

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO

DISSERTAÇÃO

**Dinâmica do Bário em Solos que Receberam
Baritina**

Erica Souto Abreu Lima

2011



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**DINÂMICA DO BÁRIO EM SOLOS QUE RECEBERAM
BARITINA**

ERICA SOUTO ABREU LIMA

Sob a Orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação do Professor
Everaldo Zonta

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2011

Ficha Catalográfica

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

ERICA SOUTO ABREU LIMA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 24/02/2011.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Nelson Mazur. Dr. UFRRJ

Fabiana Soares dos Santos. Dr. UFF

Ao meu pai e ao meu avô Edmar (*in memorium*).
A minha mãe e a minha avó Mailda
exemplos de força e superação.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida maravilhosa que tenho, pela saúde para sempre seguir em frente e por me dar força e sabedoria para tornar esse sonho realidade.

A toda minha família pela compreensão, atenção e amor mesmo em inúmeros momentos de ausência;

Ao meu namorado Farley, que mesmo distante, sempre me apoiou e incentivou nos momentos de mais fragilidade;

Ao Professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pela orientação, confiança, paciência e pelo exemplo de profissionalismo e dedicação a ser seguido;

Aos Professores Everaldo Zonta e Nelson Mazur, pelo apoio irrestrito e pelas sugestões que contribuíram para este trabalho.

Ao Programa CAPES - REUNI pela concessão da bolsa de estudo;

Ao CPGA - CS, pelo apoio às pesquisas e ao ótimo nível do curso oferecido;

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelo ensino de qualidade na graduação em Engenharia Agrônômica, e os aprendizados de vida proporcionados;

Aos membros da Banca Examinadora, pela atenção e, principalmente, pelas críticas e sugestões que fizeram enriquecer este trabalho;

Aos Doutorandos Marcio e Jair, e aos mestrandos Hugo e Jésus, pela amizade, convívio, ajuda e troca de experiências e sugestões;

À Leilane, residente do Laboratório de Química e Poluição do solo, pelo companheirismo, amizade, dedicação e por todo o apoio dado nas análises e condução dos experimentos.

Aos bolsistas de iniciação científica e estagiários do Laboratório de Química e Poluição do Solo, pela dedicação e valiosa ajuda nos trabalhos, e por fazerem desse lugar, um ambiente de troca de experiências, companheirismo e crescimento profissional;

A todos do Laboratório de Fertilidade do Solo, pela amizade e auxílio dado durante todo o trabalho;

A todos os amigos da turma de mestrado. Em especial Eloísa, Camila, Paula e Jackson, amigades que foram fundamentais nessa jornada e que vão sempre continuar presentes ao longo de minha vida;

À Talita por sua amizade de longos anos, companheirismo e por estar sempre torcendo por mim;

Aos funcionários da Secretaria da Pós-graduação, Marcos e Roberto, por todo o apoio dado ao longo desses dois anos;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito Obrigada!

BIOGRAFIA

Erica Souto Abreu Lima, filha de Lauri Flor Abreu Lima e Marilene Souto Abreu Lima, nasceu na cidade do Rio de Janeiro – RJ em 10 de setembro de 1984. Iniciou o curso de graduação em Engenharia Agrônômica na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em 2003, diplomando-se em 2008. Durante a graduação foi bolsista da Embrapa Solos, área de Fertilidade do Solo de setembro de 2007 a fevereiro de 2009, sob a orientação do Dr. José Carlos Polidoro. Em março de 2009 ingressou no Mestrado no Curso de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo na UFRRJ.

RESUMO

LIMA, Erica Souto Abreu. **Dinâmica do bário em solos que receberam baritina**. 2011. 44f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

A baritina é a forma mineral natural de sulfato de bário (BaSO_4), que é amplamente utilizada nos fluídos de poços de prospecção de petróleo. Apesar do sulfato de bário ser pouco solúvel, e conseqüentemente, pouco biodisponível para as plantas e de baixa mobilidade, não se conhece a magnitude das alterações na sua dinâmica em condições redutoras do solo. Diante disso, o objetivo principal do estudo foi avaliar se em condições de extrema redução ocorre o aumento da solubilização e como conseqüência liberação do bário no solo, potencializando o risco de contaminação para as plantas e águas subterrâneas. Foram realizados dois experimentos em paralelo, sendo um em colunas de lixiviação e o outro em vasos, onde foi cultivado arroz como planta teste. Em ambos os ensaios foram utilizadas amostras de terra coletadas de Latossolo Vermelho Amarelo. A instalação dos experimentos seguiu o delineamento experimental inteiramente casualizado, em esquema fatorial (4×2) com 4 repetições, ou seja, composto por testemunha e três doses de bário (100, 300 e 3000 mg kg^{-1}), dois teores de umidade (70% CC e saturado com presença de lâmina de 5 cm), totalizando 32 unidades experimentais. Foram monitorados o potencial redox (Eh) e o pH, até atingirem valores de Eh de -200 mV. Após atingirem esses valores foi simulada uma precipitação pluviométrica de 200 mm dia^{-1} nas colunas, onde foram coletados volumes de 200 mL. O extrato foi dividido em volumes de 200 mL, que correspondem a 1/8 do volume de poro da coluna de solo, para em seguida serem analisados quanto aos teores de bário e outros metais considerados tóxicos. As plantas de arroz (*Oryza sativa* L.) foram cultivadas nos potes por todo o ciclo vegetativo (aproximadamente 4 meses) até serem colhidas e analisadas. Também foi realizado o fracionamento geoquímico para os elementos bário, manganês e ferro pelo método BCR. Os resultados obtidos evidenciaram que a adição das doses de baritina no solo e a condição de extrema redução, propiciaram o aumento de bário, ferro e manganês nas frações de maior labilidade. Promovendo, assim, maiores teores de bário no extrato lixiviado. Nessas condições, as plantas apresentaram redução no seu crescimento e desenvolvimento. Porém o bário pode não ser o principal causador dessa redução, podendo esta estar ligada a toxicidade do ferro e a uma menor absorção de zinco, fósforo e cálcio.

Palavras-chave: Contaminação do solo. Lixiviação. Potencial redox

ABSTRACT

LIMA, Erica Souto Abreu. **Dynamic of barium in soils treated with barite**. 2011. 44p. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science) Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

Barite is the natural mineral form of barium sulfate (BaSO_4), which is used in drilling fluids for oil wells exploration. Although barium sulfate is poorly soluble, and therefore, not very bioavailable to plants and with low mobility, it is not known the magnitude of changes in its dynamics under reducing soil conditions. Thus, the main objective of the study was to evaluate if under extreme reduction conditions the solubilization and release of barium in the soil would occur, increasing risk of contamination to plants and groundwater. Two experiments were conducted in parallel, one in leaching columns and the other in pots, where rice was cultivated as a test plant. In both trials soil samples from an Udox soil were used. The installation of experiments followed a completely randomized design in factorial scheme (4×2) with four replications, i.e., composed of control and three levels of barium ($100, 300, \text{ and } 3000 \text{ mg kg}^{-1}$), two moisture levels (at 70% of field capacity and saturated with the maintenance of a 5 cm layer of water), totaling 32 experimental units. The redox potential (Eh), and pH values to reach the Eh of -200 mV were monitored. After reaching these values a rainfall of 200 mm day^{-1} was simulated in the columns, and volumes of 200 mL were collected. The extract was divided into volumes of 200 mL, corresponding to 1/8 of the soil pore volume, and they were analyzed for levels of barium and other toxic metals. The rice (*Oryza sativa* L.) plants in the vases remained throughout the vegetative cycle up to about 4 months, when they were harvested and analyzed. The geochemical fractionation was also performed for the elements barium, manganese and iron, by the BCR method. The results showed that the addition of doses of barite in soil, and the condition of extreme reduction led to the increase of barium, iron and manganese in the highest labile fractions. Thereby promoting higher levels of barium in the leachate extract. Under these conditions, the plants showed growth and development reduction. However, the barium may not be the main cause of this reduction, which may be linked to iron toxicity and lower absorption of zinc, phosphorus and calcium.

Key words: Soil contamination. Leaching. Redox potential

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores orientadores (em mg kg^{-1}) para solos segundo a CETESB (2005) e CONAMA (2009).	6
Tabela 2. Padrões para lançamento de efluentes segundo CONAMA (2005).	7
Tabela 3. Valores de pH e teores “pseudototais” de metais pesados nas diferentes fontes de baritina.....	8
Tabela 4. Resultados dos ensaios analíticos de lixiviação das baritinas.....	9
Tabela 5. Resultados dos ensaios analíticos de solubilização das baritinas.	10
Tabela 6. Atributos físicos do solo.	10
Tabela 7. Atributos químicos, relação Ki e teores de ferro pelo método citrato bicarbonato (Fed) e oxalato ácido de amônio (Feo) do solo.....	11
Tabela 8. Concentrações pseudototais de metais no solo.	11
Tabela 9. Distribuição do bário nas diferentes frações geoquímicas, em função da testemunha, doses e teor de umidade (mg kg^{-1}).	20
Tabela 10. Distribuição do ferro nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração seqüencial, em função das doses e teor de umidade (mg kg^{-1}).	21
Tabela 11. Distribuição do manganês nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração seqüencial, em função das doses e teor de umidade (mg kg^{-1}).	22
Tabela 12. Teores médios de bário (mg L^{-1}) dos extratos lixiviados em função das doses e umidades.	24
Tabela 13. Teores médios de manganês (mg L^{-1}) dos extratos lixiviados em função das doses e umidades.....	27
Tabela 14. Altura média (cm) das plantas de arroz, em função das doses e umidades.	29
Tabela 15. Produção de matéria seca (g) nas plantas de arroz e quantidades (unidades) de panículas, perfilhos, grãos cheios e vazios, nas diferentes doses de bário e condições de umidade.	30
Tabela 16. Concentração de metais (mg kg^{-1}) nas raízes, parte aérea e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condições de umidade.	32
Tabela 17. Acúmulo de metais (mg) nas raízes, parte aérea, grãos e total removido das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condições de umidade.	35
Tabela 18. Concentração de N, P, K, Ca e Mg (g kg^{-1}) na parte aérea e nas raízes das plantas de arroz em função das doses e umidades.....	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Colunas de solo, em PVC, utilizadas no ensaio de lixiviação.	12
Figura 2. Fotos do preparo das colunas de solo (A) e determinação de pH e potencial redox (B).	13
Figura 3. Coleta dos extratos, no ensaio de lixiviação, em garrafas plásticas.....	14
Figura 4. Estruturas utilizadas, para produção de mudas de arroz, pelo laboratório de nutrição de plantas da UFRRJ.....	14
Figura 5. Vasos, antes com seis plantas, e após o desbaste com apenas duas plantas por unidade experimental.	15
Figura 6. Fotos da seqüência da coleta. Separação das panículas, parte aérea e raiz.....	15
Figura 7. Variação do potencial redox (Eh) para os dois teores de umidade (A) e relação Eh - pH em função do tempo após o alagamento (B).	18
Figura 8. Teores de bário na fração ácido solúvel em função da coleta de solo (antes e após a lixiviação) em solo oxidado e saturado.	20
Figura 9. Concentração de bário nos extratos lixiviados, nas oito coletas, em função das diferentes doses, em meio oxidado e reduzido.....	23
Figura 10. Valores de bário (mg) removido em cada volume coletado em função da doses e condições de umidade.	25
Figura 11. Concentração de manganês nos oito volumes coletados, para a testemunha e as três doses, em função dos níveis de umidade e padrão para descarte de efluentes em corpos d'água (CONAMA, 2005).	26
Figura 12. Altura das plantas de arroz em função dos dias após o plantio e das diferentes doses em meio oxidado e reduzido.	28

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1	Fluidos de Perfuração - Baritina.....	2
2.2	Metais Pesados	3
2.2.1	Conceitos gerais.....	3
2.2.2	Bário	4
2.3	Limites dos Níveis de Contaminação.....	5
2.4	Condições e Padrões de Descarte de Efluentes	6
3	MATERIAL E MÉTODOS	8
3.1	Caracterização das Fontes de Baritina	8
3.2	Coleta e Caracterização do Solo.....	10
3.3	Área Experimental.....	11
3.4	Doses de Bário e Umidade do Solo.....	11
3.5	Preparo das Colunas de Solo.....	11
3.6	Instalação dos Experimentos.....	12
3.7	Condução dos Experimentos.....	12
3.7.1	Colunas de lixiviação	12
3.7.2	Ensaio em vasos	14
3.8	Análises Laboratoriais.....	16
3.8.1	Fracionamento geoquímico do solo.....	16
3.8.2	Ensaio de lixiviação.....	17
3.8.3	Ensaio com plantas	17
3.8.4	Determinação da curva de crescimento das mudas	17
3.9	Análise Estatística	17
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
4.1	Valores de pH e Eh.....	18
4.2	Fracionamento Geoquímico do Substrato	19
4.3	Ensaio de Lixiviação	23
4.4	Ensaio em Vasos	27
4.4.1	Desenvolvimento das plantas de arroz	27
4.4.2	Absorção de bário, ferro, manganês e zinco pelas plantas de arroz	31
5	CONCLUSÕES.....	38
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

À medida que as sociedades humanas se desenvolveram, suprimentos extras de energia foram crescentemente exigidos. A demanda de energia gera impactos ambientais, como ocorreu inicialmente com o carvão e posteriormente com o petróleo.

Com o início efetivo da extração de petróleo, os riscos de impacto sobre o meio se intensificaram. Mesmo com todos os cuidados que a tecnologia permite implementar, há sempre o risco de vazamentos em poços, em depósitos, em navios petroleiros, em terminais e oleodutos. A quantidade de equipamentos e instalações suscetíveis de acidente é muito grande e mantém a região em permanente alerta.

No Brasil, as atividades de prospecção de petróleo têm causado, desde o seu início, impactos ambientais negativos, tanto nos aspectos naturais quanto socioeconômicos, em virtude da falta de diretrizes específicas na relação entre risco tecnológico e risco ambiental. Dessa forma, são necessárias mudanças para viabilizar o efetivo controle ambiental das atividades petrolíferas, de modo que estas possam ser realizadas em harmonia com o meio ambiente, levando sempre em consideração o princípio do desenvolvimento sustentável.

Na atividade de perfuração de poços de prospecção de petróleo gera-se um resíduo constituído basicamente de rochas pulverizadas misturadas a um fluido utilizado durante o processo de perfuração de um poço. Esse resíduo contém, normalmente, metais pesados, principalmente bário em sua composição (DEUEL JR. & HOLLIDAY, 1997), sendo, portanto, fonte potencial de contaminação do solo e águas superficiais e subsuperficiais. Dentre os componentes utilizados no fluido, pode-se destacar a baritina, que é a forma mineral natural de sulfato de bário.

Há poucas informações disponíveis sobre o comportamento do bário no solo. Apesar do sulfato de bário ser pouco solúvel, e conseqüentemente, pouco biodisponível para as plantas e de baixa mobilidade, não se conhece a magnitude das alterações na sua dinâmica em condições redutoras do solo, podendo potencializar o risco de contaminação das plantas e das águas subterrâneas.

Em condições de alagamento do solo ocorre alteração do seu equilíbrio natural, desencadeando uma série de transformações nas características físicas, biológicas, eletroquímicas e químicas desse meio. Os microorganismos anaeróbicos utilizam os compostos oxidados do solo como receptores de elétrons no seu metabolismo, obedecendo à sequência de redução: nitrato, óxidos de manganês, óxidos de ferro, sulfato e carbono. Sendo assim, a baritina pode servir como fonte de sulfato para as bactérias redutoras de sulfatos a sulfetos (ULRICH et al., 2003) promovendo o aumento da solubilidade e uma possível liberação do Ba^{2+} ao ambiente (PHILLIPS et al., 2001).

Pelo exposto, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar se em condições redutoras ocorrerá aumento da solubilização e como consequência liberação do bário no solo, potencializando o risco de contaminação para as plantas e águas subterrâneas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Fluidos de Perfuração - Baritina

A perfuração, uma das etapas da exploração de óleo e gás, é capaz de atingir regiões de grande complexidade. Assim sendo, é possível realizar perfurações nas chamadas águas profundas, regiões que podem atingir profundidades de até 3000 m (NASCIMENTO, 2000). Além disso, as perfurações, tanto *on-shore* quanto *off-shore* podem ser feitas em poços verticais ou horizontais. Essas atividades só podem ser realizadas graças aos fluidos de perfuração, os quais podem ser definidos como um fluido circulante capaz de tornar viável a atividade de perfuração (API, 1991).

A perfuração de um poço é feita ininterruptamente e só se encerra quando atingem os objetivos pré-determinados. Enquanto se processa essa perfuração todo o material triturado pela broca vem à superfície, misturado com o fluido de perfuração.

Dentre os rejeitos produzidos pela atividade de exploração de poços de petróleo, o cascalho de perfuração merece destaque em razão da sua importância como potencial agente poluente, em função do fluido utilizado (DIAS et al., 2005).

Segundo Fam et al. (2003), os fluidos de perfuração são misturas de diferentes componentes utilizados em uma perfuração de poço, em que cada um deles é adicionado para acrescentar certas propriedades aos fluidos. Em perfurações rotatórias, as principais funções desempenhadas pelo fluido de perfuração são:

- Melhorar a taxa de penetração;
- Resfriar, limpar e lubrificar a broca;
- Controlar as pressões de formação;
- Dar estabilidade às paredes do poço;
- Transferir potência hidráulica a broca;
- Limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados pela broca e transportá-los até a superfície;
- Manter os cascalhos suspensos durante as paradas de circulação.

Durante a perfuração dos poços, o fluido contendo substâncias tóxicas, acaba liberando-as no cascalho (POZEBON et al., 2005), sendo, portanto, uma das principais influências nos teores dessas substâncias nos resíduos de perfuração (MELTON et al., 2000). Dentre os componentes utilizados no fluido, pode-se destacar a baritina.

A barita ou baritina é a forma mineral natural de sulfato de bário (BaSO_4), cuja composição média teórica contém 65,7% de monóxido de bário, sendo que o bário elementar participa em média, com 58,8% e o trióxido de enxofre, com 34,3%. Sua elevada densidade, com peso específico entre 4,2 e 4,6 g cm^{-3} , baixa solubilidade, baixas propriedades abrasivas, inércia química e facilidade de manuseio são as principais características que a tornam adequada para o aumento da densidade dos fluidos de perfuração para controlar a pressão hidrostática (VÉRAS, 2001).

As especificações de barita usada em lama de perfuração de óleo e gás são normalizadas internacionalmente pela API (American Petroleum Institute) e OCMA (Oil Companies Material Association), e nacionalmente são determinadas pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e PETROBRÁS. As características da lama de perfuração e da quantidade de barita contida variam grandemente, em função de fatores, tais como: gradiente de pressão dos poços, profundidade relativa, tempo de perfuração, e *kicks* de cabeceio (provocam piques imprevisíveis no consumo de barita). Assim, as especificações de uso para lama de perfuração requerem minério de granulação fina e homogênea, alta

densidade e inércia química, livre de sais solúveis; deve apresentar o minério teor mínimo de 92% em BaSO₄, peso específico mínimo de 4,2 g cm³, máximo de 250 ppm em sais solúveis, até 5% de óxido de ferro, granulometria de 90-95% passando pela peneira de 325 mesh e viscosidade máxima de 60 centipoise (VÉRAS, 2001).

