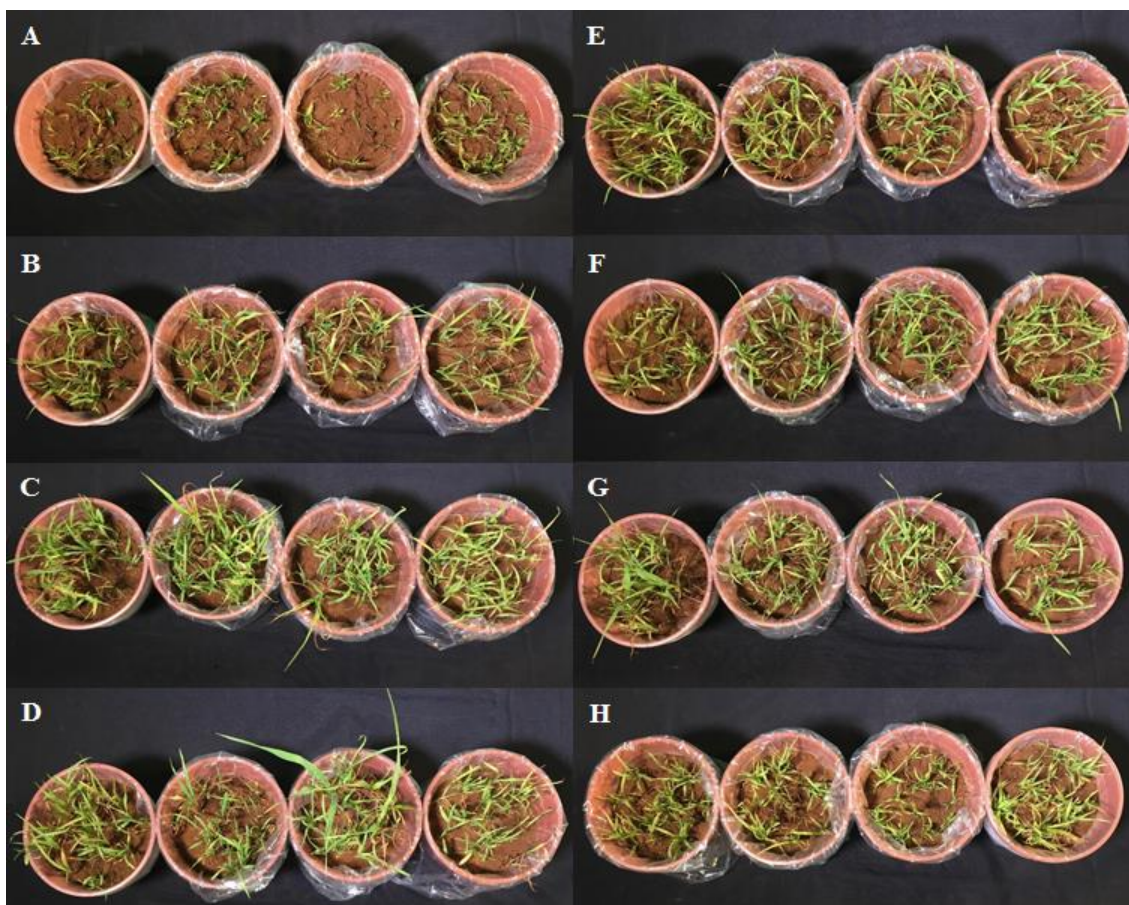
O desenvolvimento das plantas em função dos tratamentos pode ser avaliado visualmente pela Figura 8 (solo arenoso) e Figura 9 (solo argiloso).



**Figura 8.** Desenvolvimento de plantas de milho conduzidas em solo arenoso contaminado com Cd e sob aplicação de agrominerais silicáticos. A) Controle; B) Calcário; C) HYP-1; D) HYP-2; E) Calcário + KCl; F) Calcário + ST; G) Calcário + BE + KCl; H) BE + KCl.

Nos vasos onde o experimento foi implantado em solo arenoso observa-se que o tratamento controle apresentou o pior desenvolvimento das plantas e os tratamentos que se destacaram positivamente dos demais foram HYP-1, HYP-2 e calcário + BE + KCl, que apresentaram desenvolvimento das plantas superior aos demais tratamentos (Fig. 8).

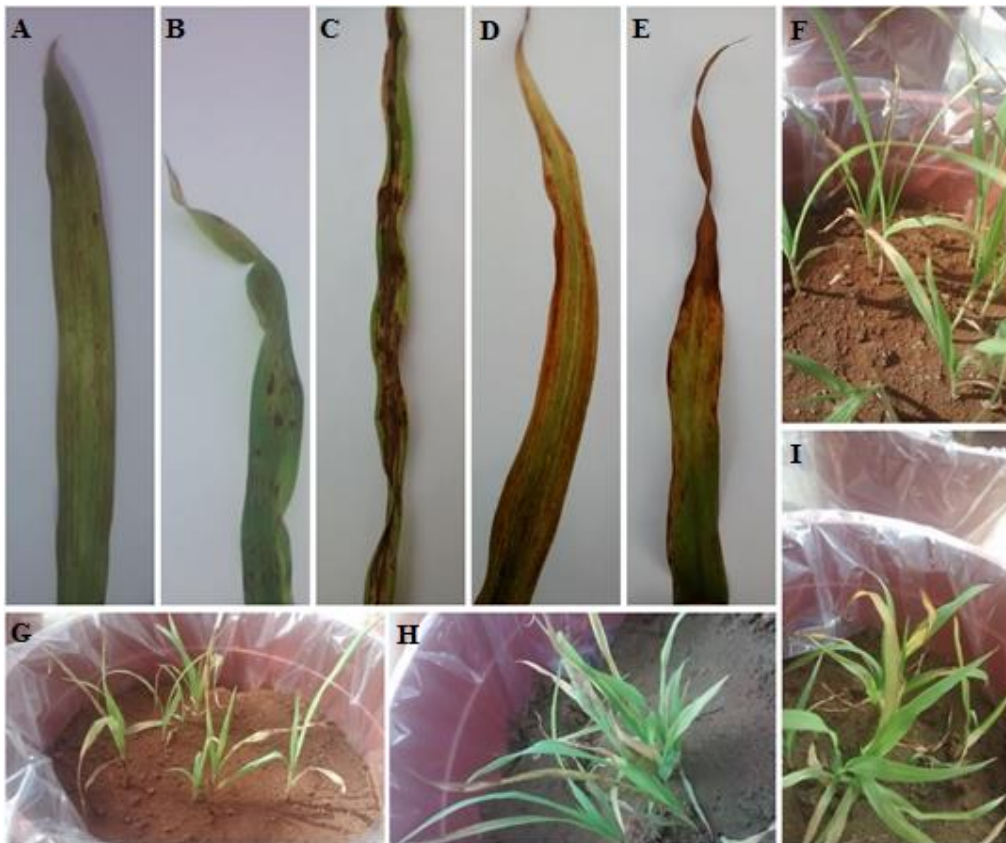
A mesma tendência foi observada nos vasos do experimento em solo argiloso, porém com diferenciação visivelmente menos acentuada, as plantas que apresentaram desenvolvimento superior aos demais são oriundas dos tratamentos sob aplicação de HYP-1 e HYP-2 e, o tratamento controle exibiu o menor desenvolvimento das plantas (Fig. 9).



