

Caracterização química do solo em uma área de recuperação de um depósito de metalurgia de zinco

Ailton Batista Oliveira Junior¹
Erika Vanessa Cardoso Mendes¹
Cristiane Alves Fogaça¹
Luiz Henrique Arimura Figueiredo^{1*}
Heinrich Adolf Horn²

¹ Universidade Estadual de Montes Claros
Departamento de Ciências Agrárias
Av. Reinaldo Viana, 2630
Bico da Pedra
Janaúba, MG - Brasil
CEP 39440-000

² Departamento de Geologia
Instituto de Geociências
Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antônio Carlos 6627
Belo Horizonte MG Brasil
CEP 31207-901

*Autor Correspondente
luiz.figueiredo@unimontes.br

RESUMO

Os processos de beneficiamento de minério geram grande quantidade de estéril e resíduos de processos de purificação e concentração. Este material, entrando em contato com o meio ambiente, pode causar grandes impactos ambientais. A empresa CMM-Votorantim em Três Marias beneficia minérios de Zn silicatados e sulfetados. Os resíduos de uma etapa do processo são depositados numa área chamada PH9 nas margens do Rio São Francisco e posteriormente retirados e alocados em uma bacia de decantação impermeabilizada. A área do antigo depósito apresentou problemas no processo de recuperação ambiental e assim tornou-se oportuno investigar quimicamente o nível de contaminação ali existente. A área possui 14,4 ha e situa-se no município de Três Marias/MG com declínio para o leito do Rio São Francisco. As amostras de solo foram coletadas em dois perfis cruzados, um Norte - Sul e outro Leste - Oeste, totalizando 29 pontos georreferenciados com um distanciamento de 20 m. Em cada ponto foi coletado uma amostra de solo. Após a preparação no Laboratório de Solos da Unimontes, Campus Janaúba - MG as amostras foram analisadas no laboratório de ICP OES do NGqA do CPMTc da UFMG - Campus Belo Horizonte. Determinaram-se pH e as concentrações totais e disponíveis de cálcio, magnésio, alumínio, ferro, manganês, cobre, zinco e de matéria orgânica. Para a representação gráfica optou-se para um agrupamento dos resultados em faixas de pH versus concentrações. Os resultados mostram que a área apresenta contaminação por magnésio, ocasionando assim severa degradação estrutural do solo. As concentrações dos outros elementos na área PH9 estão dentro dos limites permitidos para o uso do solo na atividade agrícola, mas aproximando-se do limite superior permitido.

Palavras chave: metalurgia, contaminação do solo, magnésio, metais pesados, resíduos industriais.

ABSTRACT

Ore processing generates a large amount of sterile and waste from purification and concentration processes. This material, in contact with the environment, can cause major environmental impacts. CMM-Votorantim at Três Marias benefits silicate and sulphide Zn ores. The tailings from one stage of the process are deposited in an area called PH9 on the banks of the São Francisco River and subsequently removed and placed in a waterproofed settling basin. The area of the old deposit presented problems in the process of environmental recovery and, therefore, it became opportune to investigate chemically the level of contamination there. The area has 14.4 ha and is located in the municipality of Três Marias / MG with a slope towards the bed of the São Francisco River. The soil samples were collected in two cross profiles, one North - South and the other East - West, totaling 29 georeferenced points with a distance of 20 m. A soil sample was collected at each point. After preparation at the Soil Laboratory of Unimontes, Campus Janaúba - MG, the samples were analyzed in the ICP OES laboratory of the NGqA of the CPMTc of UFMG - Campus Belo Horizonte. Total and

available concentrations of calcium, magnesium, aluminum, iron, manganese, copper, zinc and organic matter, together with pH were determined. For the graphical representation, we opted for a grouping the results in pH ranges versus concentrations. The results show that the area has magnesium contamination, thus causing severe structural degradation of the soil. The concentrations of the other elements in the PH9 area are within the limits allowed for land use in agricultural activity, but approaching the upper limit allowed.

Keywords: metallurgy, soil contamination, magnesium, heavy metals, industrial waste.