A baritina contém impurezas e dentre essas impurezas metais como arsênio, cádmio, zinco, chumbo, manganês e ferro. Devido a essas impurezas se fazem necessários estudos na dinâmica do bário em solos e possíveis interações com esses elementos, já que, ao aplicarmos a baritina no solo, não haverá apenas o bário como também uma série de elementos que possam estar presentes. Ansari et al. (2001) avaliando a composição química e mineralógica de baritina comercial de diferentes fontes, confirmou a presença de metais pesados associados aos minerais. Esses metais são relativamente imóveis e de baixa biodisponibilidade devido à baixa solubilidade da baritina em água.

2.2 Metais Pesados

2.2.1 Conceitos gerais

Ao longo dos anos, o termo “metais pesados” foi intensamente usado como nome para elementos metálicos associados à contaminação. Resoluções, como a do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 357/05), especificam uma lista de “metais pesados” e seus efeitos. Há também a tendência de assumir que todos os chamados “metais pesados” sejam altamente tóxicos ou apresentem propriedades ecotóxicas. Infelizmente, esta denominação prejudica a discussão sobre o uso de tais elementos (DUFFUS, 2002).

Assim, em termos de poluição ambiental, os metais podem ser classificados como: não-crítico; tóxico e muito tóxico.

Poluentes de metais pesados são introduzidos no ambiente através de atividades humanas como a mineração, a queima de combustível, ou de eliminação de resíduos. Muitos metais pesados são essenciais em pequenas quantidades, mas a maioria é tóxica em altos níveis de exposição. Durante várias décadas, a toxicidade dos ecossistemas tem sido uma questão importante (BRYAN & LANGSTON, 1992; FROSTEGARD et al., 1996; LEYVAL et al., 1997; WALKER et al., 2003) e, como tal, a compreensão da distribuição e da mobilidade dos metais pesados no ambiente é fundamental.

Os metais pesados estão presentes nos solos, mesmo sem perturbação antrópica do ambiente, podendo estar associados a outros elementos químicos. Eles podem se apresentar na estrutura cristalina de minerais e óxidos primários ou minerais secundários, na forma de óxidos hidratados, ocluso em óxidos, adsorvido na superfície de colóides, complexado com a matéria orgânica, precipitado na forma de sais insolúveis, estarem solúvel na solução do solo, parcialmente mobilizados na estrutura de seres vivos ou adsorvidos em sítios de troca específicos (BECKETT, 1991; MELO et al., 2001; SILVA et al., 2001; COSTA et al., 2006).

Particularmente, no caso do solo, a poluição por metais pesados está ligada aos processos de acúmulo e transporte desses elementos como a fração argila, que é responsável pelas interações líquido-sólido. Esta interação é bastante complexa, pois envolve reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução, tanto na fase inorgânica quanto na fase orgânica dos componentes da fração argila (SPOSITO, 1989; ALLOWAY, 1990; AMARAL SOBRINHO, 1993). Atributos tais como pH, teor de matéria orgânica, presença de óxidos de ferro, alumínio ou manganês, quantidade de argila, potencial redox são responsáveis pelo comportamento e disponibilidade/mobilidade de metais pesados no solo. Dentre os quais, o valor de pH e o potencial redox são os mais relevantes, que além de afetarem diretamente as reações que ocorrem no meio, são também os principais fatores que controlam a disponibilidade dos metais pesados em solução do solo (PIERANGELI et al. 2001; NASCENTES, 2006).

Durante a permanência dos metais no solo podem prevalecer formas do elemento que não são totalmente disponíveis as plantas, considerando, assim, a sua capacidade de adsorção devido à formação de quelatos com a matéria orgânica (SILVA et al., 2001; MARQUES et al., 2002). No entanto, mesmo estando em concentrações tais que a planta consiga desenvolver-se, a bioacumulação se acentua com a elevação de nível na cadeia trófica.

Segundo Costa et al. (2007) o impacto da contaminação e/ou poluição por metais pesados não deve ser avaliado somente pelo teor total no solo, mas pela biodisponibilidade, que é uma propriedade relacionada com sua mobilidade no solo e absorção pelas plantas.

2.2.2 Bário

O bário (Ba) é um metal alcalino-terroso, pertencente ao Grupo II da tabela periódica. É um metal macio de cor prata-branco que oxida rapidamente no ar úmido e reage com a água (USEPA, 2005b) e é fortemente eletropositivo (USEPA, 2005a). O bário não existe livre na natureza, mas ocorre naturalmente na forma de uma mistura de sete isótopos estáveis, ou seja, em estado combinado, sendo que as principais formas são: baritina (sulfato de bário) e *witherite* (carbonato de bário), podendo estar presente em pequenas quantidades também em rochas ígneas, como feldspato e micas e pode ser encontrado como um componente natural de combustíveis fósseis (USEPA, 2005a; WHO, 1990).

O bário é pouco móvel no solo por causa da formação de sais insolúveis em água e da sua incapacidade de formar complexos solúveis com ácidos húmicos e fúlvicos (WHO, 1990). Pode ser adsorvido no solo através de adsorção específica e não específica na superfície de óxidos, oxididróxidos e hidróxidos. As forças eletrostáticas são responsáveis por uma grande fração da adsorção não-específica de bário no solo. A retenção de bário, como a de outros cátions alcalinos terrosos, é controlada pela capacidade de troca catiônica do adsorvente. Com a matéria orgânica do solo a complexação pode ocorrer de forma limitada (WHO, 2001).

Em geral, a concentração de bário é de 13 a 2050 mg kg⁻¹ no subsolo e 30 -1870 mg kg⁻¹ no solo superficial (SUWA et al., 2008). Entretanto, nem todo o bário é facilmente disponível aos organismos vivos. Existem formas solúveis, insolúveis, inorgânicas e orgânicas de bário presentes no solo. Recentemente, atividades antrópicas têm aumentado a concentração de bário no solo e na água (SUWA et al., 2008).

Devido à toxicidade do bário a USEPA (United States Environmental Protection Agency) acrescentou o bário à sua lista como um elemento potencialmente poluente (USEPA, 2003). No Brasil, o bário encontra-se na lista de valores orientadores para solos e para águas subterrâneas no Estado de São Paulo feito pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) e CONAMA (2009), onde a concentração do valor de intervenção em solos agrícolas e áreas de proteção máxima é de 300 mg kg⁻¹ de solo.

O bário não é essencial aos seres vivos do ponto de vista biológico e é considerado muito tóxico quando está presente no meio ambiente, mesmo em baixas concentrações, pois pode ter efeito acumulativo nos organismos dos homens e dos animais (CUNHA & MACHADO, 2004).

Apesar de relativamente altas as concentrações no solo, apenas uma quantidade limitada de bário é acumulada nas plantas, em função da sua baixa biodisponibilidade. Não há estudos de que partículas contendo bário possam ser captadas pelo ar, embora a vegetação seja capaz de remover quantidades significativas de poluentes da atmosfera. As folhas da planta agem somente como locais da deposição para a matéria particulada. Não há provas de que bário é um elemento essencial em plantas (WHO, 1990). Limitadas informações estão disponíveis sobre o efeito do bário nas atividades fisiológicas das plantas (RAGHU, 2001). Porém, Suwa et al. (2008), verificaram que a aplicação de bário inibiu a atividade

fotossintética afetando o desenvolvimento das plantas, principalmente a produtividade, evidenciando assim o efeito fitotóxico do elemento.

2.3 Limites dos Níveis de Contaminação

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (2005) e CONAMA (2009), os valores orientadores para solos e águas subterrâneas são definidos e têm a sua utilização como segue:

- **Valor de Referência de Qualidade (VRQ)** - É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea. É determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

- **Valor de Prevenção (VP)** - É a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizada para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes procederem ao monitoramento dos impactos decorrentes.

- **Valor de Intervenção (VI)** - É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana considerando um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando constatada a presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

Vale ressaltar que o CONAMA (2009) adotou os valores de prevenção e intervenção apresentados pela CETESB (2005), modificando o termo intervenção por investigação e em relação aos valores de referência de qualidade terão que ser apresentados por estados, devido à diversidade no material de origem e a grande variedade dos solos brasileiros.

Na Tabela 1, são apresentados os valores orientadores de algumas substâncias, em função da referência de qualidade, prevenção e investigação, para os solos.

Tabela 1. Valores orientadores (em mg kg⁻¹) para solos segundo a CETESB (2005) e CONAMA (2009).

Substância	Referência de Qualidade ¹	Prevenção ²	Investigação ²		
			Agrícola ³	Residencial	Industrial
Antimônio	<0,5	2	5	10	25
Arsênio,	3,5	15	35	55	150
Bário	75	150	300	500	750
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobalto	13	25	35	65	90
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Mercúrio	0,05	0,5	12	36	70
Molibdênio	<4	30	50	100	120
Níquel	13	30	70	100	130
Prata	0,25	2	25	50	100
Zinco	60	300	450	1000	2000

¹: CETESB (2005); ²: CONAMA (2009)

³: Área de proteção máxima.

2.4 Condições e Padrões de Descarte de Efluentes

A Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais, bem como estabelece as condições e padrões para lançamento de efluentes.

Segundo o Art.34 os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

No § 4° são apresentadas as condições de lançamento de efluentes:

I - pH entre 5 a 9;

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura;

III - materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

óleos minerais: até 20mg/L;

óleos vegetais e gorduras animais: até 50mg/L; e

VI - ausência de materiais flutuantes.

No § 5° são estabelecidos os padrões de lançamento de efluentes, que são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Padrões para lançamento de efluentes segundo CONAMA (2005).

Parâmetros	Valor Máximo (mg L ⁻¹)
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cobre total	1,0
Ferro dissolvido	15,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercurio total	0,01
Níquel total	2,0
Sulfeto total	1,0
Zinco total	5,0

3 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo da dinâmica do bário foi realizado através de dois experimentos, conduzidos em paralelo, sendo um em colunas de lixiviação e o outro em vasos.

3.1 Caracterização das Fontes de Baritina

Devido às poucas informações sobre o bário e as impurezas contidas na baritina, foi necessário caracterizar diferentes fontes de baritina. O que foi feito de acordo com sua periculosidade segundo NBR 10004 para resíduos sólidos, e através destas características selecionar uma fonte para ser utilizada no estudo da dinâmica do bário em solos e plantas, e possíveis interações com uma série de outros elementos que possam estar presentes.

Os materiais foram fornecidos pela Petrobrás Unidade de Negócios de Exploração e Produção do Rio de Janeiro – UN-RIO. Três fontes foram utilizadas: Baritina 1 (B1), Baritina 2 (B2) e Baritina 3 (B3). Foram determinados os teores pseudototais de bário, arsênio, cádmio, mercúrio, ferro e manganês (ISO 11466, 1995) e o pH (H₂O) em todas as amostras (Tabela 3). Os valores de pH, foram determinados na proporção de 1:2,5, segundo o método proposto pela Embrapa, (1997).

Tabela 3. Valores de pH e teores “pseudototais” de metais pesados nas diferentes fontes de baritina.

Parâmetros	Unidades	B1	B2	B3
Bário	(%)	39,78	36,97	58,04
Arsênio	(mg. kg ⁻¹)	1,943	4,391	5,016
Cádmio	(mg. kg ⁻¹)	N.D.	0,063	0,065
Mercúrio	(mg. kg ⁻¹)	0,509	0,424	0,346
Ferro	(mg. kg ⁻¹)	19147,41	20783,83	16571,93
Manganês	(mg. kg ⁻¹)	876,37	34,84	59,54
Zinco	(mg. kg ⁻¹)	29	14	13
pH (H ₂ O)	1:2,5	12,15	10,18	11,55

Na Tabela 3, os teores de bário são apresentados em % de bário, apresentando valores médios em torno de 45%, sendo o valor máximo 58,04% para a Baritina 3 e o mínimo de 36,97% para a Baritina 2. O teor de bário na Baritina 3, está próximo ao teor encontrado em BaSO₄ P.A que é de 58,8%, evidenciando assim a maior pureza da Baritina 3 em relação as outras analisadas nesse estudo. Para o elemento arsênio, o teor médio foi de 3,44 mg kg⁻¹, sendo que o valor máximo, 5,02 mg kg⁻¹ obtido na Baritina 3 representa mais que o dobro do valor mínimo observado, 1,94mg kg⁻¹ da Baritina 1.

Os teores de cádmio não apresentaram grande variação entre as fontes, com o valor máximo de 0,065 mg kg⁻¹ na Baritina 3. Ansari et al. (2001), analisando dez diferentes fontes de baritina obtiveram para cádmio valores variando de 0,002 mg kg⁻¹ a 23,60 mg kg⁻¹, caracterizando grande variabilidade entre as fontes de baritina. Para o mercúrio, o valor máximo de 0,509 mg kg⁻¹ ocorreu na Baritina 1 e o mínimo de 0,346 mg kg⁻¹ na Baritina 3.

Em relação ao teor de ferro o maior valor obtido foi de 20783mg kg⁻¹ na Baritina 2. Entretanto, para os teores de manganês e zinco a Baritina 1 apresentou os maiores valores dos elementos em questão, que foram respectivamente, 876,37 mg kg⁻¹ e 24 mg kg⁻¹. Através

desses resultados, observa-se que além do bário, os elementos ferro, manganês e zinco são os elementos de maior expressividade nas diferentes fontes, merecendo, assim, maior atenção.

As diferentes amostras de baritina apresentaram pH alcalino, sendo o valor médio 11,45. Segundo Martinez e Motto (2000), o pH é um dos fatores que tem um grande efeito sobre a solubilidade ou retenção dos metais pesados nos solos, com grande retenção e baixa solubilidade de cátions metálicos ocorrendo em altos valores de pH do solo. Na maioria dos casos, a manipulação do pH é considerada o método mais efetivo e rápido para o controle da biodisponibilidade de metais pesados nos solos contaminados (MESQUITA, 2002).

As baritinas também foram caracterizadas de acordo com a legislação ambiental, submetendo-as ao teste de lixiviação e ao de solubilização conforme, respectivamente, as normas NBR 10005 e NBR 10006 (ABNT, 2004). As concentrações dos extratos obtidos foram comparadas às tabelas constantes nos anexos “F” e “G” da NBR 10004, que fornecem limites máximos permitidos nos extratos de lixiviação e solubilização, respectivamente (Tabela 4 e Tabela 5).

Tabela 4. Resultados dos ensaios analíticos de lixiviação das baritinas.

Parâmetros	L.Q	B1	B2	B3	VMP
	mg L ⁻¹				
Arsênio	0,005	0,045	N.D.	0,007	1
Bário	0,01	0,549	9,983	2,68	70
Cádmio	0,001	N.D.	N.D.	N.D.	0,5
Chumbo	0,01	0,053	0,038	N.D.	1
Fluoreto	0,05	3,76	N.D.	1,07	150
Mercúrio	0,001	N.D.	N.D.	N.D.	0,1
Prata	0,01	N.D.	N.D.	N.D.	5
Selênio	0,005	N.D.	N.D.	N.D.	1

B1- baritina 1; B2- baritina 2; B3- baritina 3

L.Q - Limite de Quantificação do Método

VMP - Valor máximo permitido, segundo ABNT/NBR 10004:2004 Anexo “F”.

N.D - Não detectado

Os resultados da caracterização das diferentes fontes de baritina (Tabela 4 e Tabela 5) indicam que todos os parâmetros avaliados não ultrapassaram os valores máximos permissíveis (VMP) pela ABNT/NBR 10004: 2004 para o ensaio de lixiviação (anexo “F”), sendo assim todos os resíduos foram classificados como Não Perigoso (Classe II).

Quando submetidos ao ensaio de solubilização (ABNT/NBR 10004: 2004, anexo “G”) observou-se que todos os resíduos foram classificados como Não Inerte, porém cada amostra teve comportamento distinto.

Na Baritina1 o único parâmetro que ultrapassou o valor máximo permissível pela ABNT/NBR 10004: 2004 foi o mercúrio. Entretanto, a Baritina 2 teve os valores de arsênio, alumínio, cianeto e fluoreto acima do VMP. Já na Baritina 3 apenas o alumínio obteve valores acima do limite permissível, entretanto os elementos arsênio e bário apesar de apresentarem valores abaixo do VMP, respectivamente, 0,516 e 0,006 mg L⁻¹, para o ensaio de solubilização, ficaram próximos a esses limites.

De acordo com os testes de lixiviação e de solubilização todas as baritinas foram classificadas como resíduo Não perigoso Não Inerte (Classe II A). Porém, diante dos resultados apresentados a Baritina 3 apresentou características mais relevantes para o estudo da dinâmica do bário, evidenciando a importância do monitoramento principalmente do bário que constitui 58% da baritina.

Tabela 5. Resultados dos ensaios analíticos de solubilização das baritinas.

Parâmetros	L.Q	B1	B2	B3	VMP
	mg L ⁻¹				
Arsênio	0,005	N.D.	0,015	0,006	0,01
Alumínio	0,01	0,04	0,288	0,391	0,2
Bário	0,01	0,134	0,428	0,516	0,7
Cádmio	0,001	N.D.	N.D.	N.D.	0,005
Chumbo	0,01	N.D.	N.D.	N.D.	0,01
Cianeto	0,025	N.D.	0,094	0,021	0,07
Cromo Total	0,01	N.D.	N.D.	0,015	0,05
Fluoreto	0,05	0,109	2,048	0,129	1,5
Manganês	0,01	N.D.	0,012	N.D.	0,1
Mercúrio	0,001	0,0015	N.D.	N.D.	0,001
Sulfato	0,5	180,1	19,4	81,25	250
Zinco	0,01	N.D.	0,148	0,012	5

B1- baritina 1; B2- baritina 2; B3- baritina3

L.Q - Limite de Quantificação do Método

VMP - Valor máximo permitido, segundo ABNT/NBR 10004:2004 Anexo "G".

N.D- Não detectado

3.2 Coleta e Caracterização do Solo

Foi utilizado no estudo o horizonte A de um Latossolo Vermelho Amarelo (20 cm de profundidade), coletado no município de Pinheiral, situado na região do Médio Vale do Paraíba Fluminense, no sul do Estado do Rio de Janeiro, entre as latitudes de 22° 29' 03'' e 22° 35' 27'' S, entre longitudes de 43° 54' 49' e 44° 04' 05'' W.

As características físicas e químicas da amostra de terra utilizada foram determinadas, conforme EMBRAPA (1997), por Santos (2009) e são apresentadas nas Tabela 6 e Tabela 7. Também foi determinado o teor pseudototal dos elementos As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn (Tabela 8), através de digestão com água régia (ISO 11466, 1995).

Tabela 6. Atributos físicos do solo.