**Figura 9.** Desenvolvimento de plantas de milho conduzidas em solo argiloso contaminado com Cd e sob aplicação de agrominerais silicáticos. A) Controle; B) Calcário; C) HYP-1; D) HYP-2; E) Calcário + KCl; F) Calcário + ST; G) Calcário + BE + KCl; H) BE + KCl.

Em todos os tratamentos foi possível observar a presença de manchas necróticas ao longo das nervuras centrais e secundárias das folhas (Fig. 10A; 10B; 10C; 10D; 10E). Sintomas visuais de fitotoxicidade do Cd nas plantas incluem a presença de manchas e necroses, clorose, nervura avermelhada, raízes marrons e redução do crescimento (POMPELLI, 2016).

A presença de Cd nos tratamentos minimizou a formação de clorofila (observada pelo amarelecimento das plantas), influenciando no processo de fotossíntese e no desenvolvimento das plantas (Fig. 10F; 10G). Corroborando com as afirmativas de ASOPA et al. (2016), que observaram clorose foliar, comum na toxicidade de Cd, comprometendo a atividade fotossintética devido à redução no teor total de clorofila. Observou-se um certo encurtamento do espaço nos entrenós, causando uma aparência de nanismo nas plantas (Fig. 10H; 10I).



**Figura 10.** Sintomas de toxicidade de Cd em plantas de milho cultivadas em solos contaminados.

Quando plantas são expostas ao Cd ocorre um desarranjo no desenvolvimento e na diferenciação celular no estágio juvenil, afetando diretamente o crescimento vegetal (SINGH et al., 1991).

Resultados semelhantes foram observados em outros cereais, como o trigo (ASOPA et al., 2016), cevada (GONZALEZ et al., 2015) e milho (EKMEKCI et al., 2008). Além de deteriorar as condições do solo agrícola, a presença do Cd leva a um menor crescimento dos cereais. ASOPA et al. (2016), registraram redução drástica no desenvolvimento das plantas com o aumento da exposição ao metal.

Mesmas tendências também podem ser encontradas em espécies leguminosas. Estudo realizado por SANTOS et al. (2013), mostrou que a presença do Cd (a partir de  $5,62 \text{ mg kg}^{-1}$ ) reduziu o teor de clorofila em plantas de feijão, causando redução no crescimento destas.

### 3.4.3 Análise de tecido vegetal

A Tabela 9 apresenta os resultados de MS; exportação de N, P, K e Cd e; teor de Cd, para as plantas cultivadas nos solos arenoso e argiloso.

**Tabela 9:** Produção de MS, exportação de N, P, K e Cd e teor de Cd de plantas de milho cultivadas em solo arenoso e argiloso contaminados com Cd e sob aplicação de agrominerais silicáticos.

Tratamento	Solo arenoso																	
	MS		N *		P *		K *		Cd <sup>(1)</sup>		Cd <sup>(2)</sup>							
	---- g vaso <sup>-1</sup> ----		----- mg vaso <sup>-1</sup> -----		----- mg kg <sup>-1</sup> -----		----- µg vaso <sup>-1</sup> -----											
Controle	0,35	±0,05	d	11,52	±3,08	d	1,22	±0,17	d	4,09	±0,59	d	398,55	±62,36	a	142,94	±39,92	d
Calcário	0,79	±0,27	bc	34,28	±10,57	bc	1,84	±0,17	bc	11,20	±3,34	c	379,73	±43,29	abc	297,28	±90,85	abc
HYP-1	1,48	±0,39	a	58,80	±13,72	a	3,07	±1,02	a	32,39	±9,41	a	297,97	±42,95	cd	439,93	±140,14	a
HYP-2	1,42	±0,32	a	50,63	±7,43	a	2,87	±0,72	a	31,78	±7,34	a	266,97	±41,06	d	372,80	±59,96	ab
Calcário+KCl	0,76	±0,27	c	31,62	±8,99	c	1,49	±0,33	cd	21,47	±1,09	b	386,02	±72,19	ab	279,13	±30,83	bc
Calcário+ST	0,67	±0,07	cd	31,19	±2,46	c	1,53	±0,18	cd	10,32	±1,86	c	432,09	±100,59	a	284,06	±47,26	bc
Calcário+BE+KCl	1,13	±0,42	ab	48,05	±15,33	ab	2,33	±0,93	ab	35,59	±13,64	a	298,87	±63,73	bcd	346,92	±174,09	ab
BE+KCl	0,58	±0,1	cd	26,50	±6,58	c	1,41	±0,3	cd	16,01	±2,98	b	367,49	±20,54	abc	212,86	±44,73	c