1 INTRODUÇÃO

O zinco é um dos metais não ferrosos mais consumidos no mundo, possuindo vasta gama de aplicações. O estado de Minas Gerais é o maior produtor de zinco do Brasil, e o único estado que beneficia o zinco no País. (BRASIL, 2019). Além disso, o Estado tem o maior complexo de mineração de zinco do Brasil, localizado no município de Vazante (LOPES, 2017).

Na mina de Vazante, localizada no município de mesmo nome, o mineral predominante é a willemita (Zn_2SiO_4). E na Mina de Morro Agudo, situada na cidade de Paracatu a 110 km de Vazante, os minerais predominantes são respectivamente a galena (PbS) e esfalerita (ZnS). (LOPES 2017)

O processo metalúrgico em Três Marias trabalha com concentrados de características mineralógicas distintas e por isso contempla o processo integrado silicato e sulfeto, que é uma modificação do processo “Ustulação-lixiviação-eletrólise (RLE)” (SOUZA, 2005). Este processamento foi adotado a partir de 1995 (SANTOS, 2009).

Durante esse processo o minério passa por inúmeras etapas. Após a moagem inicial o material passa por um procedimento que visa a solubilização e remoção de compostos de cálcio e magnésio. Nesta técnica de metalurgia do zinco uma característica do circuito de tratamento do concentrado silicatado é a necessidade da remoção de impurezas como cálcio e magnésio na denominada etapa de “Tratamento de magnésio”, pois este elemento é prejudicial à eletrólise e deve ser removido. A sua remoção consiste em elevar a temperatura da polpa a 80-95 °C, com a

finalidade de precipitar seletivamente o zinco, deixando o magnésio contido na solução secundária que é descartada. A polpa com o teor de magnésio em torno de 1,5% é, então, enviada para filtragem. O filtrado é, por sua vez, enviado para a planta de tratamento de efluentes (SANTOS, 2009; FEIJÓ, 2007; ABREU, 2007; SILVA, 2009).

Ao final de todos os processos, a polpa rica em impurezas é separada em filtrado e torta. O filtrado retorna novamente ao processo e a torta é encaminhada para a barragem de rejeitos. Esta torta apresenta resíduos dos processos aos quais o material foi submetido. Geralmente é rica em cálcio, magnésio, alumínio, ferro, manganês, cobre e zinco (JANG *et al.*, 2013; NGENDA *et al.*, 2009; SAFARZADEH *et al.*, 2013) e principalmente magnésio (MgO e/ou $MgCO_3$) que em concentrações superiores a 300 mg/L, segundo estudo realizado pelo laboratório – DALE COWN AGRI-FOOD LAB, pode causar danos ao solo e à vegetação circundante (FU *et al.*, 2011; MACHIN; NAVAS, 2000). Na década de 80 foi construído, próximo à planta, um depósito provisório para a disposição dos rejeitos, localizado em uma encosta topográfica. As lamas eram transportadas, eram ali espalhadas e compactadas. Esta barragem não possuía um sistema de impermeabilização e o percolado era dirigido diretamente ao rio São Francisco. Objetivou-se, assim, nesse estudo caracterizar os níveis totais e disponíveis para a planta de alguns elementos existente no solo na área do antigo depósito de rejeitos de metalurgia de zinco.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A área selecionada para o estudo é a de um antigo depósito de resíduos de metalurgia de

zinco, denominada área PH9 de aproximadamente 14,4 ha; 400 m no sentido

norte-sul e 360 m no sentido leste-oeste, situada no município de Três Marias/MG. Ela está localizada na região centro norte do Estado, dentro da bacia do rio São Francisco, nas coordenadas geográficas 18°12'21" de latitude Sul e 45°13'57" de longitude Oeste, com altitude de 569 metros. O clima Aw segundo a classificação de KÖPPEN (1948), é caracterizado como clima tropical, quente e úmido, apresentando inverno seco e verão chuvoso (OMETTO, 1981). Possui temperatura média anual de 23,5°C cujo mês mais quente do ano é fevereiro com temperatura média de 25,4°C e o mês que apresenta temperaturas mais baixas é junho, com temperatura média de 20,6°C. A precipitação média anual é de 1.214 mm, cujo mês de dezembro é o de maior precipitação, com média de 250 mm e o mês de agosto é o mês mais seco, com média de 3 mm. A vegetação nativa da região é constituída predominantemente pelo Cerrado, com gramíneas, arbustos e árvores.