Prof ⁽¹⁾	Areia ⁽²⁾		Silte	Argila	AN ⁽³⁾	GF ⁽⁴⁾	Sil/Arg ⁽⁵⁾	Densidade ⁽⁶⁾		VTP ⁽⁷⁾
	AG	AF						Ds	Dp	
cm	g kg ⁻¹					%		Mg m ³		%
0 -20	149	123	132	596	343	42	0,22	1,26	2,91	57

⁽¹⁾Prof= profundidade; ⁽²⁾AG= areia grossa; ⁽²⁾AF= areia fina; ⁽³⁾AN= argila naturalmente dispersa em água; ⁽⁴⁾GF= grau de flocação; ⁽⁵⁾Sil/Arg= relação silte/argila; ⁽⁶⁾Ds= densidade do solo; ⁽⁷⁾Dp= densidade da partícula; ⁽⁸⁾VTP= porosidade total.

Tabela 7. Atributos químicos, relação Ki e teores de ferro pelo método citrato bicarbonato (Fed) e oxalato ácido de amônio (Feo) do solo.

Prof ⁽¹⁾	pH	Complexo Sortivo ⁽²⁾							V ⁽³⁾	m ⁽⁴⁾	P ⁽⁵⁾	C ⁽⁶⁾	Fed ⁽⁷⁾	Feo ⁽⁸⁾	Fed/Feo	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	ki ⁽⁹⁾	
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SB	Al ³⁺	H ⁺											T
cm	H ₂ O KCl	cmolc/kg							%	(5)	(6)	g/kg	Ataque Sulfurico 1:1						
0 – 205,3	4,3	3,2	2,0	0,010	0,034	2,0	2,2	6,69	72	54	3,9	3	16,6	12,5	3,2	0,26	18,6	18,9	1,67

(1) Prof= profundidade; (2) SB= soma de bases trocáveis; T= CTC a pH 7,0; (3) V= índice por saturação de bases; (4) m= índice de saturação por alumínio; (5) P= fósforo assimilável, mg kg⁻¹; (6) C= carbono orgânico total, g kg⁻¹; (7) Ferro extraído com ditionito-citrato-bicarbonato; (8) Ferro extraído com solução de oxalato de amônio; (9) ki=(SiO₂/Al₂O₃)* 1,7.

Fonte: Santos (2009).

Tabela 8. Concentrações pseudototais de metais no solo.

Elementos (mg kg ⁻¹)								
As	Ba	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
N.D	223	N.D	59	64523	1159	41	1,3	68

*Médias referente a 8 repetições. ND= Não detectado

3.3 Área Experimental

Os experimentos foram realizados no Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), no município de Seropédica RJ. (22^o45' de latitude sul e 43^o41' de longitude oeste e altitude de 33 m), e conduzidos em casa de vegetação climatizada.

3.4 Doses de Bário e Umidade do Solo

Foram testadas doses de bário segundo os valores orientados pela CETESB (2005) e CONAMA (2009), como fonte de bário será utilizada a baritina (58,04 % Ba). Os teores aplicados ao solo foram:

- Testemunha - Sem aplicação de bário, sendo os teores naturais apresentados pelos solos coletados;
- Dose 100 mg kg⁻¹ - Valor intermediário entre os teores de Referência de Qualidade e o Valor de Prevenção;
- Dose 300 mg kg⁻¹ - Valor de Investigação;
- Dose 3000 mg kg⁻¹ - Dez vezes o Valor de Investigação.

O solo foi mantido em duas condições de umidades: 70% da capacidade de campo e saturação, estabelecida e mantendo-se uma lâmina de água (5 cm) na superfície do solo.

3.5 Preparo das Colunas de Solo

As unidades experimentais utilizadas foram colunas de solo, construídas utilizando tubos de PVC, com 100 mm de diâmetro interno e 60 cm de altura. Na parte inferior de cada tubo foi encaixado um funil (Figura 1). As extremidades inferiores e superiores do funil foram revestidas por uma tela de nylon, para evitar perda de solo ou turvamento das amostras do

material a ser coletado nos ensaios de lixiviação. O funil foi preenchido com brita N°01, descontaminada com o objetivo de facilitar a drenagem. Os tubos e funis foram vedados com silicone. Após a secagem, foi colocado *silver tape* para maior fixação da estrutura.

A brita foi lavada em água corrente e permaneceu em repouso por 24 h em uma solução de ácido nítrico a 5%, para sua descontaminação. Ao final dessa etapa, a brita foi enxaguada com água deionizada por três vezes e colocada para secar, antes de ser utilizada nas colunas de solo.

Após a preparação das colunas, estas foram preenchidas com terra fina seca ao ar (TFSA), devidamente homogeneizada, e submetida a leve compactação quilo a quilo, para evitar diferença na acomodação do substrato. Em seguida, foram fixadas verticalmente em estrutura apropriada para realização do ensaio, para facilitar a coleta dos lixiviados.



Figura 1. Colunas de solo, em PVC, utilizadas no ensaio de lixiviação.

3.6 Instalação dos Experimentos

A instalação dos experimentos, vasos e colunas, seguiu o delineamento experimental inteiramente casualizado, em esquema fatorial (4 x 2) com 4 repetições, ou seja, composto por testemunha e três doses de bário (100, 300 e 3000 mg kg⁻¹), dois teores de umidade (70% CC e Saturação), totalizando 32 unidades experimentais.

Ambos os experimentos receberam o volume de 4 dm³ de solo, que foi seco ao ar e peneirado em tamis de malha de 4,0 mm. As unidades que receberam as doses de baritina, foram misturadas manualmente com o solo em sacos plásticos e depois colocadas nas colunas e nos vasos. Após, foi aplicado volume de água em quantidades de forma a atingir os teores de umidade propostos no trabalho (Figura 2A). Todas as unidades experimentais foram cobertas com papel alumínio, para evitar a perda de água por evaporação.

3.7 Condução dos Experimentos

3.7.1 Colunas de lixiviação

Duas horas após a incubação dos tratamentos, foram determinados os valores de pH e Eh. Esta determinação foi realizada semanalmente, até a estabilização do potencial redox a valores, em torno de -150 a -200 mV, necessários para que ocorra a redução do sulfato a sulfeto, em solo saturado (Figura 2B). Após atingir os valores de potencial redox desejado foi permitida a drenagem e iniciada a lixiviação.

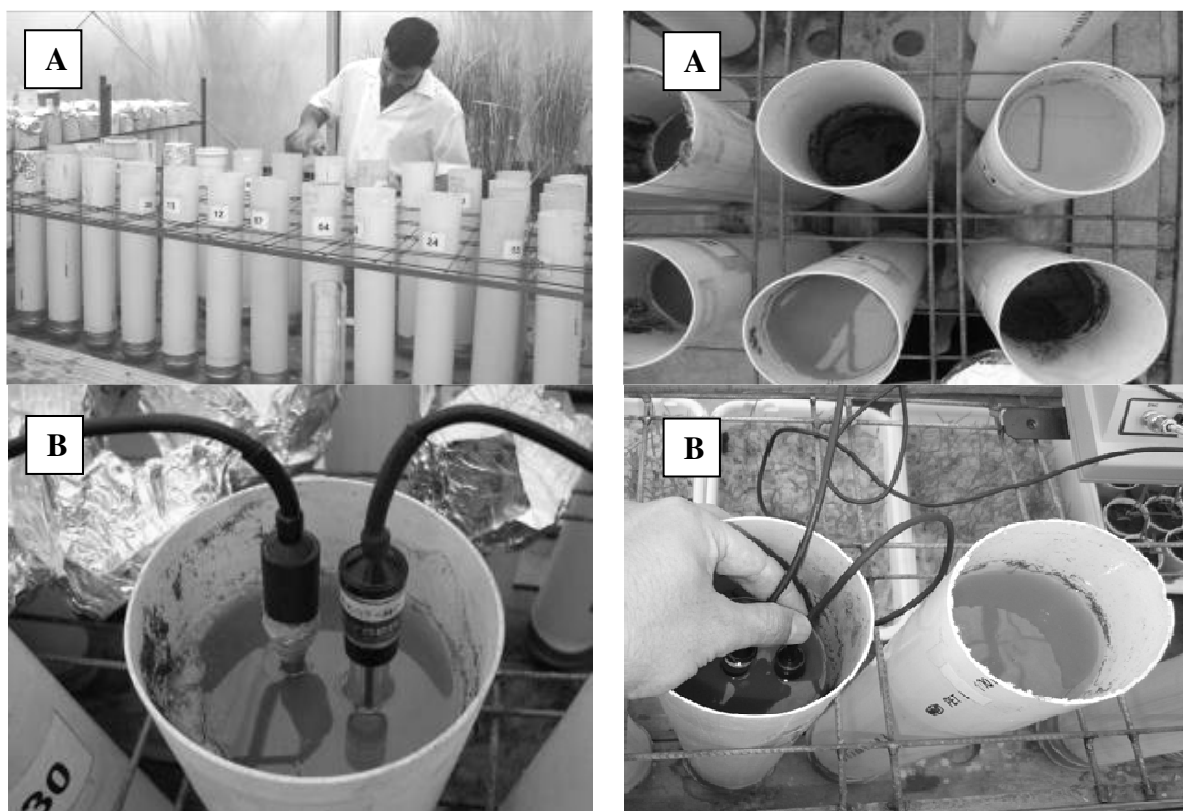


Figura 2. Fotos do preparo das colunas de solo (A) e determinação de pH e potencial redox (B).

O ensaio de lixiviação consistiu em aplicar lâmina de 200 mm de água destilada e deionizada, correspondente a maior precipitação pluviométrica dos últimos 40 anos no município de Seropédica, RJ. Para o tubo de PVC de 100 mm de diâmetro o volume de água aplicado para atingir 200 mm de carga hidráulica foi de $1,6 \text{ dm}^3 \text{ coluna}^{-1}$. O extrato foi dividido em volumes de 200 mL, que correspondeu a $1/8$ do volume de poro da coluna de solo.

Para a condição de saturação, com presença de lâmina, foi adicionada água deionizada e coletado, simultaneamente, na saída do funil o volume de 200 ml em garrafas plásticas. Para os solos que estavam a 70% da capacidade de campo, foi adicionada água até a saturação e só após foi colocado o volume de água correspondente a maior chuva. Para cada coluna foram recolhidas oito garrafas plásticas contendo 200 ml do extrato lixiviado (Figura 3).

Após a coleta, os extratos passaram por um processo de filtração lenta, que tem como finalidade eliminar possíveis partículas de solo que se encontrava em suspensão.

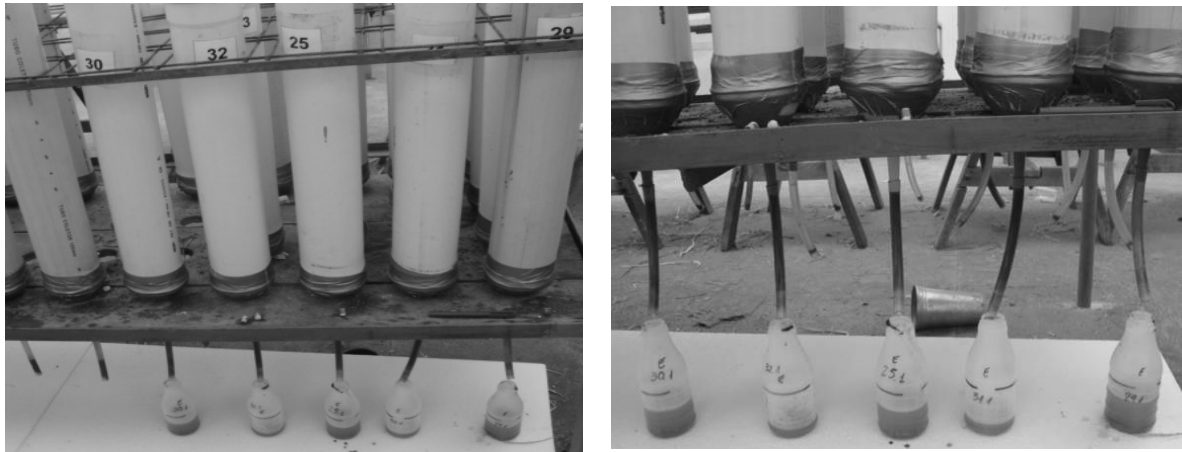


Figura 3. Coleta dos extratos, no ensaio de lixiviação, em garrafas plásticas.

3.7.2 Ensaio em vasos

A condução do ensaio em vasos foi realizada da mesma forma que o ensaio em colunas. Entretanto, ao atingir valores de potencial redox desejado (-150 a -200 mV) no solo saturado, foi realizado o cultivo do arroz, por meio de mudas. Estas foram produzidas a partir de germinação em vasos, em fitotron do Departamento de Solos da UFRRJ (Figura 4). As mudas após serem retiradas do fitotron, permaneceram três dias em casa de vegetação para serem aclimatadas, dessa forma reduzindo estresse.



Figura 4. Estruturas utilizadas, para produção de mudas de arroz, pelo laboratório de nutrição de plantas da UFRRJ.

O transplântio das mudas foi realizado 15 dias após a germinação, em junho de 2010, onde estas foram selecionadas pelo tamanho e vigor. Em cada vaso, foram colocadas seis mudas e após aproximadamente 20 dias foi realizado o desbaste, onde permaneceram apenas duas plantas por vaso (Figura 5).

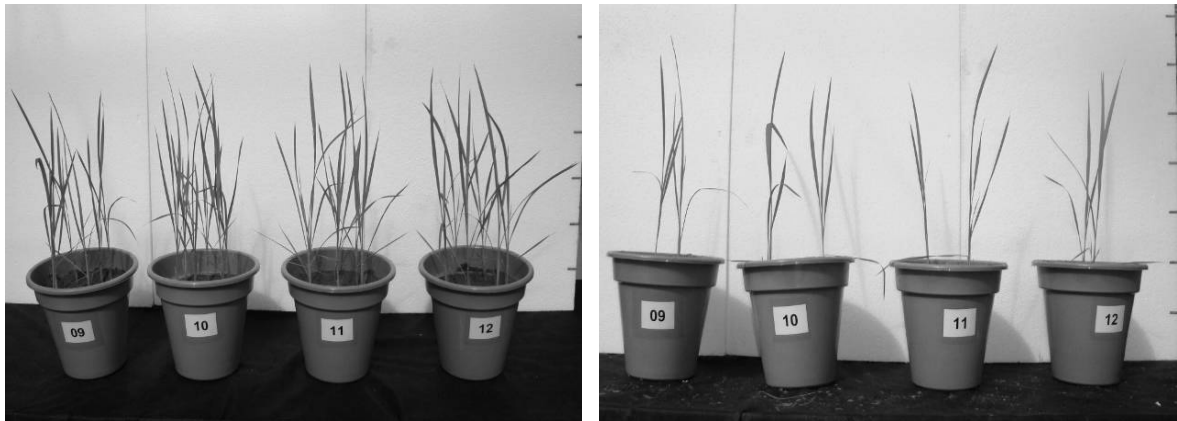


Figura 5. Vasos, antes com seis plantas, e após o desbaste com apenas duas plantas por unidade experimental.

Diariamente, foram monitorados os teores de umidades em cada unidade experimental, a fim de se manter esses valores durante toda condução do experimento.

Foram realizadas duas adubações, via solução nutritiva, sendo a primeira realizada 30 dias após o plantio, onde foram aplicadas doses equivalentes a $80 \text{ kg ha}^{-1}\text{N}$, $40 \text{ kg ha}^{-1}\text{P}_2\text{O}_5$ e $40 \text{ kg ha}^{-1}\text{K}_2\text{O}$ respectivamente de cada nutriente. A segunda foi realizada 40 dias após a primeira adubação, porém só foram aplicados N e K_2O , na dose equivalente a 40 kg ha^{-1} . Estas concentrações foram baseadas nos resultados da análise química de terra, apresentada na Tabela 7 e nas doses recomendadas para a cultura de arroz.

As plantas *Oryza sativa* cultivar Bico Ganga foram coletadas com aproximadamente 140 dias, correspondente ao ciclo vegetativo da cultivar. Após a coleta, as plantas foram separadas em raiz, parte aérea e grãos (Figura 6).



Figura 6. Fotos da seqüência da coleta. Separação das panículas, parte aérea e raiz.

Com a finalidade de retirar o excesso de solo das raízes foi realizada uma primeira lavagem em água comum e, posteriormente, em água deionizada. As partes das plantas foram secas em estufa de circulação forçada de ar a 60°C até atingirem peso constante e moídas em moinho tipo Willey com malha de 2 mm.

3.8 Análises Laboratoriais

3.8.1 Fracionamento geoquímico do solo

Foi realizado o fracionamento geoquímico para o elemento bário, ferro e manganês, antes e após a coleta do lixiviado. O método utilizado para a extração sequencial dos metais foi o BCR (Community Bureau of Reference) desenvolvido por Ure et al. (1993) e utilizado por Sahuquillo et al. (1999) e Guedes (2009).

As frações geoquímicas são definidas como: solúvel em ácido [F1], ligados a óxidos de ferro e manganês [F2], ligadas a matéria orgânica [F3] e fração residual [F4]. A marcha analítica se baseia em etapas, usando soluções de menor energia para soluções de maior energia (GUEDES, 2009). Neste processo são utilizadas as soluções: ácido acético 0,11 mol L⁻¹ (solução A), cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹ a pH 2,0 (solução B), peróxido de hidrogênio 8,8 mol L⁻¹ a pH 2,0 – 3,0 (solução C) e acetato de amônio 1 mol L⁻¹ a pH 2,0 (solução D) e digestão com água régia (ISO 11466, 1995).

Extração da fração ácido solúvel (F1) - foram adicionados 40 mL da solução “A” sobre 1g de solo em tubo de centrífuga, tipo Falcon, e colocados em agitador de mesa horizontal por 20 horas à temperatura ambiente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM, sendo a fase líquida retirada e a sólida mantida no tubo e lavado com água deionizada. O procedimento de limpeza consistiu em adicionar um volume de 10 mL de água deionizada aos tubos, agitados por 15 minutos e novamente centrifugados. A suspensão resultante foi adicionada à fase líquida, obtida anteriormente, e completado a volume de 50 mL.

Extração da fração ligada a óxidos (F2) – 40 ml da solução “B” foram adicionados ao sólido lavado na 1º etapa e agitado por 20 horas. Após a agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM separando as fases sólida e líquida. O procedimento de limpeza da matriz retida no tubo falcon foi realizado conforme o procedimento da primeira etapa e completados o volume até 50 mL.

Extração da fração Associada a matéria orgânica (F3) – adicionou-se 10 mL da solução “C” ao sólido lavado na 2º etapa permanecendo por 1 hora em temperatura ambiente com ocasional agitação manual. Em seguida, foram adicionados aos tubos mais 10 ml da solução “C”, permanecendo as mesmas em banho-maria a 85°C até a redução do volume a 2-3 mL. Após atingir esse volume, adicionou-se 50 mL da solução “D”, dando sequência a marcha analítica, colocando as amostras em agitação por 20 horas em temperatura ambiente. Após o período de agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM e coletado a fase líquida e completado o volume à 50 mL.