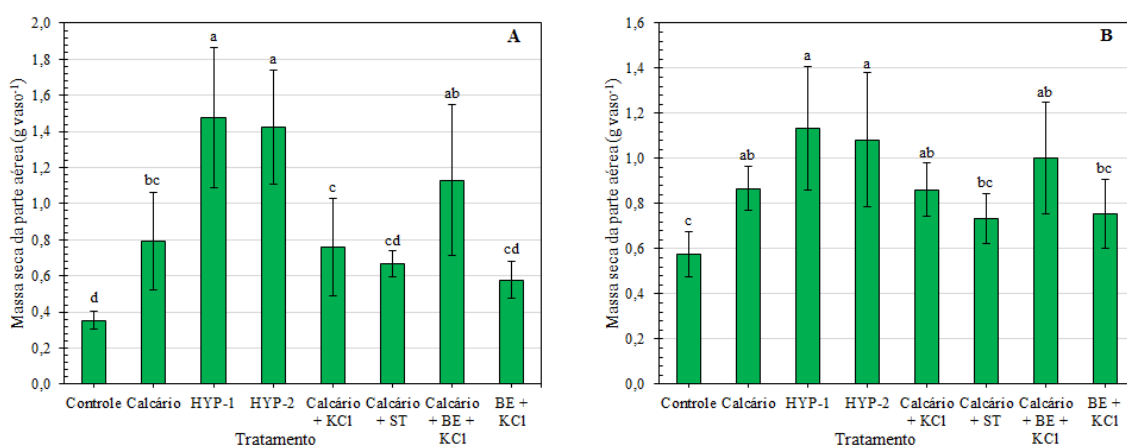
  

Tratamento	Solo argiloso																	
	MS		N *		P *		K *		Cd <sup>(1)</sup>		Cd <sup>(2)</sup>							
	---- g vaso <sup>-1</sup> ----		----- mg vaso <sup>-1</sup> -----		----- mg kg <sup>-1</sup> -----		----- µg vaso <sup>-1</sup> -----											
Controle	0,58	±0,1	c	21,43	±4,32	c	1,94	±0,47	a	7,31	±1,2	d	494,44	±107,17	a	291,89	±106,44	a
Calcário	0,87	±0,1	ab	29,17	±3,06	bc	1,06	±0,07	c	13,15	±0,95	c	88,14	±7,9	c	76,15	±8,44	c
HYP-1	1,13	±0,27	a	39,73	±7,5	a	1,54	±0,36	ab	41,50	±9,29	a	62,02	±6,74	d	69,33	±11,13	cd
HYP-2	1,08	±0,3	a	35,87	±9,21	ab	1,29	±0,51	bc	44,52	±16,34	a	66,22	±10,16	d	70,12	±11,85	cd
Calcário+KCl	0,86	±0,12	ab	29,91	±4,86	bc	1,12	±0,14	bc	34,66	±5,68	a	88,93	±6,21	c	76,61	±11,98	c
Calcário+ST	0,73	±0,11	bc	28,55	±6,03	bc	1,11	±0,2	bc	12,75	±1,56	c	73,92	±4,47	cd	53,83	±5,86	d
Calcário+BE+KCl	1,00	±0,25	ab	32,56	±6,8	ab	1,26	±0,37	bc	35,19	±8,7	a	80,32	±6,09	c	80,75	±22,41	c
BE+KCl	0,76	±0,15	bc	33,83	±7,05	ab	1,36	±0,2	bc	20,18	±3,16	b	215,80	±46,81	b	158,03	±11,8	b

\*extraídos pelo método de digestão nitro-perclórica e determinado por leitura em ICP-OES; <sup>(1)</sup>Teor de Cd; <sup>(2)</sup>Exportação de Cd. Médias seguidas por letras diferentes nas colunas indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD ao nível de 5% de probabilidade.



Para a produção de MS (Fig. 11A; 11B), os tratamentos com os HYP's e o calcário + BE + KCl destacaram-se positivamente dos demais, indicando que os HYP's possuem atividades de correção de pH, influência de CTC e fertilização potássica. A combinação de ambos fatores proporcionou melhor remediação do solo, além de melhor desenvolvimento das plantas, possibilitando uma “fitorremediação”, uma vez que possibilitou a cultura a estabelecer-se. Além disso, a disponibilidade de Si (presente no ST, HYP's e BE; Tabela 8) faz com que o Cd seja translocado de forma ineficiente, ficando retido na raiz, assim seu efeito fitotóxico é diminuído (ZHANG et al., 2008). Essa tendência foi observada em ambos os solos. No entanto, menos acentuada no solo argiloso devido a sua capacidade de tamponamento de pH, corroborando com o resultado observado por MELO & ALLEONI (2011).



**Figura 11.** Produção de massa seca da parte aérea das plantas de milho. A) Solo arenoso; B) Solo argiloso. Letras diferentes indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD, a 5% de probabilidade e; barras de erro representam erro padrão.

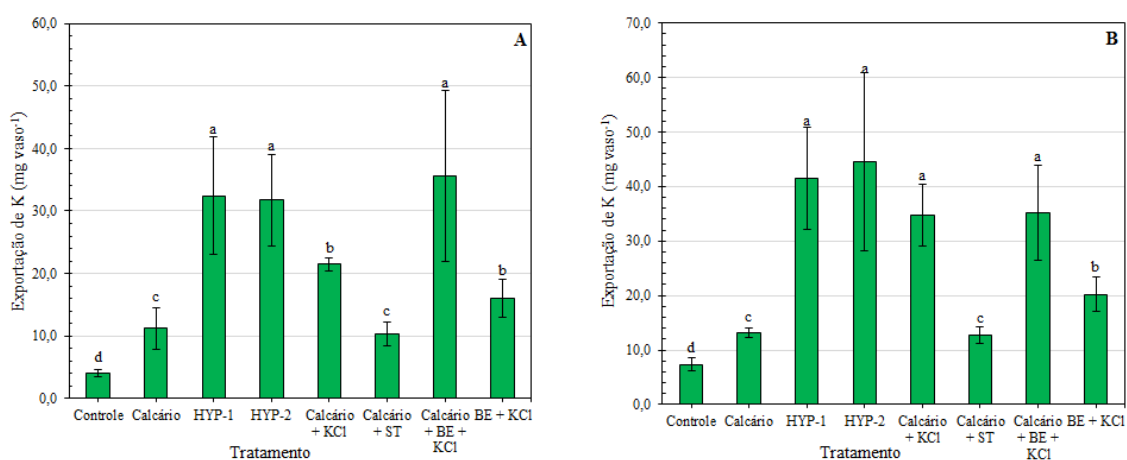
O tratamento controle apresentou o pior desempenho devido à ausência de atividades de correção de pH, influência de CTC e fertilização potássica. Concordando com RABÊLO (2014), que observou que gramíneas cultivadas em ambiente com alta disponibilidade de Cd (a partir de 0,5 mmol L<sup>-1</sup>) apresentaram diminuição de até 60% na produção de perfilhos e 89% no número folhas, devido a maior quantidade de Cd absorvido, resultando na queda de até 65% na produção de MS. SANTOS et al. (2013) encontrou resultado semelhante para o feijão, onde a aplicação da dose de 5 mg kg<sup>-1</sup> de Cd provocou a diminuição de até 40% na produção de MS.