O caminhamento amostral adotado foi no sentido norte e sul (NS) e outro no sentido leste e oeste (EW) de acordo a declividade e tamanho da área amostral. No sentido norte - sul (sentido de maior comprimento) foram coletados 16 pontos e 13 pontos no sentido leste - oeste (sentido de menor comprimento), totalizando 29 pontos amostrais georreferenciados e distanciados a cada 20 metros, para maior representatividade amostral. Em cada ponto, foi realizada a coleta

de solo na camada superficial de 0-5 cm. Abaixo pode-se observar um croqui da área experimental (Figura 1).

Os atributos químicos analisados no solo foram o pH em H₂O e matéria orgânica (oxidação úmida método Walker Black). Cálcio, Magnésio e Alumínio foram separados, usando extrator KCl 1,0 mol/L e Fe, Mn, Zn, Co com extrator Melich. Os extratos foram completados para 50 mL e analisados diretamente por ICP OES no laboratório do Núcleo de Geoquímica Ambiental NGqA/CPMTC da UFMG. Todos os procedimentos seguiram a metodologia EMPRAPA (EMPRAPA, 2011). Os elementos totais foram determinados usando o equipamento de FRX do laboratório da UNIMONTES/Montes Claros.

Neste trabalho são apresentados os valores dos elementos em cada ponto amostral do solo, destacando-se os valores máximos, médios e mínimos. Os valores dos elementos no solo foram agrupados em faixas de pH (3,0-3,9; 4,0-4,9; 5,0-5,9; 6,0-6,9; 7,0-7,9; 8,0-8,9) e relatada a relação Ca:Mg no solo para melhor entendimento e visualização dos resultados.

O coeficiente de correlação de Pearson (r) ou coeficiente de correlação produto-momento foi empregado para medir a correlação pH *versus* teores dos elementos totais no solo e pH *versus* teores dos elementos disponíveis no solo, para averiguar a influência do pH na disponibilidade dos elementos do solo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores de correlação de Pearson (r) para pH *versus* teores de elementos totais e pH *versus* teor de

elementos disponíveis. Os valores constantes desta tabela serão utilizados nas discussões que se seguem.

Tabela 1 - Tabela de correlação de Pearson (r) para pH *versus* teores de elementos totais (a) e pH *versus* teores de elementos disponíveis (b).

Elementos		r
Cálcio	Total	0,36 ^{ns}
	Disponível	0,23 ^{ns}
Magnésio	Total	0,10 ^{ns}
	Disponível	0,39 ^{ns}
Alumínio	Total	0,12 ^{ns}
	Disponível	0,79 ^{*s}
Ferro	Total	0,03 ^{ns}
	Disponível	0,08 ^{ns}
Manganês	Total	0,44 [*]
	Disponível	0,37 ^{ns}
Cobre	Total	0,21 ^{ns}
	Disponível	0,31 ^{ns}
Zinco	Total	0,33 ^{ns}
	Disponível	0,14 ^{ns}