Determinação do pseudototal (água régia) - Determinada de acordo com a ISO 11466 (1995). Consiste em pesar 1 g de amostra de solo em tubo de ensaio tipo Pyrex, onde se adicionou 10 cm³ de água régia (ácido nítrico e ácido clorídrico, na proporção de 1:3) e foram mantidos à temperatura ambiente durante 16 horas. Posteriormente, o tubo foi colocado em bloco digestor a 130 °C durante 2 horas sob condições de refluxo. A suspensão obtida foi então diluída a 50 cm³ com 0,5 mol L⁻¹ de ácido nítrico, filtrada e armazenado em frascos de polietileno a 4 °C.

Fração residual (F4) = Pseudototal – (F1+F2+F3)

Após a obtenção dos extratos foram determinadas às concentrações de bário, ferro, manganês e zinco por Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3000.

3.8.2 Ensaio de lixiviação

Os extratos coletados no teste de colunas foram analisados quanto aos teores de bário, ferro e manganês, onde foram comparados a valores orientadores para descarte de efluentes (CONAMA, 2005). Os teores dos elementos também foram determinados em Espectrômetro de Emissão por Plasma (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3000.

Após a quantificação das concentrações dos elementos em estudo, foi calculado o total removido e o percentual em relação às quantidades presentes em cada tratamento.

3.8.3 Ensaio com plantas

O desenvolvimento das plantas foi avaliado quanto à altura, teor de matéria seca, número de perfilhos, panículas e grãos (cheios e vazios), após a coleta, foram determinados os teores de bário, ferro, manganês e zinco nas raízes, parte aérea e grãos, após digestão nitroperclórica 6:1, conforme Tedesco et al., (1995). Também foi realizada a digestão sulfúrica, para a determinação dos macronutrientes na parte aérea e nas raízes (TEDESCO, 1995).

Com base nas concentrações e produção de matéria seca, foram calculadas as quantidades acumuladas dos elementos nas raízes, parte aérea e grãos.

3.8.4 Determinação da curva de crescimento das mudas

A determinação do crescimento das mudas foi realizada para avaliar o efeito dos tratamentos no crescimento natural das plantas. O parâmetro avaliado foi a altura das plantas, onde para a medição utilizou-se uma trena. A medição da altura das plantas foi realizada, semanalmente, até a coleta das plantas.

Para o ajuste das equações de crescimento optou-se pelo método da regressão linear, que estima os parâmetros através de processos de mínimos quadrados.

3.9 Análise Estatística

Foram efetuadas análises estatísticas para verificar a normalidade (Teste de Lilliefors), a homogeneidade das variâncias (Teste de Bartlett), análise de variância, comparação dos dados utilizando teste de médias Tukey ao nível de 5% de probabilidade e análise de regressão. Quando necessário os dados originais foram transformados, aplicando-se logaritmo natural. Todas as análises estatísticas foram feitas por meio do Programa Estatístico SAEG Versão 5.0 (Fundação Arthur Bernardes na UFV, Viçosa-MG).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Valores de pH e Eh

A variação do potencial redox no Latossolo, nos diferentes teores de umidade, e a relação entre o potencial redox (Eh) e o pH em função do período de alagamento é mostrada na Figura 7.

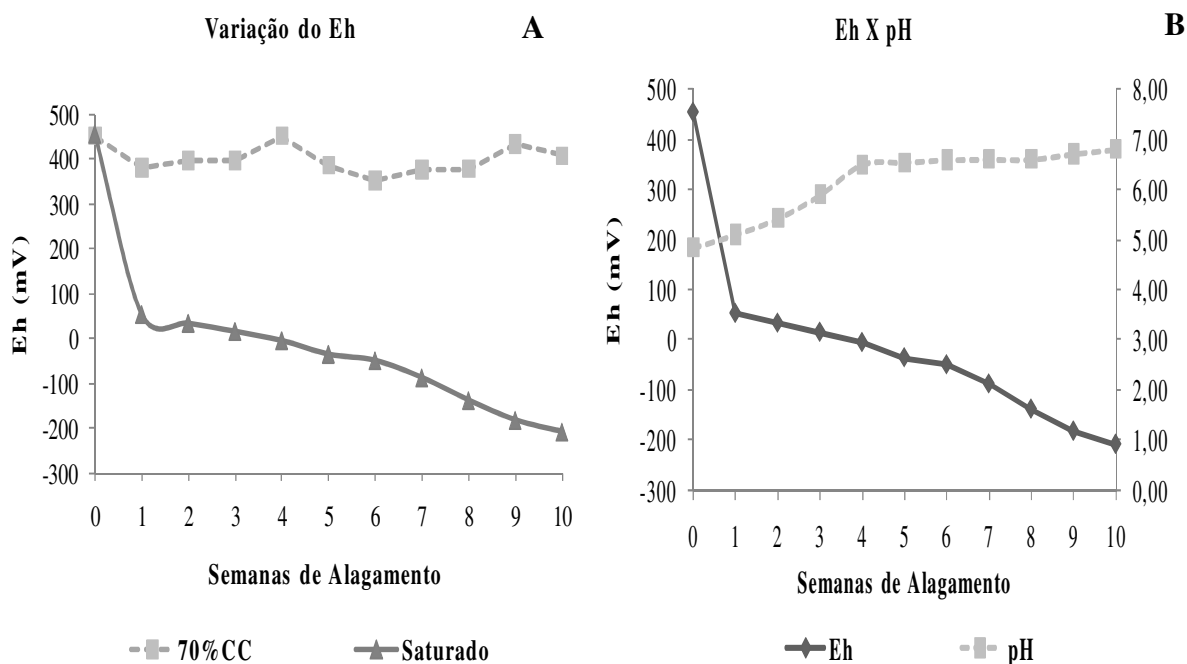


Figura 7. Variação do potencial redox (Eh) para os dois teores de umidade (A) e relação Eh - pH em função do tempo após o alagamento (B).

Quando se analisa a Figura 7A, observa-se que o Latossolo apresentou valores de Eh oscilando em torno de +400 mV para a condição de 70% da capacidade de campo, estes valores estão dentro da faixa considerada para solo oxidado. Segundo Camargo et al. (2001) valores altos positivos de Eh estão associados a presença de oxigênio e outras espécies oxidadas, enquanto valores baixos ou negativos de Eh estão associados a espécies reduzidas.

Para o solo saturado, logo na primeira semana de alagamento ocorreu queda brusca e, a partir da décima semana, estabilização dos valores de Eh na faixa desejada (-200 mV). Solos que apresentam esses valores são considerados como muito reduzidos e sob essas condições poderá ocorrer a redução de sulfato a sulfeto pelas bactérias (BRS) presentes nesse ambiente de extrema redução. Visto que, a reação intermediada por sistemas biológicos, o oxigênio é o principal receptor de elétron, mas na sua ausência outros constituintes podem funcionar como receptores, reduzindo-se (CAMARGO et al., 2001). Essa condição altera o equilíbrio dos elementos e dos compostos do solo, resultando em importantes alterações químicas, físicas, biológicas e mineralógicas, sendo a mudança mais significativa o decréscimo no potencial redox (LIMA et al., 2005).

Para avaliação das atividades de prótons e de elétrons com o decorrer das semanas de alagamento, construiu-se um diagrama de Eh-pH (SPARKS, 1995). Esse diagrama é mostrado na Figura 7B. Observa-se que antes do alagamento o solo apresentava valores de Eh de +450

mV e valores de pH próximo a 5,0, com o decorrer das semanas de alagamento o Eh foi diminuindo até estabilizar em valores próximos a -200 mV, enquanto que o pH aumentou até estabilizar próximo a neutralidade. Solos com valores de Eh baixo geralmente apresentam valores de pH mais elevado, enquanto que altos valores de Eh proporcionam baixos valores de pH. O pH do solo aumenta porque os elétrons excedentes da respiração dos organismos são descarregados em compostos que se reduzem, os quais reagem com o H⁺ do meio, diminuindo sua concentração (CAMARGO et al., 1999; CAMARGO et al., 2001).

Apesar de apresentarem valores de potencial redox nos quais já ocorre a redução do sulfato a sulfeto, optou-se por começar a lixiviação e o plantio das mudas, apenas um mês após esses valores serem atingidos. Essa opção é devido ao tempo necessário para que essas reações ocorram e com isso possível liberação do bário em solução.

4.2 Fracionamento Geoquímico do substrato

Os valores da distribuição do bário nas diferentes frações geoquímicas, obtida pelo método BCR, são apresentadas na Tabela 9. Observa-se que para fração ácido solúvel (F1), fração ligada a óxidos (F2) e fração ligada à matéria orgânica (F3) há aumento significativo em função das doses para ambos os teores de umidade. Na fração residual (F4), em ambos os teores de umidade, a testemunha e a dose de 100 mg kg⁻¹ não apresentaram diferença estatística a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, porém houve diferença dessas médias com as médias da dose de 300 mg kg⁻¹ e 3000 mg kg⁻¹.

Na fração ácido solúvel (F1) a testemunha apresentou teores de bário de 17,6 mg kg⁻¹ e na maior dose (3000 mg kg⁻¹) teores de 205,5 mg kg⁻¹ no solo em condição de 70% da capacidade de campo. No solo saturado os teores de bário foram de 28,5 mg kg⁻¹ para a testemunha e 274,3 mg kg⁻¹ para a maior dose.

Na fração ligada a óxidos (F2) no solo oxidado a testemunha apresentou teores de bário de 11,7 mg kg⁻¹ e na maior dose 142,6 mg kg⁻¹, enquanto que no solo saturado os teores de bário para testemunha e dose de 3000 mg kg⁻¹ foram de 7,4 e 187,6 mg kg⁻¹ respectivamente.

A fração ligada a matéria orgânica (F3) a testemunha apresentou valores de bário de 4,2 mg kg⁻¹ enquanto que a maior dose o valor foi de 175,3 mg kg⁻¹ no solo a 70% da capacidade de campo. Para as condições de saturação a testemunha apresentou teores de bário de 3,6 mg kg⁻¹ e na maior dose valor de 140,1 mg kg⁻¹.

Para a fração residual (F4) o solo a 70% da capacidade de campo, a testemunha apresentou teores de 189,5 mg kg⁻¹ e 2699,6 mg kg⁻¹ na dose de 3000 mg kg⁻¹. No solo saturado a testemunha apresentou valores de 183,5 mg kg⁻¹ enquanto que a maior dose o valor de bário foi de 2599,6 mg kg⁻¹.

Em todas as doses observa-se que os maiores teores de bário encontram-se na fração residual quando comparado com as demais frações. Esses resultados demonstram a baixa solubilidade da baritina, visto que esta fração é a de maior estabilidade. Estudos realizados por Nogueirol (2008) e Smeda & Zyrnicki (2002), também identificaram maiores teores de bário na fração residual.

Avaliando o fracionamento geoquímico do bário em função dos teores de umidade (Tabela 9) observa-se que na fração ácido solúvel (F1) apenas na dose de 3000 mg kg⁻¹ ocorreu aumento significativo ($P \leq 0,05$) dos teores de bário na condição de redução extrema. Para a fração ligada a óxidos (F2) esse aumento significativo ocorreu nas doses de 300 e 3000 mg kg⁻¹. Em todas as doses a condição de saturação não modificou o comportamento do bário na fração ligado a matéria orgânica (F3), provavelmente, isso ocorreu devido à baixa afinidade do bário pelos sítios de ligação dos compostos orgânicos (WHO, 2001). Entretanto, na fração residual (F4) as doses 300 e 3000 mg kg⁻¹ apresentaram uma redução dos teores de bário na condição de saturação.

Tabela 9. Distribuição do bário nas diferentes frações geoquímicas, em função da testemunha, doses e teor de umidade (mg kg^{-1}).

	Umidade	Testemunha	mg kg^{-1}			CV (%)
			100	300	3000	
F1	70% C.C	17,6 Da	66,9 Ca	103 Ba	205,5 Ab	17,03
	Saturado	28,5 Da	85,8 Ca	144,7 Ba	274,3 Aa	
F2	70% C.C	11,7 Da	25,7 Ca	59,7 Bb	142,6 Ab	12,74
	Saturado	7,4 Da	37,3 Ca	112,4 Ba	187,6 Aa	
F3	70% C.C	4,2 Da	11,5 Ca	28,9 Ba	175,3 Aa	17,4
	Saturado	3,6 Da	15,2 Ca	39 Ba	140,1 Aa	
F4	70% C.C	189,5 Ca	218,9 Ca	297,4 Ba	2699,6 Aa	4,08
	Saturado	183,5 Ca	184,8 Ca	224,1 Bb	2599,6 Ab	

F1- Fração ácido solúvel; F2- Fração ligada a óxido de ferro e manganês; F3- Fração ligada a matéria orgânica e a sulfetos; F4- Residual.

Letras seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Esses resultados corroboram com a hipótese de que em condições de extrema redução (-200 mV), poderá ocorrer à solubilização e liberação do bário no solo, ou seja, as condições de redução promovem um aumento desse elemento na fração de maior labilidade (F1), essa fração possibilita maior disponibilidade dos metais em solo, maior fitodisponibilidade, sendo formada por íons livres em solução, complexos solúveis e metais ligados eletrostaticamente aos sítios de troca iônica existente nas superfícies dos colóides do solo (passíveis de serem trocados) e os precipitados com carbonatos (MARÍN et al., 1997; FILGUEIRAS et al., 2004).

Na Figura 8 são demonstrados os teores de bário na fração ácido solúvel nas diferentes doses em função da coleta de solo (antes e após a lixiviação), tanto para o solo oxidado quanto para o solo saturado.

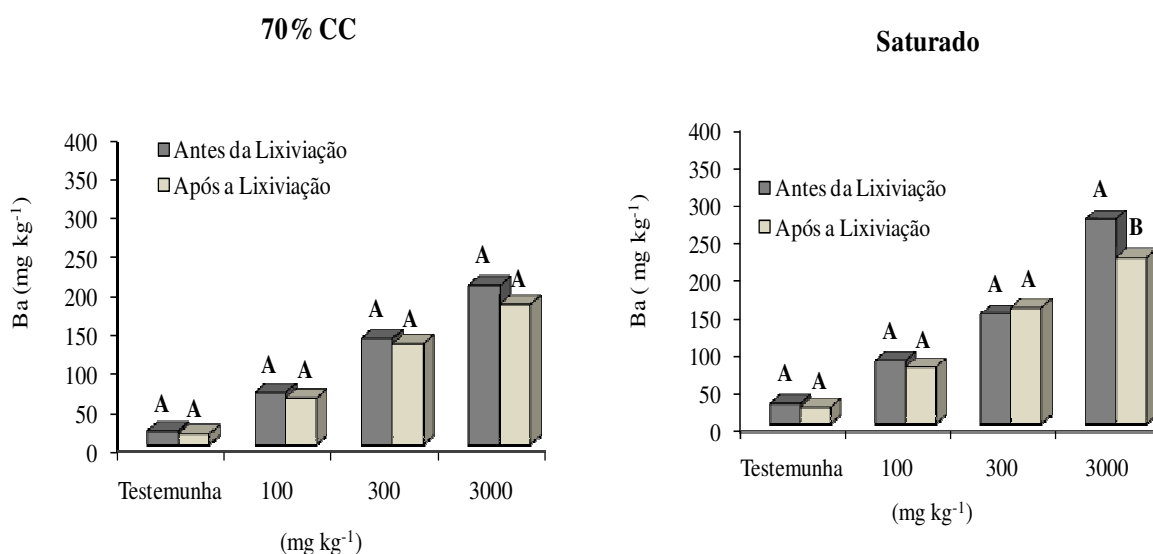


Figura 8. Teores de bário na fração ácido solúvel em função da coleta de solo (antes e após a lixiviação) em solo oxidado e saturado.

*Letras seguidas de mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Na condição de oxidação, em todas as doses, observa-se que não houve diferença significativa quando comparado o solo antes e após a lixiviação, evidenciando a baixa liberação do bário sob esta condição. Porém, para o solo saturado a maior dose promoveu uma redução significativa nos teores de bário no solo após a lixiviação. Estes resultados indicam que o bário removido, possivelmente, é proveniente da fração ácido solúvel. Visto que, a condição de redução associada a altos teores de bário no solo resultou em concentrações mais elevadas de bário na fração de maior labilidade, como observado no fracionamento geoquímico, possibilitando maior remoção do elemento e com isso, potencializando o risco de contaminação das águas subterrâneas.

De acordo com os resultados da caracterização do solo (Tabela 8) e composição da baritina (Tabela 3), observaram-se além do bário, teores consideráveis de ferro e manganês. Estes por sua vez, são influenciados pelas condições de redução, visto que antes de ocorrer à redução do sulfato a sulfeto, ocorre a redução dos óxidos de manganês e de ferro (LIESACK et al., 2000). Diante disso, foi realizado o fracionamento geoquímico para tais elementos.

A Tabela 10 apresenta a distribuição do ferro nas diferentes frações geoquímicas dos tratamentos em estudo. Observa-se que para fração solúvel (F1), não houve diferença significativa em função das doses no solo a 70% da capacidade de campo, entretanto no solo saturado as doses de 300 e 3000 mg kg⁻¹ apresentaram um aumento significativo de ferro em relação a dose de 100 mg kg⁻¹ e a testemunha. As demais frações (F2, F3 e F4), em ambos os teores de umidade, não apresentaram diferença significativa em função das doses.

Tabela 10. Distribuição do ferro nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função das doses e teor de umidade (mg kg⁻¹).

	Umidade	Testemunha	mg kg ⁻¹			CV (%)
			100	300	3000	
F1	70% C.C	2,9 Ab	3,8 Ab	4,5 Ab	4,6 Ab	17,8
	Saturado	68,6 Ba	65,4 Ba	233,5 Aa	246,3 Aa	
F2	70% C.C	245 Ab	252 Ab	364 Ab	240 Ab	14,69
	Saturado	1099 Aa	1015 Aa	949 Aa	1049 Aa	
F3	70% C.C	60 Ab	64 Ab	73 Ab	75 Ab	10,89
	Saturado	96 Aa	107 Aa	122 Aa	112 Aa	
F4	70% C.C	64214 Aa	64203 Aa	64081 Aa	64203 Aa	0,16
	Saturado	63259 Ab	63336 Ab	63219 Ab	63116 Ab	

F1- Fração ácido solúvel; F2- Fração ligada a óxido de ferro e manganês; F3- Fração ligada à matéria orgânica e a sulfetos; F4- Residual.

Letras seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

A distribuição nas diferentes frações geoquímicas foi influenciada em função dos teores de umidade do solo. Para a F1, F2 e F3 houve um aumento significativo dos teores de ferro em condições de redução extrema. Entretanto a fração residual apresentou redução dos teores de ferro em condições de saturação (Tabela 10).