Além da produção de MS, outro importante impacto negativo causado pelo Cd às plantas está relacionado à absorção de nutrientes, uma vez que há competição entre este metal e os nutrientes pelos sítios de absorção (CLEMENS, 2006).

Sobre a exportação de N, os valores deste elemento apresentaram-se inferiores nos tratamentos com maiores teores de Cd (Tabela 9). Corroborando com RABÊLO et al. (2018),

observando que as concentrações de N nos tecidos da planta diminuem em condições de alta disponibilidade de Cd. Também, LOPES JÚNIOR (2014) observou queda ~ 40% no teor de N das folhas de plantas tratadas com doses a partir de 50 mg kg<sup>-1</sup> de Cd. O Cd pode interferir na síntese proteica e provocar estresse oxidativo (CUYPERS et al., 2010; GALLEGO et al., 2012).

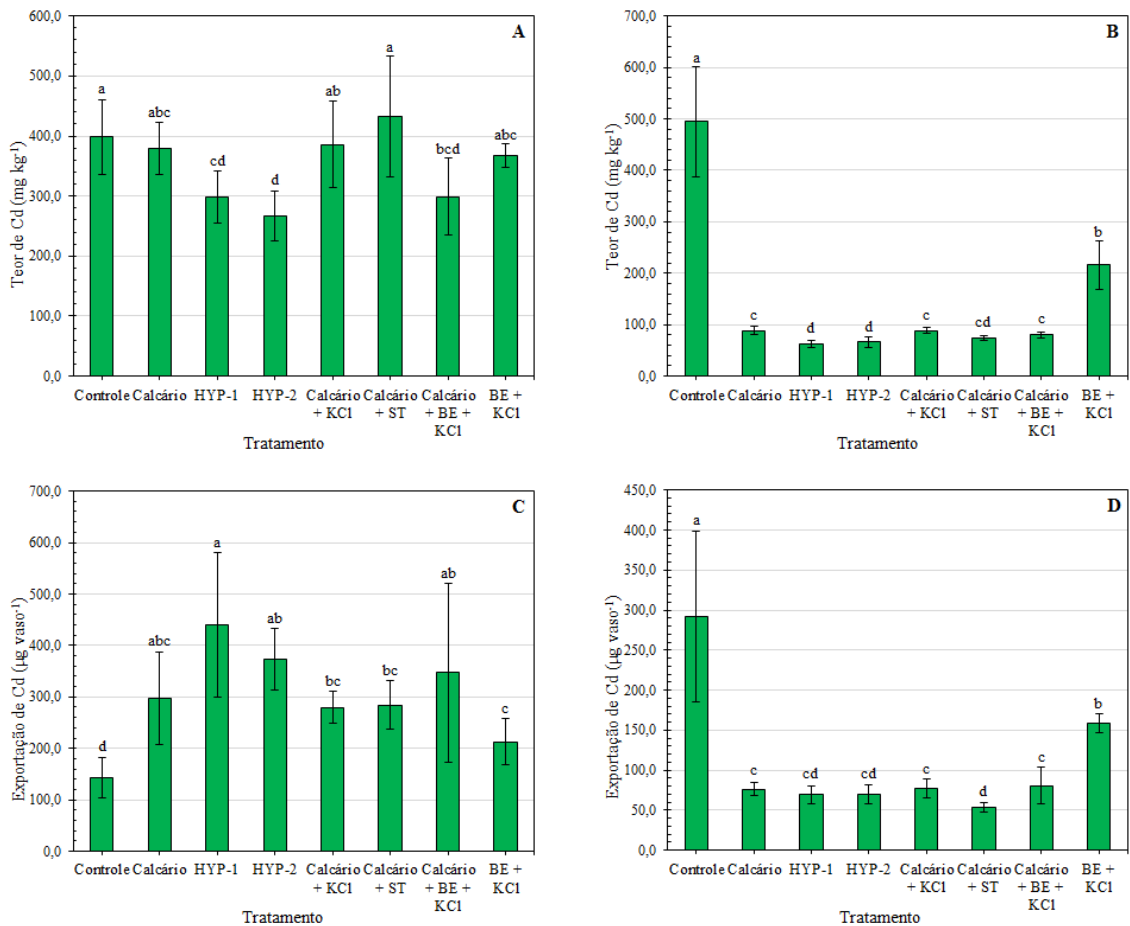
No solo arenoso a exportação de K foi superior nos tratamentos com os HYP's e com o calcário + BE + KCl, seguidos dos tratamentos com calcário + KCl e BE + KCl (Fig. 12A). Mesma tendência foi observada no solo argiloso (Fig. 12B), no entanto não diferindo estatisticamente (exceto BE + KCl). Isso demonstra que os HYP's possuem tanta disponibilidade de K extraível pela planta quanto o próprio fertilizante potássico.



**Figura 12.** Exportação de K de plantas de milho. A) Solo arenoso; B) Solo argiloso. Letras diferentes indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD, a 5% de probabilidade e; barras de erro representam erro padrão.

O acúmulo de K nas plantas diminuiu e de P aumentou (Tabela 9) nas condições de disponibilidade do MPT deste estudo, exceto no tecido das plantas cultivadas no solo arenoso, onde houve decréscimo no teor de P. Esse pequeno incremento de P nas plantas cultivadas no solo argiloso pode estar envolvido no mecanismo de defesa antioxidante das plantas, afim de neutralizar os efeitos de estresse oxidativo estimulado pela presença do Cd (RABÊLO, 2014; RABÊLO et al., 2018).

Os tratamentos com uso dos HYP's apresentaram os menores teores de Cd no tecido vegetal, tendo o decréscimo mais pronunciado no HYP-2, que apresentou ~33% menos Cd no tecido vegetal comparado ao tratamento controle (Fig. 13A).



**Figura 13.** Teor e exportação de Cd de plantas de milho. A) Teor de Cd nas plantas cultivadas em solo arenoso; B) Teor de Cd nas plantas cultivadas em solo argiloso; C) Exportação de Cd de plantas cultivadas em solo arenoso; D) Exportação de Cd de plantas cultivadas em solo argiloso. Letras diferentes indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD, a 5% de probabilidade e; barras de erro representam erro padrão.