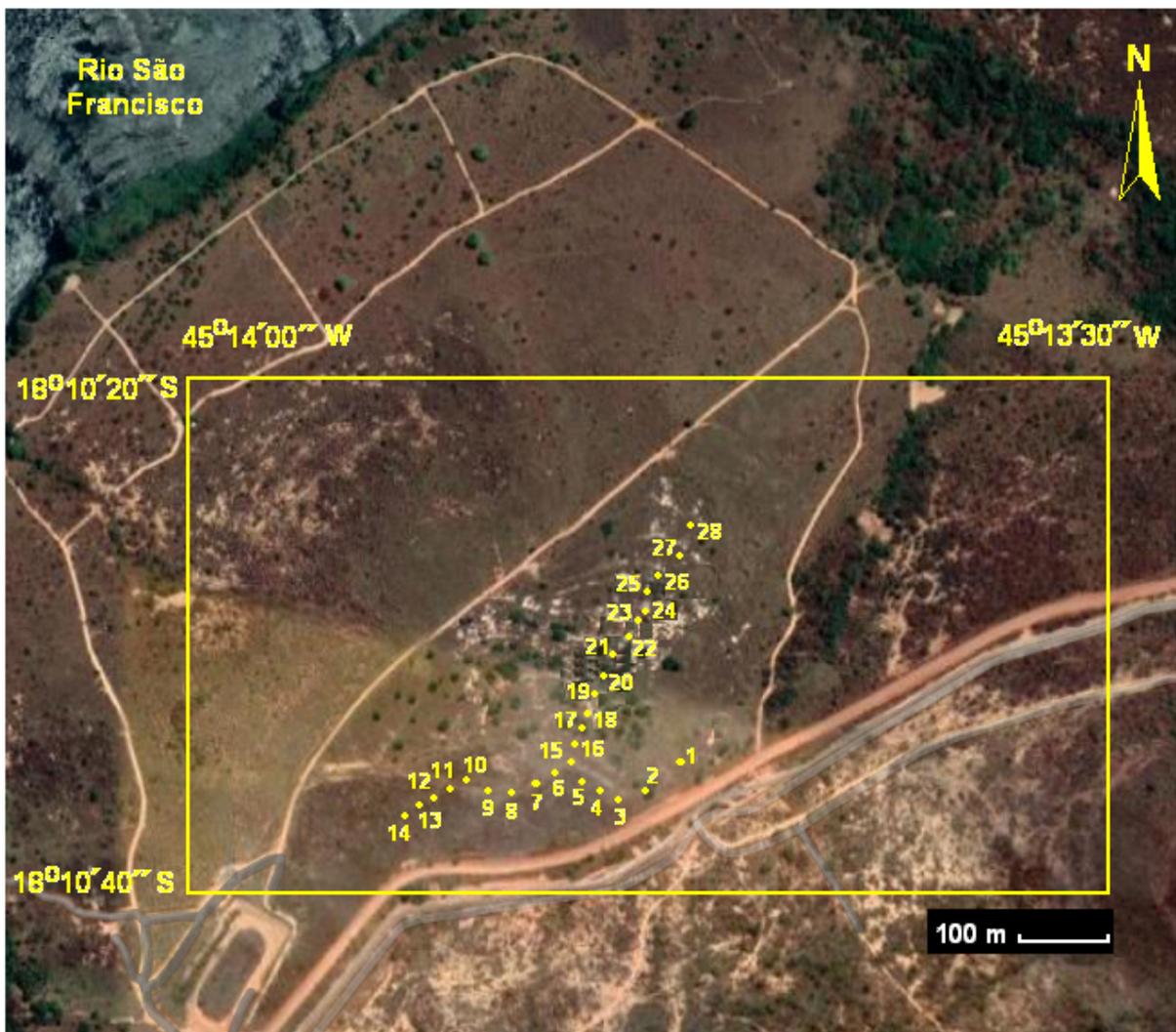
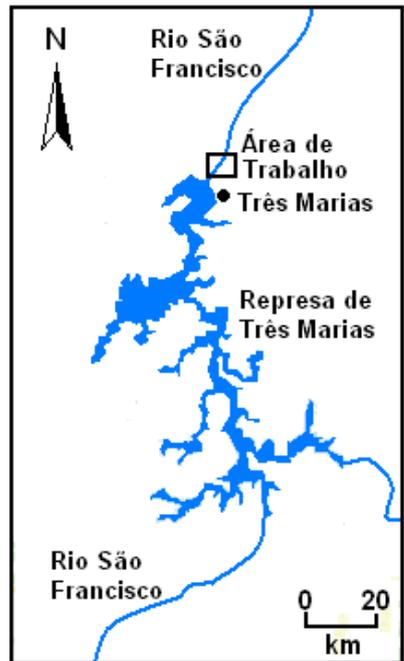
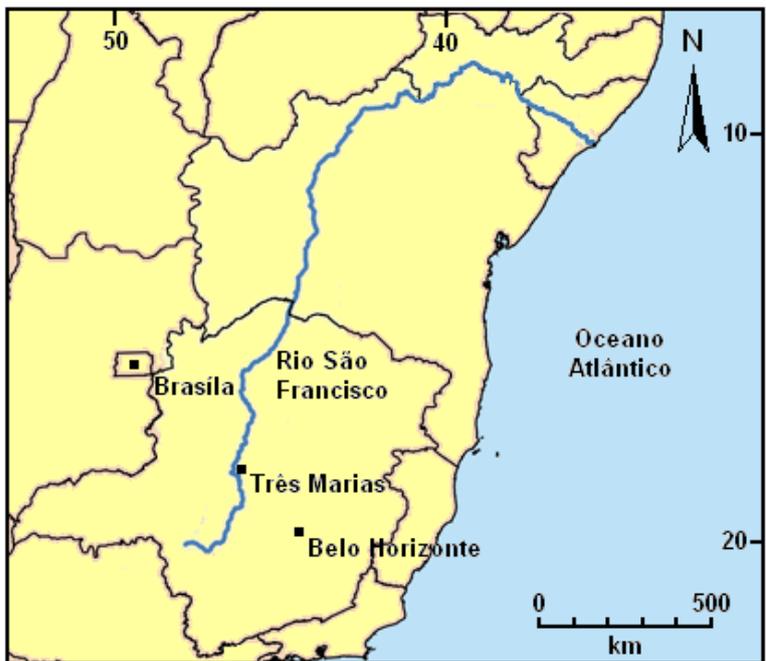