Apesar de ter ocorrido aumento nos teores de ferro na fração ácido solúvel em condições alagamento, devido à redução do ferro por bactérias anaeróbicas, as maiores concentrações de ferro encontram-se na fração residual e na fração óxidos. Esse

comportamento é influenciado pelas características do solo, como teor de matéria orgânica e formas e grau de cristalinidade dos óxidos de ferro.

O Latossolo apresenta teores de óxidos de ferro mais elevados, porém possui em sua constituição, predomínio de óxidos de ferro com alto grau de cristalinidade. Estes são, termodinamicamente, mais estáveis que os óxidos mal cristalizados e, devido a isso, os microrganismos responsáveis pela redução destes óxidos nos solos alagados necessitariam de uma maior energia para solubilizar tais óxidos, justificando assim a necessidade destes microrganismos reduzirem preferencialmente as formas de ferro mal cristalizadas (WAHID & KAMALAN, 1992).

Analisando os dados do fracionamento geoquímico do manganês (Tabela 11) verifica-se que na F1 não houve diferença entre as doses na condição de oxidação, entretanto, em condições de redução, só ocorreu diferença estatística da testemunha para as demais doses. Sendo os menores valores encontrados na testemunha e o maior na dose de 3000 mg kg⁻¹.

Tabela 11. Distribuição do manganês nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função das doses e teor de umidade (mg kg⁻¹).

	Umidade	Testemunha	mg kg ⁻¹			CV (%)
			100	300	3000	
F1	70% C.C	42,9 Ab	53,9 Ab	43,8 Ab	51,8 Ab	16,45
	Saturado	152,3 Ba	225,1 Aa	207,4 Aa	212,3 Aa	
F2	70% C.C	95,6 Ba	139,4 Aa	156,8 Aa	143,6 Aa	24,49
	Saturado	14,6 Bb	32,5 Bb	46,4 ABb	74,7 Ab	
F3	70% C.C	9,9 Ba	15,4 Aa	14,8 Aa	15,0 Aa	11,78
	Saturado	7,2 Cb	13,7 Ba	13,1 Ba	17,2 Aa	
F4	70% C.C	357,6 Aa	297,3 Ba	290,6 Ba	295,5 Ba	6,77
	Saturado	332,0 Aa	234,7 Bb	239,2 BCb	201,8 Cb	

F1- Fração ácido solúvel; F2- Fração ligada a óxido de ferro e manganês; F3- Fração ligada a matéria orgânica e a sulfetos; F4- Residual.

Letras seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Na F2 a testemunha apresentou diferença das demais doses em solos oxidados. No solo saturado as médias da testemunha, dose de 100 mg kg⁻¹ e dose de 300 mg kg⁻¹ não diferiram estatisticamente pelo teste de tukey a 5% de probabilidade, entretanto a maior dose apresentou diferença das médias da testemunha e da dose de 100 mg kg⁻¹.

Ao avaliar a F3, em condição de redução, verificou-se comportamento semelhante ao da F2, ou seja, as doses de 100, 300 e 3000 mg kg⁻¹ apresentaram diferença quando comparadas a testemunha. Entretanto, no solo alagado, não houve diferença entre as doses de 100 e 300 mg kg⁻¹, porém a maior dose mostrou aumento significativo em relação as demais.

A testemunha teve maiores teores de Mn na fração residual em condições de oxidação. Em condições de saturação, a maior dose apresentou aumento significativo em relação à dose de 100 mg kg⁻¹ e a testemunha. A dose de 100 mg kg⁻¹ e a dose de 300 mg kg⁻¹ apresentaram diferença significativa apenas quando comparadas as condições naturais do solo.

O fracionamento geoquímico do manganês em função dos diferentes teores de umidade é demonstrado na Tabela 11. Observa-se que houve diferença significativa entre as médias dos valores de manganês em função dos teores de umidade na fração ácido solúvel (F1), sendo encontrados maiores valores nos solos sob condições de saturação. Esse aumento

nos solos saturados foi seguido de diminuição na fração ligada aos óxidos (F2). Para a fração ligada à matéria orgânica (F3), a condição de redução, só promoveu um aumento significativo nos valores da testemunha. Na F4 o alagamento promoveu uma redução nos teores de manganês nas doses de 100, 300 e 3000 mg kg⁻¹.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que a condição de extrema redução proporcionou diminuição dos teores de manganês nas frações mais estáveis e aumento na fração de menor estabilidade. O aumento do manganês na solução do solo alagado é justificado pela presença de bactérias redutoras que promovem a redução dos óxidos de manganês reduzindo-os a Mn⁺². A ausência de oxigênio faz com que tais bactérias utilizem-se de compostos oxidados como receptores de elétrons modificando os valores de pH e Eh na solução do solo (PONNAMPERUMA, 1965).

4.3 Ensaio de Lixiviação

Na Figura 9 é apresentado o teor de bário nos extratos lixiviados, para cada volume coletado em função das diferentes doses, em meio oxidado e reduzido.

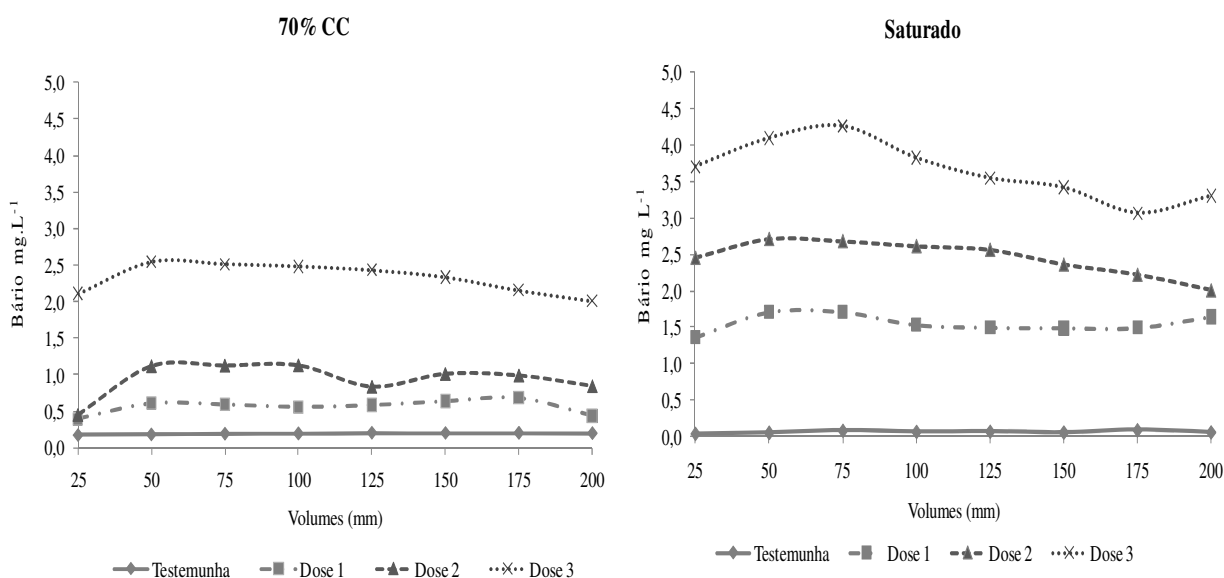


Figura 9. Concentração de bário nos extratos lixiviados, nas oito coletas, em função das diferentes doses, em meio oxidado e reduzido.

Testemunha- sem aplicação de bário; Dose 1- 100 mg kg⁻¹ ; Dose 2- 300 mg kg⁻¹ e Dose 3- 3000 mg kg⁻¹

Verifica-se que a aplicação das doses crescentes de bário propiciou aumento das concentrações de bário no extrato lixiviado em ambos os teores de umidade. Na testemunha verificaram-se os menores valores de bário nos extratos coletados, sendo esses 0,2 mg L⁻¹ para o solo oxidado e 0,1 mg L⁻¹ para o solo reduzido. A dose de 100 mg kg⁻¹ também não apresentou diferença entre os pontos coletados, os valores ficaram em torno de 0,6 mg L⁻¹ e 1,6 mg L⁻¹, respectivamente, para as condições de oxidação e de redução. Na dose 300 mg kg⁻¹, correspondente ao solo contaminado, houve uma pequena diferença entre os pontos coletados, onde para as condições oxidadas o menor valor encontrado foi de 0,5 mg L⁻¹ no volume 1 e o maior de 1,1 mg L⁻¹ nos volumes 2, 3 e 4. Para as condições de redução o menor valor foi no volume 8 de 2,0 mg L⁻¹ e o maior no volume 6, com valor de 2,7 mg L⁻¹. Já para a dose que simula 10 vezes o valor de investigação (3000 mg kg⁻¹), também foi observado uma pequena diferença entre os volumes, sendo o menor valor encontrado no ponto 8 (2,0 mg L⁻¹)

e o maior nos pontos 2, 3 e 4 (2,5 mg L⁻¹) para o solo oxidado. Para o solo saturado o menor valor foi de 3,1 mg L⁻¹ no ponto 7 e o maior de 4,3 mg L⁻¹ no ponto 3.

Analisando os oito volumes coletados (Figura 9), observa-se que não há grande diferença entre os teores de bário lixiviados, apresentando uma tendência de se manter, praticamente, constante entre o primeiro e o último volume coletado. Com isso, optou-se por fazer a média entre os pontos, a fim de se realizar a análise de variância e teste de médias, para verificar se a diferença entre os teores de bário é estatisticamente significativa ao nível de 5%, em função das doses de bário e teores de umidade.

Na Tabela 12 são apresentadas as médias de bário correspondentes aos oito volumes coletados, em função das diferentes doses e teores de umidades.

Tabela 12. Teores médios de bário (mg L⁻¹) dos extratos lixiviados em função das doses e umidades.

Umidade	Testemunha	mg kg ⁻¹			CV (%)
		100	300	3000	
70% CC	0,19 Ca	0,56 BCb	0,94 Bb	2,32 Ab	23,01
Saturado	0,07 Da	1,56 Ca	2,44 Ba	3,65 Aa	

* Letras seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Os resultados (Tabela 12) indicam que em condições de oxidação a testemunha e a dose de 100 mg kg⁻¹ não diferiram estatisticamente ($P \leq 0,05$), porém as doses 300 e 3000 mg kg⁻¹ apresentaram um aumento significativo do bário lixiviado. Em condições de redução houve aumento significativo do bário lixiviado com o aumento da concentração de bário no solo. Quando comparado os teores de bário lixiviado das maiores doses com a testemunha nas condições de oxidação observa-se um aumento de 5 vezes na dose de 300 mg kg⁻¹ e de 12 vezes na dose de 3000 mg kg⁻¹. Para as condições de saturação verifica-se aumento de 16 vezes na dose de 100 mg kg⁻¹, 24 vezes na dose de 300 mg kg⁻¹ e na maior dose de 37 vezes superior aos valores da testemunha.

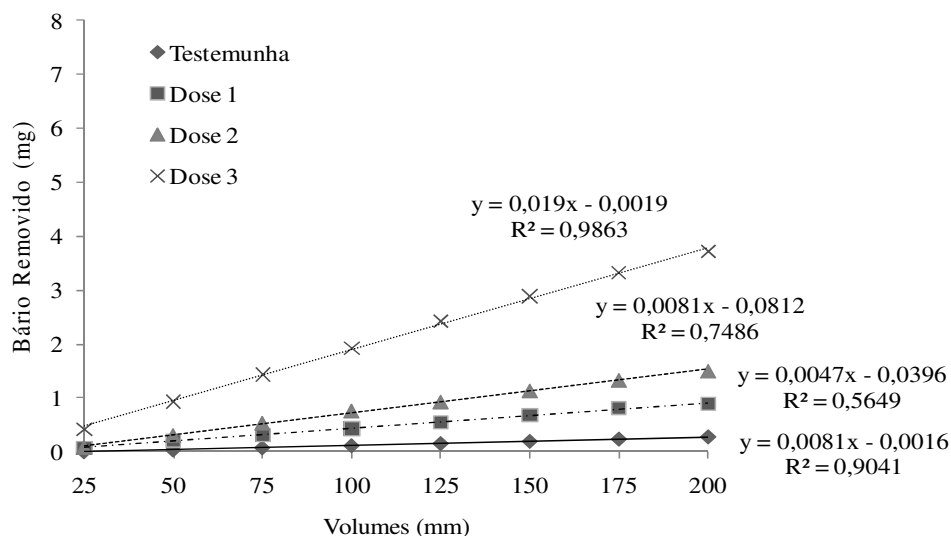
A testemunha, em ambos os níveis de umidade apresentou baixos teores de bário e não apresentou diferença significativa (ao nível de 5%) entre o solo oxidado e o solo saturado (Tabela 12). Quando comparados ao padrão para o elemento bário para descarte de efluentes (5 mg kg⁻¹), segundo a RESOLUÇÃO 357 do CONAMA (2005), observa-se que estes valores estão 25 vezes abaixo desse padrão.

As doses de 100, 300 e 3000 mg L⁻¹ apresentaram aumento significativo dos teores de bário no extrato lixiviado no solo saturado. Esses resultados indicam que há um aumento na solubilização do bário sob condições de redução (Tabela 12).

Verifica-se para as condições de saturação que na dose de 100 mg kg⁻¹ a concentração de bário obtida no lixiviado foi de 1,6 mg L⁻¹. Na dose que representa as concentrações de um solo contaminado com bário (dose de 300 mg kg⁻¹), o teor de bário no efluente foi de 2,4 mg L⁻¹ e para a maior dose (3000 mg L⁻¹) ficaram próximas a 4 mg L⁻¹. Entretanto, apesar de ter ocorrido um aumento na solubilização e maior remoção do bário em condições redutoras, observa-se que os teores de bário ficaram abaixo do valor máximo para descarte de efluentes (5mg L⁻¹), mesmo para a maior dose que simula uma contaminação severa.

Os teores de bário acumulado nos oito volumes coletados para a testemunha e diferentes doses de baritina em meio oxidado e saturado são apresentados na Figura 10.

70% CC



Saturado

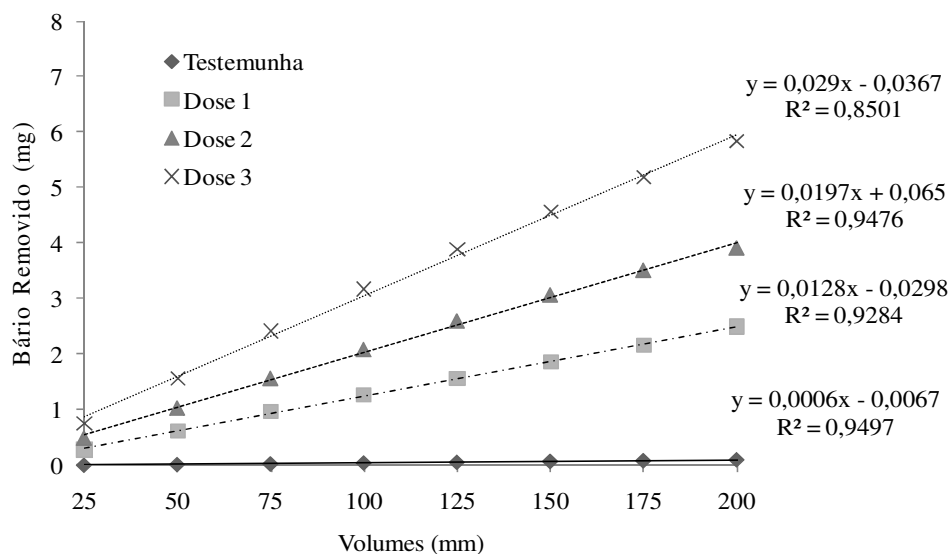


Figura 10. Valores de bário (mg) removido em cada volume coletado em função da doses e condições de umidade.

Testemunha sem aplicação de bário; Dose 1- 100 mg kg⁻¹; Dose 2 - 300 mg kg⁻¹, Dose 3 - 3000 mg kg⁻¹.

O teor de bário acumulado foi determinado através da concentração e volume de cada ponto coletado (200 mL), sendo que cada ponto representa a massa do volume coletado somado a massa do volume anterior. Com isso a massa do oitavo volume coletado representa o total removido de bário nas colunas de solo para uma precipitação de 200 mm dia⁻¹.

A remoção de bário ocorreu de forma diferenciada, tanto para as doses aplicadas quanto para as umidades e o aumento foi linear e significativo (Figura 10). Verifica-se que na testemunha, em ambas as umidades, houve uma baixa remoção de bário nos volumes coletados. Este comportamento é evidenciado pela baixa inclinação da reta neste tratamento. Porém, para os tratamentos que receberam diferentes doses de baritina houve uma diferença na remoção de bário entre os teores de umidade mesmo para as menores doses.

Comparando os resultados obtidos na dose 100 mg kg^{-1} com a testemunha observa-se que houve uma maior remoção, entretanto os teores removidos foram mais elevados no solo saturado, atingindo um total removido de $2,49 \text{ mg}$, enquanto que no solo oxidado foi apenas de $0,9 \text{ mg}$. Para a dose de 300 mg kg^{-1} também ocorreu maior remoção de bário em condição de saturação, sendo $1,51 \text{ mg}$ para solo oxidado e $3,91 \text{ mg}$ para solo saturado. Na maior dose para o solo com teor de umidade a 70% da capacidade de campo, verifica-se que o total de bário removido foi de $3,7 \text{ mg}$, enquanto que no solo saturado a remoção foi superior, apresentando valores de $5,8 \text{ mg}$, cerca de 50% mais elevado.

Com a finalidade de se obter a percentagem de bário removido em função do teor total presente nas colunas, para a condição mais restritiva (solo altamente reduzido e maior dose), o total de bário foi de $12000 \text{ mg coluna}^{-1}$. Entretanto, foi removido apenas $5,8 \text{ mg}$ de bário, esse valor corresponde a $0,05\%$ do total presente na coluna do solo.

Diante dos resultados apresentados observa-se que a condição de redução promoveu as maiores concentrações de bário nos extratos coletados e maior extração do elemento das colunas, entretanto estes valores foram muito baixos quando comparados ao teor total do elemento na coluna, evidenciando a baixa solubilidade da baritina mesmo em condições redutoras, demonstrando o baixo potencial de contaminação das águas subterrâneas.

As concentrações de manganês nos volumes coletados, para cada dose em função do teor de umidade e padrão para lançamento de efluentes são apresentadas na Figura 11.