Os teores de Cd no tecido vegetal mais elevados foram encontrados no tratamento controle de ambos os solos, justamente onde houveram os menores teores de nutrientes. No solo argiloso todos os tratamentos com calcário ou HYP tiveram menores teores de Cd na planta (Fig. 13B). A aplicação destes tratamentos respondeu melhor neste solo provavelmente devido ao maior teor de acidez após tratamento (Tabela 10) do solo arenoso em relação ao argiloso, corroborando com SCHEREN et al. (2013), que observaram maior mobilidade de Cd na parte aérea das plantas cultivadas em solo arenoso.

O uso dos HYP's proporcionou a menor exportação de Cd no solo argiloso, juntamente com os tratamentos em que houve a aplicação de calcário (Fig. 13D). No entanto, no solo arenoso a quantidade exportada de Cd foi superior nos tratamentos com os HYP's e com o calcário + BE + KCl (Fig. 13C). Isso pode ser explicado pelo fato da MS ter sido expressivamente maior, uma vez que, inversamente proporcional a isso, os teores de Cd no tecido vegetal foram menores onde

houve a aplicação de HYP ou calcário. Ainda, a diminuição das concentrações de nutrientes pode comprometer seriamente o desenvolvimento das plantas, um fator limitante à fitoextração do Cd (NAZAR et al., 2012).

CARNEIRO et al. (2009) observaram que uma pequena concentração de Cd já faz com que o transporte de nutrientes, como N, K, Ca, Mg e Zn, seja prejudicado. Isso sugere competição com elementos que seriam empregados na síntese de clorofila e de outras moléculas envolvidas na fotossíntese, podendo assim, correlacionar a falta de tais nutrientes à clorose foliar exibida pelas plantas, em seu desenvolvimento prejudicado e na baixa produção de MS (LOPES JÚNIOR, 2014).

### 3.4.4 Análise de solo

A Tabela 10 apresenta os resultados de MS; exportação de N, P, K e Cd e; teor de Cd, para as plantas cultivadas nos solos arenoso e argiloso.

**Tabela 10:** Resultados de pH, teores de P, K, Ca, Mg, Al, Cd disponível e Cd total em solo arenoso e argiloso contaminados com Cd, após cultivo de milho e sob aplicação de agrominerais silicáticos.

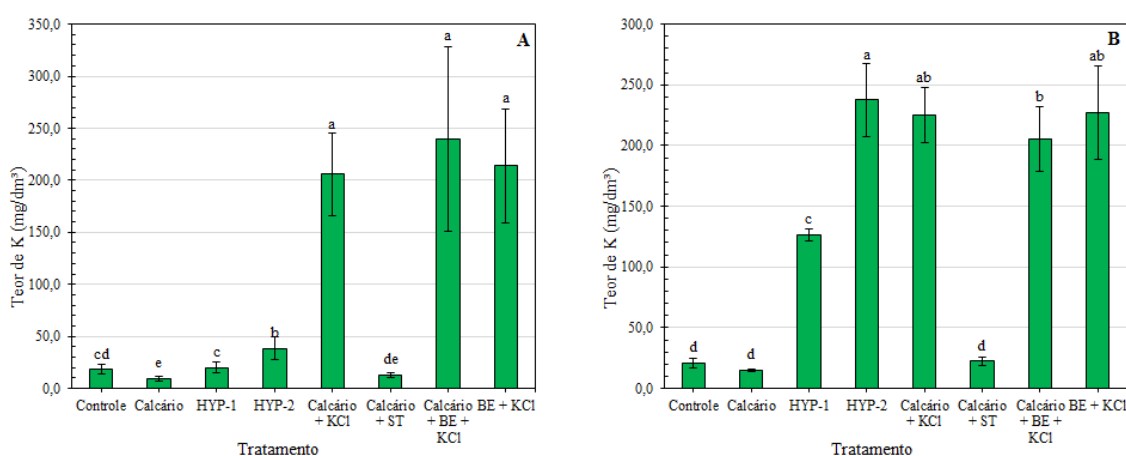
Solo arenoso																
Tratamento	pH final		P *		K *		Ca **		Mg **		Al **		Cd <sup>(1)</sup>		Cd <sup>(2)</sup>	
			----- mg/dm <sup>3</sup> -----		----- mg/dm <sup>3</sup> -----		----- cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> -----		----- cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> -----		----- mg kg <sup>-1</sup> -----		----- mg kg <sup>-1</sup> -----			
Controle	4,04 ±0,14	d	24,61 ±1,59	**	18,00 ±4,56	cd	0,26 ±0,03	d	0,60 ±0,34	c	0,76 ±0,07	a	11,85 ±0,23	c	19,07 ±1,85	*
Calcário	4,32 ±0,17	bc	23,42 ±2,7	**	9,69 ±2,4	e	0,59 ±0,2	c	0,77 ±0,32	bc	0,56 ±0,05	b	9,50 ±0,19	f	18,57 ±1,36	*
HYP-1	4,42 ±0,13	ab	25,17 ±7,01	**	20,01 ±5,55	c	1,24 ±0,12	a	0,46 ±0,06	c	0,48 ±0,07	bc	11,30 ±0,04	d	18,80 ±1,06	*
HYP-2	4,34 ±0,06	abc	25,95 ±2,73	**	38,62 ±11,25	b	1,20 ±0,22	a	0,51 ±0,22	c	0,51 ±0,04	bc	10,19 ±0,1	e	18,13 ±1,45	*
Calcário+KCl	4,38 ±0,19	abc	26,12 ±1,5	**	205,85 ±39,44	a	0,74 ±0,13	bc	1,17 ±0,34	ab	0,41 ±0,14	c	11,20 ±0,15	d	19,43 ±2,13	*
Calcário+ST	4,49 ±0,09	ab	24,90 ±1,66	**	12,46 ±2,54	de	0,68 ±0,16	c	0,91 ±0,36	abc	0,58 ±0,11	b	11,17 ±0,21	d	17,90 ±1,87	*
Calcário+BE+KCl	4,53 ±0,18	a	24,29 ±0,53	**	239,35 ±88,94	a	0,91 ±0,19	b	1,47 ±0,98	a	0,38 ±0,09	c	12,98 ±0,11	a	19,18 ±2,22	*
BE+KCl	4,21 ±0,11	cd	26,44 ±2,18	**	213,97 ±54,93	a	0,30 ±0,09	d	0,69 ±0,17	bc	0,49 ±0,14	bc	12,27 ±0,11	b	19,09 ±0,63	*
Solo argiloso																
Tratamento	pH final		P *		K *		Ca **		Mg **		Al **		Cd <sup>(1)</sup>		Cd <sup>(2)</sup>	
			----- mg/dm <sup>3</sup> -----		----- mg/dm <sup>3</sup> -----		----- cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> -----		----- cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> -----		----- mg kg <sup>-1</sup> -----		----- mg kg <sup>-1</sup> -----			
Controle	3,73 ±0,05	d	7,21 ±0,62	ab	20,91 ±3,78	d	0,25 ±0,07	f	0,62 ±0,2	e	0,90 ±0,11	a	11,00 ±0,16	e	16,58 ±1,39	*
Calcário	5,42 ±0,38	b	6,08 ±0,29	b	15,09 ±0,79	d	2,26 ±0,02	d	2,11 ±0,06	c	0,24 ±0,12	cd	12,20 ±0,19	c	17,10 ±0,72	*
HYP-1	5,83 ±0,2	a	8,38 ±0,24	a	126,62 ±4,94	c	4,49 ±0,14	a	0,52 ±0,03	e	0,32 ±0,23	c	12,58 ±0,13	b	16,75 ±1,35	*
HYP-2	6,01 ±0,13	a	8,25 ±1,71	a	237,62 ±29,87	a	4,47 ±0,1	a	0,55 ±0,05	e	0,20 ±0,05	cd	13,60 ±0,24	a	16,67 ±1,65	*
Calcário+KCl	5,82 ±0,21	a	6,59 ±1,39	b	225,48 ±22,69	ab	2,37 ±0,23	cd	2,83 ±0,94	b	0,15 ±0,07	d	13,37 ±0,17	a	16,61 ±0,69	*
Calcário+ST	6,07 ±0,05	a	8,08 ±0,71	a	22,42 ±3,29	d	2,53 ±0,09	bc	3,60 ±0,31	a	0,16 ±0,08	d	12,39 ±0,12	bc	16,75 ±0,57	*
Calcário+BE+KCl	5,97 ±0,13	a	6,33 ±0,45	b	205,59 ±26,61	b	2,58 ±0,12	b	3,79 ±0,5	a	0,20 ±0,04	cd	11,64 ±0,2	d	15,77 ±0,66	*
BE+KCl	4,47 ±0,11	c	7,19 ±1,18	ab	227,06 ±38,33	ab	0,62 ±0,07	e	1,13 ±0,19	d	0,68 ±0,08	b	12,40 ±0,15	bc	16,75 ±1,04	*