Figura 1
 Croqui da área PH9, mostrando o caminhamento realizado para coletas das amostras, bem como a sua localização (imagem Google Maps acessada em 10 de maio de 2020). A letra P na denominação das amostras foi omitida por questão de espaço.

3.1 MATÉRIA ORGÂNICA

Os teores de matéria orgânica da área variaram de 0,01 g/kg em P16 a 2,06 g/kg em P17, apresentando valor médio de 0,51 g/kg (Figura 2). Todos os pontos apresentaram valores considerados extremamente baixos seguindo a classificação de Minas Gerais para as plantas cultivadas (ALVAREZ *et al.*, 1999). Segundo Saritha *et al.* (2014) o baixo teor de matéria orgânica no solo da área PH9 pode ser atribuído à pouca vegetação existente no local e à alta taxa de decomposição e transporte no terreno inclinado, podendo-se desconsiderar sua contribuição para o solo.

Zhu *et al.* (2019) verificaram em solo com maiores concentrações de Mg a ocorrência de uma maior perda de matéria orgânica por lixiviação. Oyedele *et al.* (2008) relatam que a matéria orgânica desempenha papel importante na reação de adsorção no solo e que a ela é considerada componente vital da fertilidade do solo, desempenhando papel nos processos físicos, químicos e biológicos, suprindo as plantas com os nutrientes, mantendo a umidade do solo e diminuindo a solubilidade dos metais pesados entre outros benefícios.

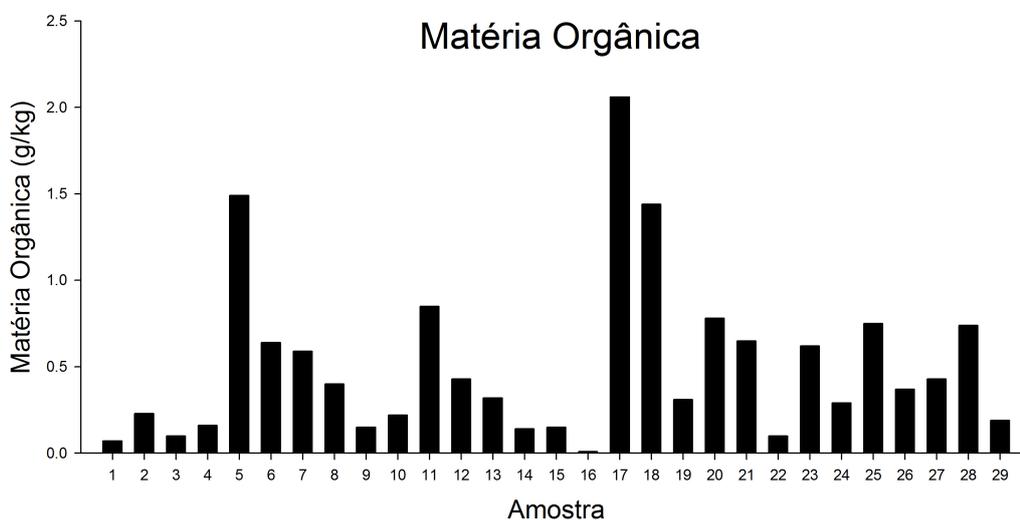


Figura 2
Valores de matéria orgânica na área PH9.