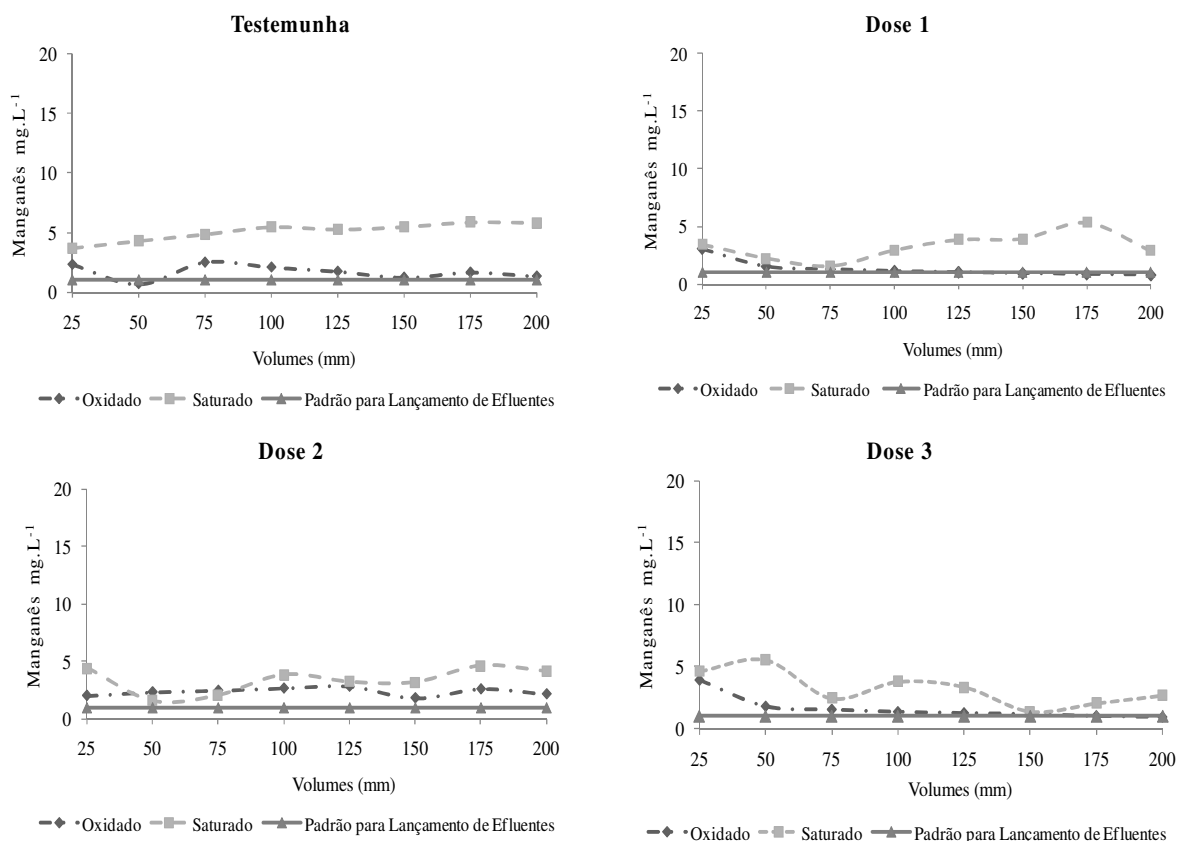


Figura 11. Concentração de manganês nos oito volumes coletados, para a testemunha e as três doses, em função dos níveis de umidade e padrão para descarte de efluentes em corpos d'água (CONAMA, 2005).

Testemunha- sem aplicação de bário; Dose 1- 100 mg kg^{-1} ; Dose 2- 300 mg kg^{-1} e Dose 3- 3000 mg kg^{-1}

Ao analisar o comportamento do manganês observa-se que não houve grande diferença entre as doses, porém observa-se que a mudança no teor de umidade do solo promoveu o

aumento do elemento nos extratos lixiviados, sendo a maior concentração encontrada em solo saturado (Figura 11). Quando comparados ao padrão do manganês para lançamento de efluente ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), em ambas as condições de umidade, a maioria dos pontos coletados apresentou teores de manganês acima do valor máximo. Entretanto, é interessante, compararmos se houve diferença significativa nas concentrações de manganês no extrato lixiviado em função dos teores de umidade. Dessa forma, realizou-se a análise de variância e teste de médias, para verificar se a diferença entre os teores de manganês é estatisticamente significativa ao nível de 5%, em função das doses e teores de umidade.

Na Tabela 13 são apresentadas as médias de manganês correspondentes aos oito volumes coletados, em função das diferentes doses e teores de umidades.

Tabela 13. Teores médios de manganês (mg L^{-1}) dos extratos lixiviados em função das doses e umidades.

Umidade	Testemunha	mg kg ⁻¹			CV (%)
		100	300	3000	
70% CC	1,66 Ab	1,35 Ab	2,35 Aa	1,63 Ab	41,98
Saturado	5,09 Aa	3,27 Aa	3,38 Aa	3,21 Aa	

* Letras seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Ao avaliarmos as concentrações médias de manganês dos extratos lixiviados, verifica-se que mesmo na testemunha há diferença significativa entre os teores de umidades do solo. O solo saturado apresentou a maior concentração sendo de $5,1 \text{ mg L}^{-1}$. Ao adicionarmos baritina, na dose de 100 mg kg^{-1} , verifica-se que também ocorreu diferença significativa entre as concentrações de manganês no extrato lixiviado em função dos teores de umidade do solo, sendo os valores para solo oxidado de $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ e para o solo saturado $3,3 \text{ mg L}^{-1}$. Diferente do que ocorreu nos tratamentos anteriores, na dose de 300 mg kg^{-1} não ocorreu diferença significativa nos teores de manganês entre as umidades. O solo que recebeu a maior dose apresentou aumento significativo ($P \leq 0,05$) nos teores de manganês em condições de redução, sendo de $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ no solo oxidado e de $3,2 \text{ mg L}^{-1}$ no solo saturado.

Analisando os resultados, verificou-se a coerência entre eles e o solo reduzido. A redução do Eh e conseqüente aumento do pH foi acompanhada pelo aumento do teor de manganês na solução do solo, como observado nos resultados da fração solúvel do fracionamento geoquímico, conseqüentemente promovendo a maior remoção do elemento no extrato lixiviado. Esse comportamento ocorreu, possivelmente, em decorrência da redução de compostos oxidados pela atividade dos microrganismos anaeróbios, que utilizam essas substâncias como receptores de elétrons nas rotas bioquímicas de produção de energia (SOUSA et al., 2002).

Também foram realizadas análises para ferro, zinco e arsênio nos extratos lixiviados, entretanto os teores destes metais ficaram abaixo do limite de detecção para cada elemento.

4.4 Ensaio em Vasos

4.4.1 Desenvolvimento das plantas de arroz

O crescimento das mudas foi realizado para avaliar o efeito dos tratamentos no crescimento natural das plantas. Com isso foi feita análise de regressão com funções exponenciais polinomiais de segunda ordem para o ajuste das equações de crescimento.

A Figura 12 mostra a altura das plantas de arroz em função dos dias após o plantio (DAP) e das doses aplicadas em solo oxidado e solo reduzido.

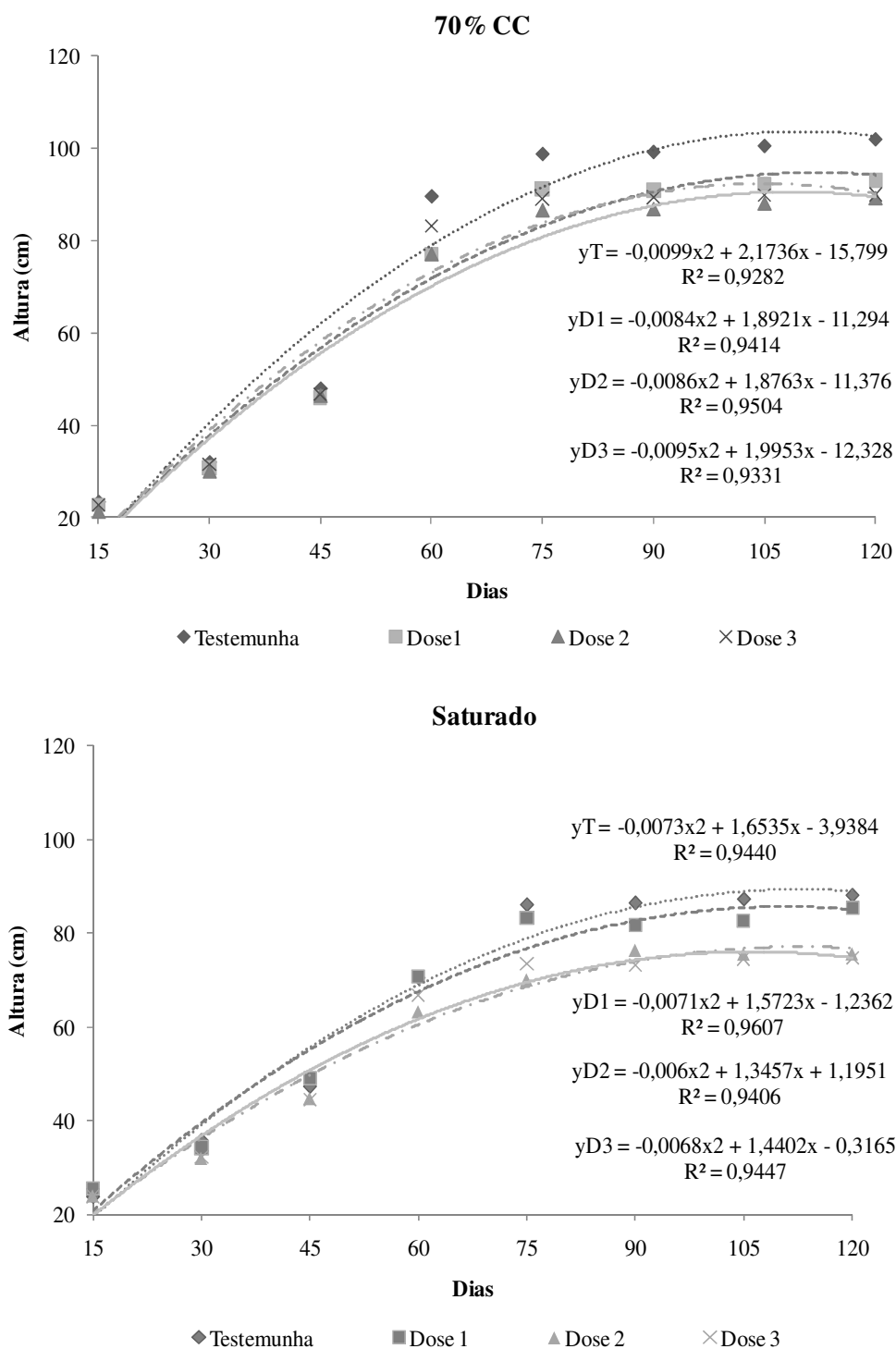


Figura 12. Altura das plantas de arroz em função dos dias após o plantio e das diferentes doses em meio oxidado e reduzido.

Testemunha- sem aplicação de bário; Dose 1- 100 mg kg⁻¹, Dose 2- 300 mg kg⁻¹, Dose 3- 3000 mg kg⁻¹

Observa-se que em solo oxidado a altura das plantas de arroz foi superior na testemunha quando comparado com as demais doses, essa diferenciação começou ser

observada a partir dos 45 dias após o plantio. A altura não foi influenciada pelo aumento crescente das doses de baritina. Ao final do experimento as plantas cultivadas em condições naturais do solo tiveram um crescimento superior, em torno de 10 cm, quando comparadas as plantas que foram submetidas a doses de baritina.

No solo saturado, não foi observada grande diferença entre o tratamento testemunha e a dose de 100 mg kg⁻¹ e entre as maiores doses (300 e 3000 mg kg⁻¹), entretanto observa-se que as plantas submetidas ao tratamento controle e a menor dose (100 mg kg⁻¹) obtiveram as maiores alturas, a partir dos 30 DAP. A altura final foi de aproximadamente 88 cm, enquanto que para as maiores doses a altura ficou em torno de 76 cm.

Para avaliar se houve diferença significativa entre as médias das alturas, ao final do experimento, realizou-se teste de médias em função das doses e umidades (Tabela 14).

Tabela 14. Altura média (cm) das plantas de arroz, em função das doses e umidades.

Umidade	Testemunha	mg kg ⁻¹			CV (%)
		100	300	3000	
70% CC	102 Aa	93 Ba	89 Ba	90 Ba	3,92
Saturado	88 Ab	86 Ab	76 Bb	75 Bb	

* Letras seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Avaliando os resultados na Tabela 14, observa-se que as condições de umidade influenciaram na altura das plantas de arroz, visto que houve redução significativa no desenvolvimento das plantas quando cultivadas em solos alagados. Na testemunha, houve redução de 102 cm na condição de oxidação para 88 cm na condição de saturação. Na dose de 100 mg kg⁻¹ essa redução foi de 93 cm no solo oxidado para 86 cm no solo saturado. Na dose de 300 mg kg⁻¹ sob condições de oxidação as plantas apresentaram altura de 89 cm e na condição de redução de 76 cm. Na maior dose os valores foram de 90 cm no solo oxidado e de 75 cm na condição de saturação.

O desenvolvimento das plantas de arroz também foi avaliado pela produção de biomassa das partes vegetativas e quantidades de grãos cheios, grãos vazios, panículas e perfilhos, em função das diferentes doses e umidades (Tabela 15).

A quantidade e a produção de biomassa dos grãos cheios apresentaram diferença significativa entre a maior dose e a testemunha quando as plantas foram cultivadas em solo oxidado, sendo os maiores valores encontrados na testemunha (237 unidades; 7,4g) e o menor na dose de 3000 mg kg⁻¹ de bário (62 unidades; 2,4g). Nos solos saturados não houve diferença significativa entre as doses.

O teor de umidade do solo influenciou a quantidade e massa seca dos grãos, sendo os maiores valores no solo oxidado, como consequência os grãos vazios terem comportamento oposto aos grãos cheios. Em solo oxidado as doses 300 e 3000 mg kg⁻¹ apresentaram um aumento significativo na quantidade de grãos em relação a dose 100 mg kg⁻¹ e a testemunha, entretanto não houve diferença significativa em função das doses no solo saturado.

Para os valores de massa seca, em solo oxidado, só ocorreu diferença quando comparadas as doses com a testemunha. Quando avaliamos as duas umidades nota-se que ocorreu um aumento significativo nas quantidades de grãos vazios no solo saturado, porém esse aumento não influenciou nos valores de peso seco, pois estes não apresentaram diferença significativa ao nível de 5% entre as umidades, com exceção para a testemunha.

Avaliando os resultados de grãos observa-se que não houve diferença entre a quantidade total em função das doses e da umidade, com isso podemos atribuir a redução da

massa seca em condições de saturação ao número de grãos vazios, ou seja, a saturação do solo promoveu alterações que levaram ao não enchimento dos grãos.

Tabela 15. Produção de matéria seca (g) nas plantas de arroz e quantidades (unidades) de panículas, perfilhos, grãos cheios e vazios, nas diferentes doses de bário e condições de umidade.

		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
Grãos Cheios (unidades)	70% CC	237 Aa	196 Aa	172 Aa	62 Ba	38,10
	Saturado	19 Ab	8 Ab	5 Ab	11 Ab	
Grãos Vazios (unidades)	70% CC	48 Bb	76 Bb	126 Ab	158 Ab	17,38
	Saturado	278 Aa	252 Aa	232 Aa	249 Aa	
Total Grãos (unidade)	70% CC	285 Aa	272 Aa	299 Aa	220 Aa	15,01
	Saturado	297 Aa	259 Aa	237 Aa	251 Aa	
Panícula (unidades)	70% CC	6 Aa	6 Aa	7 Aa	5 Aa	18,35
	Saturado	7 Aa	7 Aa	5 Aa	6 Aa	
Perfilho (unidades)	70% CC	7 Ab	6 Ab	7 Ab	7 Ab	24,79
	Saturado	12 Aa	13 Aa	10 Aa	13 Aa	
Parte Aérea (g)	70% CC	15,7 Aa	15,6 Aa	17,5 Aa	17,2 Aa	3,10
	Saturado	17,4 Aa	16,8 Aa	15,6 Aa	15,1 Aa	
Raiz (g)	70% CC	14,6 Aa	15,9 Aa	15,5 Aa	16,4 Aa	6,30
	Saturado	14,6 Aa	15,9 Aa	14,7 Aa	15,3 Aa	
Grãos Cheios (g)	70% CC	7,4 Aa	5,8 Aa	4,6 BCa	2,4 Ca	52,96
	Saturado	0,6 Ab	0,3 Ab	0,2 Ab	0,3 Ab	
Grãos Vazios (g)	70% CC	0,2 Bb	0,6 Aa	0,7 Aa	0,6 Aa	20,47
	Saturado	1,0 Aa	0,9 Aa	0,8 Aa	0,8 Aa	
Total Grãos (g)	70% CC	7,6 Aa	6,4 Aa	5,3 Aa	3,0 Ba	41,38
	Saturado	1,6 Ab	1,1 Ab	1,0 Ab	1,1 Ab	
Hastes (g)	70% CC	0,3 Aa	0,3 Aa	0,3 Aa	0,3 Aa	10,93
	Saturado	0,3 Aa	0,3 Aa	0,3 Aa	0,3 Aa	
Total Planta (g)	70% CC	38,2 Aa	38,1Aa	38,6 Aa	36,9 Aa	5,40
	Saturado	33,9 Ab	34,6 Ab	31,5 Ab	31,8 Ab	

* Letras seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Testemunha - sem aplicação de baritina; Dose 1 - 100 mg kg⁻¹, Dose 2 - 300 mg kg⁻¹, Dose 3 - 3000 mg kg⁻¹.

O número de panículas não apresentou diferença entre as umidades do solo e entre as doses e a testemunha. Já para o número de perfilhos observa-se que não ocorreu diferença estatística entre as doses aplicadas em ambas as umidades. A condição de saturação promoveu um aumento na quantidade de perfilhos, onde os valores variaram de 10 a 13 unidades enquanto que em solo a 70% da capacidade de campo o valor foi de 7 perfilhos.

A biomassa da parte aérea, das raízes e das hastes não foi influenciada pelas diferentes doses e umidades. Assim, apesar de ter ocorrido redução na altura das plantas nas condições de saturação, as plantas perfilharam mais, por isso a produção de biomassa da parte aérea não apresentou diferença. A produção total de massa seca das plantas de arroz não apresentou diferença significativa entre a testemunha e as doses de bário, entretanto quando analisada a

diferença entre umidades observa-se que houve redução de massa nas plantas cultivadas em solo saturado.

De acordo com os dados, observa-se que o desenvolvimento das plantas de arroz foi afetado de forma negativa pela condição de saturação, onde as plantas cultivadas sob esta condição apresentaram menor altura, menor biomassa total e menor produção de grãos cheios. Esses resultados diferem dos encontrados por Arf et al. (2001), que evidenciaram que o uso da irrigação propiciou incremento de até 177% na produção de grãos de arroz. Patel et al. (2010), verificaram uma redução média de 27% no rendimento de plantas cultivadas sob solos em condições aeróbica, quando comparadas com cultivo inundado. Provavelmente, esse baixo rendimento das plantas de arroz sob condições de alagamento, está associado ao aumento de bário e ferro na solução do solo, como já discutido anteriormente, possibilitando assim um maior acúmulo destes elementos nas plantas.

4.4.2 Absorção de bário, ferro, manganês e zinco pelas plantas de arroz

A biodisponibilidade de metais pesados no solo é proporcional a concentração na solução, da natureza da associação com outras espécies iônicas solúveis e, da habilidade do solo em fornecê-los (KRISHNAMURT & NAIDU, 2002).