\*extraídos pelo método Mehlich-1 e determinado por leitura em espectrofotometria de absorção atômica; \*\*extração em KCl 1,0 mol l<sup>-1</sup>; <sup>(1)</sup>Cd disponível (Mehlich-1); <sup>(2)</sup>Cd total (DMIC). Médias seguidas por letras diferentes nas colunas indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD ao nível de 5% de probabilidade e; \*: não significativo pelo teste F.

Todos os tratamentos com aplicação de calcário ou HYP proporcionaram aumento no pH ( $H_2O$ ), demonstrando que os HYP's possuem propriedades corretivas do pH do solo. Com os valores encontrados não é esperada a precipitação de Cd nas condições de pH em que o experimento foi conduzido ( $pH \geq 6$ , MARCHI et al., 2015).

De acordo com o teste F, os teores de P (Mehlich-1) não foram considerados estatisticamente diferentes entre si ( $p < 0,05$ ), no entanto os teores extraíveis do solo arenoso foram superiores aos do solo argiloso (Tabela 10).

No solo arenoso, o teor de K trocável (Mehlich-1) foi expressivamente superior nos tratamentos onde aplicou-se KCl (Fig. 14A). No entanto, no solo argiloso (Fig. 14B), o HYP-2 destacou-se positivamente dos demais, inclusive onde houve a aplicação do fertilizante potássico.



**Figura 14.** Teor de K trocável (Mehlich-1). A) Solo arenoso; B) Solo argiloso. Letras diferentes indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD, a 5% de probabilidade e; barras de erro representam erro padrão.

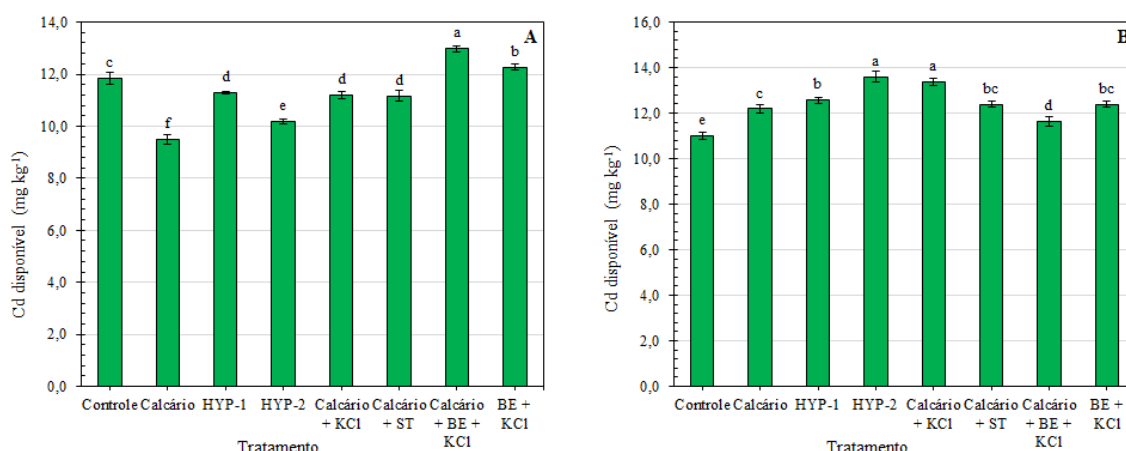
Onde houve a aplicação de HYP, o teor de Ca trocável ( $KCl\ 1,0\ mol\ L^{-1}$ ) foi superior aos demais tratamentos, em ambos os solos (Tabela 10). No entanto, inferiores no teor de Mg trocável (em  $KCl\ 1,0\ mol\ L^{-1}$ ), onde destacou-se positivamente os tratamentos que receberam aplicação de calcário.

O teor de Al trocável ( $KCl\ 1,0\ mol\ L^{-1}$ ) do experimento, tanto no argiloso quanto no arenoso, foi baixo ( $< 0,5\ cmolc/dm^3$ ), exceto no tratamento controle e, não havendo diferença entre a aplicação de calcário e HYP.

Os teores de Cd total (DMIC), não diferiram estatisticamente entre si ( $p < 0,05$ ) e, seus valores encontrados ficaram muito próximos dos estipulados, com uma recuperação de 79-97%.

Quanto aos teores de Cd disponível (Mehlich-1), seus valores não apresentaram diferenças tão significativas (Fig. 15). No entanto, ocorreu maior disponibilidade de Cd no solo

arenoso, corroborando com a afirmativa de SCHEREN et al. (2013), que observaram maior disponibilidade deste MPT em solo arenoso (maior acidez) e maior adsorção em solo argiloso (menor acidez).



**Figura 15.** Teor de Cd disponível (Mehlich-1). A) Solo arenoso; B) Solo argiloso. Letras diferentes indicam diferentes níveis de significância, pelo teste de LSD, a 5% de probabilidade e; barras de erro representam erro padrão.

Os menores teores de Cd disponível foram encontrados: no tratamento com adição a de calcário + BE + KCl do solo argiloso, reduzindo 42% na disponibilidade do Cd (Fig. 15B); no calcário do solo arenoso, causando redução de 52% do Cd disponível, demonstrando que a correção de pH é o fator de principal relação na diminuição da disponibilidade de Cd no solo (CHRISTENSEN, 1987; QU et al., 2016) e; no HYP-2 também do solo arenoso, onde houve uma redução de 49% na disponibilidade do metal contaminante (Fig. 15A), demonstrando sua eficiência na remediação de solos contaminados com Cd.

Estes resultados indicam que a hipótese de que o fornecimento de agrominerais silicáticos mitigue a perniciosidade do Cd às plantas cultivadas em solos contaminados com este MPT é verdadeira. Nesse sentido, nossa hipótese de que esse efeito seja ainda mais pronunciado com a adição do material submetido a tratamento hidrotermal (Hydropotash's) também estava correta.

### 3.5 Conclusões

Os sienitos quando submetidos ao tratamento hidrotermal (Hydropotash's), melhoraram sua capacidade de adsorção de cátions metálicos, apresentam atividades de correção de pH, influência de CTC e fertilização potássica extraível para as plantas.

A combinação calcário + bentonita + cloreto de potássio, os materiais Hydropotash-1 e

Hydropotash-2 possuem aplicação potencial como “fitorremediadores”, entretanto, este último apresentou-se o mais expressivo na remediação de solos contaminados com cádmio.

### 3.6 Referências bibliográficas

ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. de C.; de CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de Cd e Cu em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.

ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 1, p. 17-27, 2002.

ASOPA, P. P.; BHATT, R.; SIHAG, S.; KOTHARI, S. L.; KACHHWAHA, S. Effect of cadmium on physiological parameters of cereal and millet plants – a comparative study. **International Journal of Phytoremediation**, v. 19, n. 3, p. 225-230, 2017.

ATTA, A. M.; AL-LOHEDAN, H. A.; ALOTHMAN, Z. A.; ABDEL-KHALEK, A. A.; TAWFEEK, A. M. Characterization of reactive amphiphilic montmorillonite nanogels and its application for removal of toxic cationic dye and heavy metals water pollutants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 374-384, 2015.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 1986. 94 p.

CARNEIRO, J. M. T.; OLIVEIRA, L. A.; ABREU JÚNIOR, C. H. A.; BENDASSOLLI, J. A. Efeito do Si na redução da fitotoxicidade de Cd em plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). In: **32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Fortaleza, 2009.

CHRISTENSEN, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations: VI. A model for zinc competition. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 34, n. 3, p. 305-314, 1987.

CICERI, D.; OLIVEIRA, M.; ALLANORE, A. Potassium fertilizer via hydrothermal alteration of K-feldspar ore. **Green Chemistry**, v. 19, n. 21, p. 5187-5202, 2017a.



- CICERI, D.; OLIVEIRA, M.; STOKES, R. M.; SKORINA, T.; ALLANORE, A. Characterization of potassium agrominerals: Correlations between petrographic features, comminution and leaching of ultrapotassic syenites. **Minerals Engineering**, v. 102, p. 42–57, 2017b.
- CLEMENS, S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. **Biochimie**, v. 88, p. 1707-1719, 2006.
- COLZATO, M. **Extração sequencial e cinética de sorção de cádmio em solos tropicais**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Tese de Doutorado, 2016. 108 p.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 420/2009**. 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 22 jan. 2019.
- CUYPERS, A.; PLUSQUIN, M.; REMANS, T.; JOZEF CZAK, M.; KEUNEN, E.; GIELEN, H.; OPDENAKKER, K.; NAIR, A. R.; MUNTERS, R.; ARTOIS, T. J.; NAWROT, T.; VANGRONSVELD, J.; SMEETS, K. Cadmium stress: an oxidative challenge. **Biometals**, Dordrecht, v. 23, p. 927-940, 2010.
- DOS SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAUJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018. 626 p.
- EKMEKCI, Y.; TANYOLAC, D.; AYHAN, B. Effects of cadmium on antioxidant enzyme and photosynthetic activities in leaves of two maize cultivars. **Journal of Plant Physiology**, v. 165, p. 600-611, 2008.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise do solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 1997. 247 p.
- FAN, J.; HU, Z.; ZIADI, N.; WU, C. Excessive sulfur supply reduces cadmium accumulation in brown rice (*Oryza sativa* L.). **Environmental Pollution, Oxford**, v. 158, p. 409-415, 2010.
- GABOS, M. B.; CASAGRANDE, G.; ABREU, C. A.; FERREIRO, J. P. Uso da matéria orgânica como mitigadora de solo multicontaminado e do girassol como fitoextratora. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 12, p. 1298-1306, 2011.