A relação da concentração de metais nas diferentes partes da planta (parte aérea, raiz e grãos), com as doses de bário e com as duas umidades do solo está representada na Tabela 16.

Os teores de bário na parte aérea (Tabela 16) foram influenciados pelas doses apenas no solo saturado, onde a dose de 3000 mg kg⁻¹ apresentou aumento significativo em relação as doses de 100 mg kg⁻¹, 300 mg kg⁻¹ e a testemunha. Apesar de não ocorrer diferença entre as doses de 100 mg kg⁻¹ e 300 mg kg⁻¹, estas diferiram significativamente quando comparadas a condição natural do solo. Observa-se que o teor de umidade do solo também influenciou nas concentrações de bário, sendo os maiores valores encontrados no solo sob saturação.

Nas raízes das plantas que se desenvolveram em solo oxidado, a concentração de bário foi menor na testemunha (57 mg kg⁻¹). Quando aplicadas as doses de baritina, verifica-se aumento significativo, porém não houve diferença entre as doses de 300 e 3000 mg kg⁻¹. Para a condição de saturação as raízes não apresentaram diferença nos teores de bário para a testemunha e para a dose de 100 mg kg⁻¹, no entanto houve diferença dessas médias com as médias da dose de 300 mg kg⁻¹ (529 mg kg⁻¹) e dose de 3000 mg kg⁻¹ (896 mg kg⁻¹). As condições de umidade influenciaram nos teores de bário apenas para a maior dose, onde o maior valor foi na condição de saturação.

Os grãos não apresentaram diferença significativa nas concentrações de bário em função das doses e umidades, onde a maior concentração foi de 54 mg kg⁻¹.

Não há evidências de que o bário é um elemento essencial em plantas (WHO, 1990). E também são limitadas as informações disponíveis sobre o efeito do bário nas atividades fisiológicas (RAGHU, 2001). Porém em estudo realizado com soja cultivada em solução nutritiva, Suwa et al. (2008), avaliaram a atividade fotossintética foliar como um indicador do efeito de bário em plantas. Com isso, obteve resultados semelhantes aos do presente estudo, verificando que todos os tratamentos com bário reduziram significativamente a atividade fotossintética, afetando o desenvolvimento das plantas, principalmente a produtividade.

Os teores de Fe na parte aérea, na raiz e nos grãos apresentaram comportamento distinto em função das diferentes doses e umidades (Tabela 16).

Na parte aérea não houve diferença nas concentrações de ferro em função das doses. Entretanto, observa-se que os teores de ferro foram influenciados pelas condições de umidade do solo, sendo os maiores valores obtidos em condição de redução, atingindo valor máximo de 586 mg kg⁻¹, provavelmente, devido à maior concentração de ferro na solução. Segundo Yoshida (1981), 300 mg kg⁻¹ de Fe é o nível crítico de toxicidade para o elemento na parte aérea do arroz, portanto os resultados para a condição de extrema redução encontram-se

acima do nível crítico, até mesmo para a concentração na parte aérea das plantas testemunha. O acúmulo excessivo na parte aérea pode ter levado a redução do crescimento e desenvolvimento das plantas, visto que o ferro é parte integrante do centro de oxirredução de inúmeras enzimas e moléculas de grande importância no metabolismo vegetal, como citocromos, nitrogenases e enzimas envolvidas na síntese da clorofila (STEIN, 2009).

Tabela 16. Concentração de metais (mg kg^{-1}) nas raízes, parte aérea e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condições de umidade.

		Bário				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV(%)
Parte Aérea	70% C.C	141 Aa	151 Ab	132 Ab	141 Ab	13,65
	Saturado	126 Ca	276 Ba	304 Ba	573 Aa	
Raiz	70% C.C	57 Ca	292 Ba	564 Aa	689 Ab	20,98
	Saturado	50 Ca	195 Ca	529 Ba	896 Aa	
Grãos	70% C.C	47 Aa	38 Aa	34 Aa	40 Aa	16,65
	Saturado	54 Aa	52 Aa	51 Aa	46 Aa	
		Ferro				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV(%)
Parte Aérea	70% C.C	99 Ab	96 Ab	118 Ab	118 Ab	4,15
	Saturado	413 Aa	586 Aa	557 Aa	525 Aa	
Raiz	70% C.C	13059 Bb	11619 Bb	10558 Bb	39077 Ab	13,14
	Saturado	87523 Aa	87318 Aa	89812 Aa	70613 Ba	
Grãos	70% C.C	64 Ab	48 Ab	61 Ab	48 Ab	30,04
	Saturado	124 Ba	225 Aa	223 Aa	232 Aa	
		Manganês				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV(%)
Parte Aérea	70% C.C	2978 Ab	3109 Ab	3093 Ab	3211 Aa	9,84
	Saturado	3942 Aa	3971 Aa	3610 Aa	3539 Aa	
Raiz	70% C.C	305 Bb	259 Bb	215 Bb	829 Ab	26,59
	Saturado	829 Ba	847 ABa	831 ABa	1173 Aa	
Grãos	70% C.C	1089 Aa	1069 Aa	1036 Aa	1171 Aa	24,99
	Saturado	1009 Aa	1051 Aa	1174 Aa	1280 Aa	
		Zinco				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV(%)
Parte Aérea	70% C.C	89 Aa	66 Ba	58 Ba	60 Ba	6,34
	Saturado	48 Ab	48 Ab	51 Ab	44 Ab	
Raiz	70% C.C	79 Ab	86 Ab	92 Ab	92 Ab	23,80
	Saturado	282 Aa	227 ABa	181 Ba	151 Ba	
Grãos	70% C.C	59 Aa	54 Aa	50 Aa	58 Aa	13,65
	Saturado	60 Aa	53 Aa	51 Aa	50 Aa	

* Letras seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Testemunha- sem aplicação de baritina; Dose -100 mg kg^{-1} , Dose 2 - 300 mg kg^{-1} , Dose 3 - 3000 mg kg^{-1}

Quando avaliamos os teores de ferro nas raízes (Tabela 16), observa-se que em condição de oxidação só ocorreu aumento significativo para a maior dose. Para a condição de redução do solo as médias da testemunha e da dose de 100 e 300 mg kg⁻¹ não diferiram estatisticamente, apresentando diferença apenas quando comparadas com a maior dose. As condições de umidade também influenciaram nos teores de ferro, onde as maiores concentrações foram obtidas na condição de extrema redução para ambas as doses.

O ferro foi acumulado na raiz em proporção muito superior ao acumulado na parte aérea do arroz. Estudo realizado por Silva et al (2007) corroboram com os resultados obtidos. Segundo Zhang et al.(1999) em condições anaeróbicas, as raízes de arroz liberam oxigênio, em uma tentativa de reoxidar o Fe⁺³, reduzindo assim a absorção. Isso leva à deposição de ferro, que precipita e forma a chamada capa férrica. A magnitude desta formação tem sido relacionada, em alguns casos, com a tolerância ao excesso de ferro (Fe²⁺) em solos alagados, no sentido de reduzir a sua entrada na planta (TANAKA & NAVASERO, 1966; CHEN et al., 1980). No entanto, a formação da capa férrica, pode servir como uma barreira, e com isso, impedir a absorção de nutrientes como, por exemplo, o zinco.

Nos grãos não houve diferença significativa nos teores de ferro em função das doses em ambas as umidades. Quando avaliado a diferença entre umidades verifica-se que houve aumento significativo nas concentrações de ferro dos grãos produzidos em meio saturado, onde o maior valor encontrado foi de 232 mg kg⁻¹. Assim, como para o bário, ainda não foram encontrados limites de referência para tolerância em alimentos, que pudessem ser comparados com os obtidos neste trabalho.

Da mesma forma com o ferro, o manganês é um elemento essencial para o crescimento e desenvolvimento das plantas. O mesmo apresenta efeitos expressivos na nutrição das plantas, tanto do ponto de vista da deficiência, como da toxicidade, com perdas significativas na produção de plantas cultivadas sob ambos os efeitos (LOPES, 1999).

As concentrações mais elevadas de manganês foram verificadas na parte aérea, comparativamente às demais partes da planta. Observa-se que as doses não influenciaram nos teores de manganês da parte aérea, no entanto a condição de saturação promoveu aumento significativo, onde a maior concentração observada foi de 3971 mg kg⁻¹. A concentração de manganês considerada tóxica nas folhas de arroz situa-se em torno de 1000 mg kg⁻¹ e o adequado entre 30 e 600 mg kg⁻¹ (FAGERIA, 1984). Tanaka & Yoshida (1970), afirmam que o teor foliar de manganês pode ser superior a 3000 mg kg⁻¹ sem causar sintomas de toxicidade e sem reduzir a produção, uma vez que estes níveis dependem de outros fatores como genótipo e condições ambientais (temperatura, umidade, pH, luz, fonte da adubação nitrogenada) e interações com o Ca, Mg, Fe, P, Mo e Si (EL-JAOUAL & COX, 1998).

Com relação à concentração de manganês nas raízes sob solo oxidado, a testemunha, dose de 100 mg kg⁻¹ e dose de 300 mg kg⁻¹, as médias não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, apenas ocorrendo diferença entre a dose de 3000 mg kg⁻¹ e as demais. Na condição de saturação houve diferença apenas entre a maior dose e a testemunha, sendo os maiores teores encontrados na dose de 3000 mg kg⁻¹. Observa-se que a condições de extrema redução, independente da dose, promoveu aumento significativo nos teores de manganês. Na maior dose a concentração foi de 829 mg kg⁻¹ para o solo oxidado e de 1173 mg kg⁻¹ para o solo saturado.

Os teores de manganês nos grãos tiveram comportamento semelhante ao do elemento bário, ou seja, as médias obtidas não diferiram estatisticamente em função das doses e das umidades, entretanto observa-se que os teores encontrados nos grãos estão bem acima dos valores estabelecidos por Kabata-Pendias & Pendias (2001), como faixa crítica (teores entre 15 e 18 mg kg⁻¹), para grãos produzidos em locais contaminados com esse elemento.

Analisando as concentrações de zinco na parte aérea observa-se que houve uma redução significativa quando foram aplicadas as doses de baritina. Onde a testemunha

apresentou valor de 89 mg kg⁻¹ e a maior dose 60 mg kg⁻¹. O solo reduzido não apresentou diferença significativa entre as doses e a testemunha. Porém, observa-se que, a condição de saturação promoveu redução nos teores de zinco, para a maior dose o teor foi de 60 mg kg⁻¹ em meio oxidado e de 44 mg kg⁻¹ em meio saturado. Nas raízes os teores não foram afetados pela adição das doses na condição de oxidação, porém no solo saturado observa-se que as maiores doses (300 e 3000 mg kg⁻¹) promoveram redução nas concentrações de zinco. No entanto, verifica-se que o efeito mais marcante foi em relação à umidade, onde a condição de extrema redução promoveu aumento significativo nos teores de zinco nas raízes.

As concentrações mais elevadas de zinco foram verificadas nas raízes, comparativamente à parte aérea das plantas. A planta utilizada, provavelmente, apresentou um mecanismo de restrição à transferência de zinco para a parte aérea, ou seja, a formação da capa férrica pode ter impedido a absorção do zinco. Podendo também, ter servido como um reservatório, visto que as propriedades químicas e físicas da capa férrica são similares aos óxidos de ferro encontrados no solo (ZHANG et al., 1999; BACHA & HOSNERR, 1977). Essa menor absorção do zinco, provavelmente, não só afetou a produtividade, como a qualidade dos grãos, visto que o zinco participa de vários sistemas enzimáticos que regulam diversas atividades do metabolismo das plantas, sendo parte específica do metabolismo de proteínas e necessário na formação de auxinas, que são hormônios de crescimento (COELHO & VERLENGIA, 1973).

Adicionalmente, foi realizada análise para o elemento arsênio nas partes da planta de arroz, entretanto a concentração deste metal ficou abaixo do limite de detecção (0,04 mg L⁻¹), em todas as amostras.

O acúmulo de bário, ferro, manganês e zinco e o total removido são demonstrados na Tabela 17, esses valores são obtidos através da multiplicação da concentração dos metais das partes das plantas com a sua produção de matéria seca.

Quanto ao total removido de bário pelas plantas de arroz observa-se que em ambas as umidades houve aumento significativo de bário com o aumento da concentração de bário no solo, sendo que o maior valor foi encontrado na maior dose (13,74 mg para a condição de oxidação e 22,39 mg para a condição de saturação). A condição de extrema redução promoveu aumento significativo apenas na maior dose. Llugany et al. (2000) também observaram que com o aumento da concentração de bário no solo as plantas acumularam maior quantidade de bário.

O acúmulo de ferro nas plantas de arroz mostra diferença entre as doses apenas na condição de oxidação, onde a testemunha, dose de 100 mg kg⁻¹ e dose de 300 mg kg⁻¹, não diferiram estatisticamente, só ocorrendo diferença entre a dose de 3000 mg kg⁻¹ e as demais. Entretanto, a condição de extrema redução, independente da dose, promoveu aumento significativo de ferro nas plantas de arroz, onde o maior valor encontrado foi 1091 mg.

As doses não influenciaram no total removido de manganês pelas plantas em ambas as umidades, entretanto os teores de umidade influenciaram apenas a testemunha e a dose de 100 mg kg⁻¹, sendo os maiores valores de manganês encontrados em solo reduzido.

O total removido de zinco pelas plantas de arroz não foi influenciado pelas doses de baritina na condição de oxidação, porém o solo saturado promoveu redução significativa na maior dose quando comparado a testemunha. A condição de umidade também influenciou nas concentrações de zinco, onde os menores valores foram encontrados sob condição de saturação.

Tabela 17. Acúmulo de metais (mg) nas raízes, parte aérea, grãos e total removido das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condições de umidade.

		Bário				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
Parte Aérea	70% C.C	2,21 Aa	2,36 Ab	2,30 Ab	2,42 Ab	15,48
	Saturado	2,18 Ca	4,66 Ba	4,78 Ba	8,66 Aa	
Raiz	70% C.C	0,84 Da	4,58 Ca	8,75 Ba	11,19 Ab	18,79
	Saturado	0,73 Da	3,11 Ca	7,74 Ba	13,68 Aa	
Grãos	70% C.C	0,35 Ba	0,26 Ba	0,18 ABa	0,13 Aa	54,51
	Saturado	0,08 Ab	0,06 Ab	0,04 Ab	0,05 Aa	
Total	70% C.C	3,40 Da	7,20 Ca	11,23 Ba	13,74 Ab	11,03
	Saturado	2,99 Da	7,83 Ca	12,56 Ba	22,39 Aa	
		Ferro				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
Parte Aérea	70% C.C	1,56 Ab	1,50 Ab	2,06 Ab	2,03 Ab	17,47
	Saturado	7,15 Aa	9,86 Aa	8,69 Aa	7,92 Aa	
Raiz	70% C.C	191 Bb	185 Bb	163 Bb	642 Ab	15,89
	Saturado	1279 Aa	1389 Aa	1319 Aa	1082 Aa	
Grãos	70% C.C	0,48 Aa	0,35 Aa	0,34 Aa	0,14 Aa	57,65
	Saturado	0,19 Aa	0,23 Aa	0,19 Aa	0,25 Aa	
Total	70% C.C	193 Bb	186 Bb	165 Bb	644 Ab	15,78
	Saturado	1286 Aa	1399 Aa	1328 Aa	1091 Aa	
		Manganês				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
Parte Aérea	70% C.C	47 Ab	48 Ab	54 Aa	55 Aa	10,39
	Saturado	68 Aa	67 ABa	56 BCa	53 Ca	
Raiz	70% C.C	4,47 Bb	4,21 Bb	3,34 Bb	13,67 Ab	26,24
	Saturado	12,12 Ba	13,46 Ba	12,17 ABa	18,97 Aa	
Grãos	70% C.C	8,22 Aa	6,77 ABa	5,31 BCa	3,28 Ca	37,18
	Saturado	1,55 Ab	1,09 Ab	1,02 Ab	1,35 Ab	
Total	70% C.C	60 Ab	59 Ab	63 Aa	72 Aa	10,18
	Saturado	82 Aa	81 Aa	70 Aa	74 Aa	
		Zinco				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
Parte Aérea	70% C.C	1,40 Aa	1,02 Ba	1,03 Ba	1,03 Ba	6,23
	Saturado	0,84 Ab	0,80 Ab	0,79 Ab	0,66 Bb	
Raiz	70% C.C	1,16 Ab	1,35 Ab	1,41 Ab	1,48 Ab	25,50
	Saturado	4,16 Aa	3,45 ABa	2,65 BCa	2,31 Ca	
Grãos	70% C.C	0,45 Aa	0,33 ABa	0,26 Ba	0,17 Ba	54,51
	Saturado	0,10 Ab	0,06 Ab	0,04 Ab	0,06 Aa	
Total	70% C.C	2,91 Ab	2,63 Ab	2,62 Ab	2,65 Aa	17,15
	Saturado	5,08 Aa	4,31 ABa	3,48 BCa	3,02 Ca	

* Letras seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Testemunha- sem aplicação de baritina; Dose 1=100mg kg⁻¹; Dose 2 = 300mg kg⁻¹, Dose 3 = 3000 mg kg⁻¹

Com a finalidade de se obter a porcentagem de bário removido em função do teor total presente nos vasos, para a condição mais restritiva (solo altamente reduzido e maior dose), calculou-se o total de bário que foi de 12000 mg vaso⁻¹, entretanto foi removido apenas 22,39 mg de bário, esse valor corresponde a 0,2% do total do vaso. Apesar de relativamente alta a concentração no solo, apenas uma quantidade limitada de bário acumulou nas plantas.

Diante dos resultados apresentados observa-se que o bário pode não ser o principal causador da redução de crescimento e desenvolvimento das plantas de arroz, visto que só acumulou 0,2% do total presente nos vasos.

No entanto, verifica-se que o alto teor de ferro no solo (Tabela 8) e na composição da baritina (Tabela 3), associado à condição de alagamento, promoveu aumento de ferro na solução do solo, possibilitando a absorção excessiva do elemento e a formação da capa férrica, que pode ser a causa da baixa absorção de zinco.

Dessa forma, optou-se em realizar uma avaliação mais completa sobre o efeito indireto do ferro no desenvolvimento das plantas de arroz, onde foram realizadas análises dos elementos N, P, K, Ca e Mg na parte aérea e nas raízes (Tabela 18).

Tabela 18. Concentração de N, P, K, Ca e Mg (g kg⁻¹) na parte aérea e nas raízes das plantas de arroz em função das doses e umidades.