- GALLEGO, S. M.; PENA, L. B.; BARCIA, R. A.; AZPILICUETA, C. E.; IANNONE, M. F.; ROSALES, E. P.; ZAWOZNIK, M. S.; GROPPA, M. D.; BENAVIDES, M. P. Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 83, p. 33-46, 2012.
- GONZALEZ, A.; GIL-DIAZ, M.; LOBO, M. C. Response of Two Barley Cultivars to Increasing Concentrations of Cadmium or Chromium in Soil During the Growing Period. **Biological Trace Element Research**, v. 163, p. 235-243, 2015.
- ISO 11260-2011. **Soil quality – Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution**. 2011. 16 p.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soil and plants**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 315 p.
- LOPES JÚNIOR, C. A. **Ômicas para estudar a influência do cádmio no metabolismo do girassol (*Helianthus annuus* L.)**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Tese de Doutorado, 2014.
- MALAMIS, S. & KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of hazardous materials**, v. 252, p. 428-461, 2013.
- MARCHI, G; VILAR, C. C.; O'CONNOR, G.; OLIVEIRA, L. M.; REATTO, A.; REIN, T. A. Surface Complexation Modeling in Variable Charge Soils: Prediction of Cadmium Adsorption. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 5, p. 1395-1405, 2015.
- MARTINS, E. S.; OLIVEIRA, C. G.; RESENDE, A. V. R.; MATOS, M. F. Agrominerais: rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura. In: LUZ, A. B. & LINS, F. A. F. (Eds.). **Rochas e minerais industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 205-223, 2008.
- MARTINS, E. S.; RESENDE, A. V. D.; OLIVEIRA, C. G. D.; FURTINI NETO, A. E. Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B. da; CASTILHOS, Z. C. **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 380 p.

- MELO, L. C. A. & ALLEONI, L. R. F. Fitotoxicidade e transferência solo-planta de cádmio e bário como critério de avaliação da qualidade do solo. In: **II Congresso Internacional De Meio Ambiente Subterrâneo**, São Paulo, 2011. 4 p.
- MKUMBO, S. **Development of a Low Cost Remediation Method for Heavy Metal Polluted Soil**. KTH Royal Institute of Technology. Tese de Doutorado, 2012. 31 p.
- NAZAR, R.; IQBAL, N.; MASOOD, A.; KHAN, M. I. R.; SYEED, S.; KHAN, N. A. Cadmium toxicity in plants and role of mineral nutrients in its alleviation. **American Journal of Plant Sciences**, v. 3, n. 10, p. 1476-1489, 2012.
- POMPELLI, M. F. Efeitos fitotóxicos do cádmio em plantas. **Práticas Laboratoriais em Biologia Vegetal**, cap. 2, aula 11, 2016. Disponível em: <<https://biologiavegetal.com/aula-11-efeitos-fitotoxicos-do-cadmio-em-plantas/>>. Acesso em: 24 jul. 2018.
- QU, R.; ZENG, S.; DING, Q.; LIANG, Z.; WEI, D.; LI, J.; MA Y. Factors and Predictions for Cadmium Transfer from Soils into Tomato Plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 47, n. 13-14, p. 1612-1621, 2016.
- R Core Team (2018). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL: <<https://www.R-project.org/>>.
- RABÊLO, F. H. S. **Enxofre na atenuação dos efeitos tóxicos do cádmio no capim-tanzânia**. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Dissertação de Mestrado, 2014. 103 p.
- RABÊLO, F. H. S.; LUX, A.; ROSSI, M. L.; MARTINELLI, A. P.; CUYPERS, A.; LAVRES, J. Adequate S supply reduces the damage of high Cd exposure in roots and increases N, S and Mn uptake by Massai grass grown in hydroponics. **Environmental and Experimental Botany**, v. 148, p. 35-46, 2018.
- RAIJ, B.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solo tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. 285 p.
- SANTOS, A. P.; FAGAN, E. B.; TEIXEIRA, W. F.; SOARES, L. H.; DOS REIS, M. R.; CORRÊIA, L. T. Influência de doses de cádmio na emergência e no crescimento do feijoeiro. **Cerrado Agrociências**, n. 4, p. 1-8, 2013.

- SANTOS, W. O.; MATTIELLO, E. M.; VERGUTZ, L.; COSTA, R. F. Production and evaluation of potassium fertilizers from silicate rock. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 179, n. 4, p. 547-556, 2016.
- SCHEREN, M. A.; SANTOS, E. P.; CAMARA, R.; LUCHESE, E. B. Efeitos fitotóxicos do cádmio em solos arenosos e argilosos tratados com resíduo sólido urbano. **Acta Iguazu**, v. 2, n. 4, p. 7-19, 2013.
- SILVA, D. R. G.; MARCHI, G.; SPEHAR, C. R.; GUILHERME, L. R. G.; REIN, T. A.; SOARES, D. A.; ÁVILA, F. W. Characterization and nutrient release from silicate rocks and influence on chemical changes in soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 36, p. 951-962, 2012.
- SILVA, F. C. D. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009. 627 p.
- SINGH, T.; DEVI, S.; CHAWLA, G.; GUPTA, M.; VISWANATHAN, P. N. Ultrastructural and biochemical effects of cadmium on the aquatic *Marsilea minuta* Linn. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 21, p. 171-181, 1991.
- SOUSA, D. M. G. & LOBATO, E. **Cerrado: correção do solo e adubação**. 2 ed. Brasília: Embrapa Cerrados, 2004. 416 p.
- SOUZA, F. D. S.; de OLIVEIRA, C. G.; MARTINS, E. D. S.; ALVES, J. M. Efeitos condicionador e nutricional de um remineralizador de solos obtido de resíduos de mineração. **Agri-Environmental Sciences**, v. 3, n. 1, p. 1-14, 2017.
- SUN, Y.; LI, Y.; XU, Y.; LIANG, X.; WANG, L. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite. **Applied Clay Science**, v. 105, p. 200-206, 2015.
- TEIXEIRA, A. M. dos S.; GARRIDO, F. M. dos S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A. Effect of thermal treatments on the potassium and sodium availability in phonolite rock powder. **International Journal of Mineral Processing**, v. 145, p. 57-65, 2015.
- TICA, D.; UDOVIC, M.; LESTAN, D. Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments. **Chemosphere**, v. 85, n. 4, p. 577-583, 2011.

ZHANG, C.; WANG, L.; NIE, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, F. Long-term effects of exogenous silicon on cadmium translocation and toxicity in rice (*Oryza sativa* L.). **Environmental and Experimental Botany**, v. 62, n. 3, p. 300-307, 2008.

ZHANG, X.; XIA, H.; LI, Z.; ZHUANG, P.; GAO, B. Potential of four forage grasses in remediation of Cd and Zn contaminated soils. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 101, p. 2063-2066, 2010.