		Parte Aérea				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
N	70% C.C	3,85 Bb	3,90 Bb	3,72 Bb	5,24 Ab	9,65
	Saturado	7,12 Ca	8,02 BCa	9,64 Aa	8,42 Ba	
P	70% C.C	1,73 Cb	3,52 ABa	2,10 BCb	4,67 Aa	22,06
	Saturado	5,52 Aa	3,63 Ba	3,75 Ba	3,58 Ba	
K	70% C.C	8,50 Aa	9,41 Aa	7,88 Ab	8,27 Aa	9,67
	Saturado	8,66 Aa	8,49 Aa	11,67 Aa	8,37 Aa	
Ca	70% C.C	20,74 Cb	59,96 Aa	46,69 Ba	56,99 Aa	12,86
	Saturado	44,15 Aa	35,05 ABb	28,06 Bb	31,13 Bb	
Mg	70% C.C	2,36 Aa	2,17 Aa	1,80 Aa	2,23 Aa	12,04
	Saturado	1,69 Ab	1,98 Aa	2,04 Aa	1,66 Ab	
		Raiz				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
N	70% C.C	6,14 Aa	6,45 Aa	6,45 Aa	6,09 Aa	12,63
	Saturado	5,51 Aa	6,09 Aa	6,18 Aa	5,20 Aa	
P	70% C.C	2,19 Ab	2,57 Ab	2,61 Ab	2,86 Aa	6,10
	Saturado	3,03 Aa	3,00 Aa	3,04 Aa	2,71 Aa	
K	70% C.C	0,55 Ab	1,08 Aa	0,55 Ab	1,03 Ab	33,34
	Saturado	1,33 Aa	0,89 Aa	1,96 Aa	1,62 Aa	
Ca	70% C.C	3,14 Aa	1,42 Aa	0,76 Aa	0,80 Aa	79,64
	Saturado	4,38 Aa	1,17 Ba	0,64 Ba	0,24 Ba	
Mg	70% C.C	0,15 Aa	0,19 Aa	0,22 Aa	0,12 Aa	46,36
	Saturado	0,16 Aa	0,14 Aa	0,12 Ab	0,06 Aa	

* Letras seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Testemunha- sem aplicação de baritina; Dose 1=100 mg kg⁻¹; Dose 2= 300 mg kg⁻¹, Dose 3 = 3000 mg kg⁻¹

De acordo com os resultados da verifica-se que, as concentrações de fósforo e cálcio foram afetadas pelas doses de baritina, ao contrário dos demais elementos.

Na parte aérea das plantas testemunha, observa-se que ocorreu aumento significativo nos teores de fósforo em condições de alagamento. Visto que, o fósforo não está diretamente

envolvido nas reações de oxi-redução, mas devido a sua reatividade com elementos redox, seu comportamento é afetado pela redução do solo, sendo a redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} considerada como fator principal para o aumento da disponibilidade de fósforo em solos reduzidos (GONÇALVES, 2007). Porém ao adicionar doses de baritina, que possui em sua constituição altos teores de ferro, observa-se uma redução dos teores de fósforo na parte aérea das plantas quando cultivadas em meio saturado. Este comportamento, assim, como para o zinco, deve-se a formação da capa férrica, que resulta numa barreira criada pelo ferro. Olaleye et al. (2001), utilizando duas cultivares africanas, mostrou que as plantas apresentavam menor quantidade de fósforo quando eram submetidas a quantidades crescentes de ferro.

A concentração de cálcio na parte aérea das plantas apresentou uma redução significativa quando adicionado baritina no solo sob condição de alagamento (Tabela 18). Esta redução pode ter ocorrido por dois motivos. Um deles é explicado pelo aumento da concentração de bário na solução do solo, podendo inibir competitivamente a absorção de cálcio, visto que estudo realizado por Llugany et al. (2000), corroboram com os resultados obtidos. Estes observaram que em tratamentos de bário considerados tóxicos (500 e 5000 μM) ocorreu redução significativa na concentração de cálcio no sistema foliar das plantas de feijão. Por outro lado, assim como, ocorreu com o zinco e o fósforo, a barreira criada nas raízes pelo excesso de ferro no solo, pode ter inibido a absorção do cálcio.

Contudo, conclui-se que a redução do desenvolvimento das plantas de arroz provavelmente está ligada a toxicidade do ferro associado a uma menor absorção de zinco, fósforo e cálcio, levando a um distúrbio no metabolismo das plantas, afetando principalmente o enchimento dos grãos.

5 CONCLUSÕES

- Em altas concentrações de bário no solo, a condição de redução propiciou o aumento dos teores de bário nas frações de maior labilidade. Esse ambiente redutor também promoveu o aumento de manganês e ferro na solução do solo.
- Os maiores teores de bário no lixiviado foram encontrados na maior dose e na condição de solo saturado. Entretanto, estes teores não ultrapassaram o padrão para lançamento de efluente em corpos d'água.
- Apenas 0,05% do total de bário contido na coluna que recebeu a maior dose foram perdidos por lixiviação, evidenciando o baixo risco de contaminação do lençol freático.
- As plantas quando cultivadas em ambiente que recebeu baritina e sob condição de saturação, apresentaram redução no seu crescimento e desenvolvimento, principalmente na produção de grãos.
- Apenas 0,2% do total de bário dos vasos que receberam a maior dose foram removidos pelas plantas de arroz.
- O excesso de ferro pode ter levado a toxicidade direta e indireta das plantas de arroz, devido ao aumento dos teores de ferro e redução dos teores de zinco e fósforo na parte aérea.
- O aumento de bário na solução do solo, provavelmente, inibiu a absorção de cálcio.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10004: Classificação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 71p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10005: Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 16p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10006: Solubilidade de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 3p.
- ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) Heavy Metals in Soils. New York: Blackie Academic and Professional, p. 29-39, 1990.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo Podzólico Vermelho - Amarelo. 1993. 163f. Tese (Doutorado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1993.
- ANSARI, T.M; MAR, I.L; COATSA, M. Characterization of mineralogical forms barium and trace heavy metal impurities in commercial barytes by EPMA, XRD and ICP-MS. Journal of Environmental Monitoring, v.3, p.133-138, 2001.
- API - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Chemical fate and impact of oxygenates in groundwater solubility of BTEX from gasoline-oxygenate mixtures. Publ. 4531, 1991. páginas?
- ARF, O.; RORIGUES, R.A.F.; SÁ, M.E.; CRUSCIOL, C.A.C. Resposta de cultivares de arroz de sequeiro ao preparo do solo e à irrigação por aspersão. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.36, n.6, p.871-879, 2001.
- BACHA, R.E.; HOSSNER, L.R. Characteristics formed on rice roots as affected by Fe and Mn additions. Soil Science Society of American Journal, v.41, p.931-935, 1997.
- BECKETT, P.H.T. Critical tissue concentrations as indicators of toxicity. Suelos Ecuatoriales, Bogotá, v.21, p.39-44, 1991.
- BRYAN G.W.; LANGSTON W.J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environmental Pollution, v.76, p.89-131, 1992.
- CAMARGO, F.N.O.; ARAUJO, G.S.; ZONTA, E. Alterações eletroquímicas de solos alagados. Ciência Rural, Santa Maria, v.29, n.1, p.171-180, 1999.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; van RAIJ, B.; ABREU, C.A. (Eds). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/ FAPESP/ POTAFOS, cap.5, p.89-124, 2001.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2005, 4p. Disponível em < http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>.
- CHEN, C.C.; DIXON, J.B.; TURNER, F.T. Iron coatings on rice roots: Morphology and models of development. Soil Science Society of America Journal, v.44, p.1113-1119, 1980.

COELHO, F.S.; VERLENGIA, F. Micronutrientes, no solo e na planta: Zinco no solo. In: COELHO, F.S.; VERLENGIA, F. (Eds.). Fertilidade do solo. Campinas, Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1973. 384p.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n. 375, de 29 de agosto de 2005. Brasília, 2005. 32p.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n. 420, de 28 de janeiro de 2009. Brasília, 2009. 16p.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, J. E. (Ed.). Fundamentos de química do solo. 3ed. Porto Alegre: Evangraf, p.213-250, 2006.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. Fracionamento seqüencial de cádmio e chumbo em solo. Ciência Rural, v.37, p.1323-1328, 2007.

CUNHA, F.G.; MACHADO, G. J. Estudos de geoquímica ambiental e o impacto na saúde pública no município de São Gonçalo do Piauí, estado do Piauí. Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica "PGAGEM". Serviço Geológico do Brasil – CPRM. Brasil: DEPAT, 2004, 47p. Disponível em <http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo_geoq_amb.pdf>. Acesso em setembro 2010.

DEUEL JR., L.E.; HOLLIDAY, G.H. Soil remediation for the petroleum extraction industry. 2ed. Penwell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, USA, 1997, 242 p.

DIAS, G.J; COUTINHO, A.L.G.A.; MARTINS, R. P. Modelagem tridimensional do lançamento de cascalhos de perfuração de poços de petróleo em águas profundas. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP, 2005, 6p.

DUFFUS, J.H. "Heavy metals"- a meaningless term? (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, Research Triangle Park, NC, v.74, n.5, p.793-807, 2002. Disponível em: <<http://www.iupac.org/publications/pac/74/5/0793/>>.

EL-JAOUAL, T; COX, D. A. Manganese toxicity in plants. Journal of Plant Nutrition, v. 21, n. 2, p. 353-386, 1998.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análises de solos. 2ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997, 214p.

FAGERIA, N. K. Adubação e nutrição mineral da cultura de arroz. Rio de Janeiro: Campus: EMBRAPA - CNPAF, 1984. 341p.

FAM, M.A; DUSSEAUT, M.B; FOOKS, J.C. Drilling in mudrocks: rock behavior issues. Journal of Petroleum Science and Engineering, v.38, p.155–166, 2003.

FILGUEIRAS, A.V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Evaluation of distribution, mobility and binding behavior of heavy metals in superficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. Science of the Total Environment, v.330, p.115–129, 2004.

FROSTEGARD, A.; TUNLID, A.; BAATH, E. Changes in microbial community structure during long-term incubation in two soils experimentally contaminated with metals. Soil Biology and Biochemistry, v.28, p.55–63, 1996.

GONÇALVES, G.K. Formas e disponibilidade de fósforo em solos cultivados com arroz irrigado no Rio Grande do Sul. 2007. 168f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Porto Alegre, 2007.

GUEDES, J.N.G. Diagnóstico e estudo da variabilidade espacial da contaminação por metais pesados em solos e águas superficiais de área de destruição de munição. 2009. 68f. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

ISO 11466 International Standard: Soil quality– Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03–01, 1995. páginas?

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413p.

KRISHNAMURT, G.S.R.; NAIDU, R. Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils. *Environmental Science Technology*, v. 36, p. 2645-2651, 2002.

LEYVAL, C.; TURNAU, K.; HASELWANDTER, K. Effect of heavy metal pollution on mycorrhizal colonization and function: physiological, ecological and applied aspects. *Mycorrhiza*, v.7, p.139-153, 1997.

LIESACK, W.; SCHNELL, S.; REVSBECH, N.P. Microbiology of flooded rice paddies. *FEMS Microbiology Reviews*, v.24, p.625- 645, 2000.

LLUGANY, M.; POSCHENRIEDER, C.; BARCELO, L. Assessment of barium toxicity in bush beans. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v.39, p.440-444, 2000.

LOPES, A. S. Micronutrientes: filosofias de aplicação e eficiência agrônômica. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 1999. 70p. (Boletim Técnico, 8).

MARIN, B.; VALLADON, M.; POLVE, M.; MONACO, A. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v.342, p.91–112, 1997.

MARQUES, M.O.; MELO, W.J.; MARQUES, T.A. Metais pesados e o uso de bio-sólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M.T.; CAMPARINI, J.B.; SOBRINHO, P.A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. (Eds.). *Bio-sólidos na agricultura*. 2ed. São Paulo: ABES, p.365-403, 2002.

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

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; MELO, V.P. O uso agrícola do bio-sólido e as propriedades do solo. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; SOBRINHO, P.A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. (Eds.). *Bio-sólidos na agricultura*. São Paulo, SABESP, p.289-363, 2001.

MELTON, H.R.; SMITH, J.P.; MARTIN, C.R.; NEDWED, T.J.; MAIRS, H.L., RAUGHT, D.L. Offshore discharge of drilling fluids and cuttings—a scientific perspective on public policy. Rio Oil and Gas Expo and Conference. *Boletim do Instituto Brasileiro do Petróleo*. IBP 44900, p. 1–13, 2000.

MESQUITA, A. M. Remediação de áreas contaminadas por metais pesados provenientes de lodo de esgoto. 2002. 68f. Tese (Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2002.

NASCENTES, R. Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado. 2006. 153f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

NASCIMENTO, R.S.V. Desenvolvimento de aditivos para fluidos de perfuração a partir do glicerol. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000. **páginas?**

NOGUEIROL, R.C. Extração sequencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn. 2008. 123f. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas). Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 2008.

OLALEYE, A. O.; TABI, F. O.; OGUNKULE, A. O.; SINGH, B. N.; SAHRAWAT, K. L. Effect of toxic iron concentration on the growth of lowland rice. *Journal of Plant Nutrition*, v.24, p.441-457, 2001.

PATEL, D.P.; DAS, A.; MUNDA, G.C.; GHOSH, P.K.; BORDOLOI, J.S.; KUMAR, M. Evaluation of yield and physiological attributes of high-yielding rice varieties under aerobic and flood-irrigated management practices in mid-hills ecosystem. *Agricultural Water Management*, v.97, p.1269–1276, 2010.

PHILLIPS, E.J.P; LANDA, E.R; KRAEMER, T; ZIELINSKI, R. Sulfate-reducing bacteria release barium and radium from naturally occurring radioactive material in oil-field barite. *Geomicrobiology Journal*, v.18, p.167-182, 2001.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N., SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção e dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 36, p. 1077-1084, 2001.

PONNAMPERUMA, F.N. Dynamics aspects of flooded soils and nutrition of the rice plant. In: *Symposium on the mineral nutrition of the rice plant*, Los Banos, 1964. *Proceedings*. Baltimore: J. Hopkins, p. 295-328, 1965.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, v.24, p.29-96, 1972.

POZEBON, D.; LIMA, E.C.; MAIA, S.M.; FACHEL, J.M.G. Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel*, v.84, p.53-61, 2005

RAGHU, V. Accumulation of elements in plants and soils in and around Mangampeta and Vemula barite mining areas, Cuddapah District, Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology*, v. 40, p. 1265–1277, 2001.

SAHRAWAT, K. L. Iron toxicity in wetland rice and the role of other nutrients. *Journal of Plant Nutrition*, v.27, p.1471-1504, 2004.

SAHUQUILLO, A.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R. P.; DAVIDSON, C. M.; URE, A.. Use of certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chemical Acta*, v.382, p.317-327, 1999.

SANTOS, A.C. Pedogênese e alterações geoquímicas em litossequência do Grupo Paraíba do Sul na Região do Médio Vale do Paraíba, RJ. 2009. 210f. Tese (Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

- SILVA, M. L. DE S.; VITTI, G. C.; TREVIZAM, A. R. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.42, n.4, p.527-535, 2007.
- SILVA, S.M.C.P.; FERNANDES, F.; SOCCOL, V.T.; MORITA, D.M. Principais contaminantes do lodo. In: ANDREOLI, C.V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Eds). Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. Coleção Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, 6. UFMG/DESA, SANEPAR, cap.3, p.69-122, 2001.
- SMEDA, A.; ZYRNICKI, W. Application of sequential extraction and the ICP-AES method for study of the partitioning of metals in fly ashes. *Microchemical Journal*, v.72, p.9-16, 2002.
- SOUSA, R. O.; BOHNEN, H.; MEURER, E.J. Composição da solução de um solo alagado conforme a profundidade e o tempo de alagamento, utilizando novo método de coleta. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, p.343-348, 2002.
- SOUSA, R.O.; VAHL, L.C.; OTERO, X.L. Química de Solos Alagados. In: MELLO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Eds.). Química e Mineralogia do Solo. Parte II – Aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.485-528, 2009.
- SPARKS, D.L. Environmental soil chemistry. San Diego: Academic Press, 1995. 267p.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1989. 234p.
- STEIN, R.J. Excesso de ferro em arroz (*Oryza sativa* L.): efeitos tóxicos e mecanismos de tolerância em distintos genótipos. 2009. 197f. Tese (Doutorado em Biologia Celular e Molecular). Centro de Biotecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.
- SUWA, R.; JAYACHANDRAN, K., NGUYEN, N.T.; BOULENOUAR, A.; FUJITA, K.; SANEOKA, H. Barium toxicity effects in soybean plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v.55, p.397-403, 2008.
- TANAKA, A.; NAVASERO, S.A. Growth of the rice plant on acid sulfate soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, v.12, p.107-114, 1966.
- TANAKA, A.; YOSHIDA, S. Nutritional disorders of the rice plant in Asia. Los Baños: International Rice Research Institute, 1970. 51 p. (Technical Bulletin, 10).
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Boletim Técnico n° 5. 2ª edição. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.
- ULRICH, G.A; BREIT, G.N; COZZARELLI, I.M; SUFLITA, J.M. Sources of sulfate supporting anaerobic metabolism in a contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology*, v.37, p.1093-1099, 2003.
- U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2005a. Ecological soil screening levels for barium. Interim Final. OSWER Directive 9285.7- 63. U.S. EPA Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, February 2005a. Disponível em <http://rais.ornl.gov/documents/eco-ssl_barium.pdf> acessado em agosto de 2010.

U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Toxicological Review of Barium and Compounds. Revised version of previous report dated 1999. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. March 1998 with minor revisions January 1999, reference dose revised June 2005b. Disponível em <<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0010tr.pdf>> acessado em agosto de 2010.

U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Standards for the use or disposal of sewage sludge; Final agency response to the National Research Council Report on biosolids applied to land and the results of EPA's review of existing sewage sludge regulations. Federal Register, v. 68, n. 250, p. 5531-7552, Dec. 2003.

URE, A.; QUEVAUVILLER, P.H.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the Communities. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, v.51. p.135-151, 1993.

VÉRAS, A.M. Barita. Balanço Mineral Brasileiro, 2001, 20p. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/barita.pdf>> acessado em Setembro de 2010.

WAID, P.A.; KAMALAN, N.V. Reductive of dissolution of crystalline and amorphous (Fe III) oxide by microorganisms in submerged soil. Biology Fertility Soil, Heidelberg, v.15, n. 2, p.144-148, Feb. 1992.

WALKER, D.J.; CLEMENTE, R.; ROIG, A.; BERNAL, M.P. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. Environmental Pollution, v.122, p.303-312, 2003.

WHO - World Health Organization. Barium and barium compounds. Concise International Chemical Assessment Document 33, Geneva, 2001, 57p. Disponível em <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad33.htm>> acessado em setembro de 2010.

WHO - World Health Organization. Environmental health criteria 107 - Barium. Geneva, 1990, 148p. Disponível em <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm>> acessado em abril de 2009.

YOSHIDA, T. Fundamentals of rice crop science. Los Baños: IRRI, 1981, 269p.

ZHANG, X.; ZHANG, F.; MAO, D. Effect of iron plaque outside roots on nutrient uptake by rice (*Oryza sativa* L.): Phosphorus uptake. Plant Soil, v.209, p.187-192, 1999.