3.2 pH DO SOLO

O pH do solo é um importante parâmetro, que pode nortear processos químicos vitais que ocorrem nos solos bem arejados (AHMED *et al.*, 2014; VYSHPOLSKY *et al.*, 2008). Esses processos atuam de forma direta na disponibilidade dos nutrientes no solo, afetando toda microbiota e, conseqüentemente, o crescimento das plantas. Aumentos de pH diminuem a disponibilidade dos nutrientes na solução do solo e nos pontos de troca catiônica.

Os valores de pH das amostras (Figura 3) variaram de 3,7 nos pontos P1 e P17 a 8,8 no P3, apresentando valor médio de 5,5, apresentando uma variação entre acidez muito elevada a alcalinidade elevada. Raman e Sathiyarayanan (2009) consideram que no intervalo de pH de 6,5 a 7,5 a maior parte dos nutrientes do solo estão disponíveis para as plantas. A quase totalidade das amostras apresenta pH fora deste intervalo, o que sugere que neste local os nutrientes estejam pouco disponíveis para as plantas.

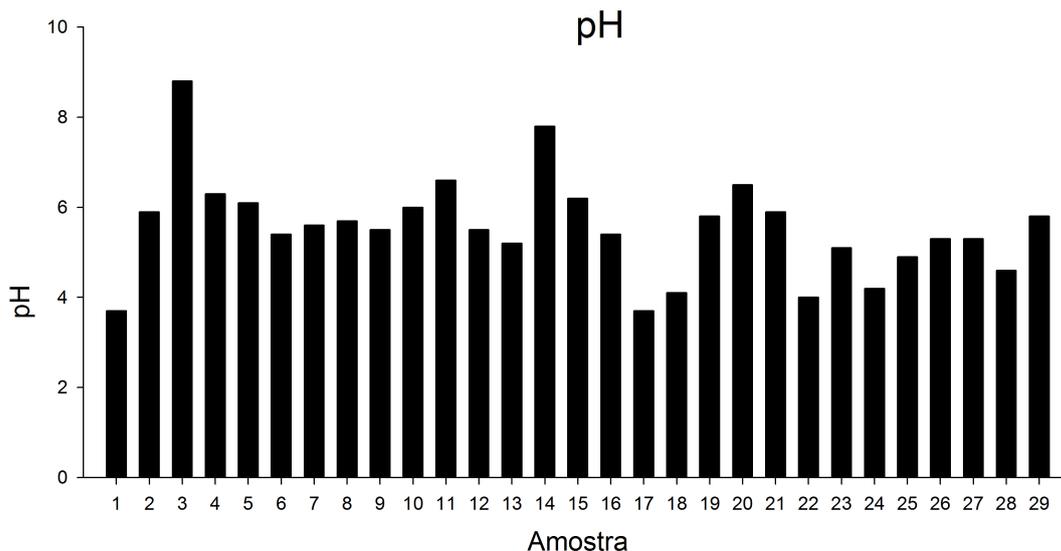


Figura 3
Distribuição do pH na área PH9.

Por se tratar de uma área de depósito, onde ocorreu um despejo heterogêneo dos resíduos do processo siderúrgico, essa variação no pH era esperada. Isto pode explicar que a disponibilidade dos elementos na área de estudo é diferente do que em áreas de vegetação nativa ou em áreas de cultivo.

3.3 CÁLCIO

O cálcio é considerado essencial e não tóxico às plantas, exceto em altas concentrações (UMA *et al.*, 2016). Desempenha papel importante no estabelecimento do pH e nas características químicas e físicas do solo (AHMED *et al.*, 2014). A forma disponível é Ca^{2+} que é adsorvida nos colóides do solo assim absorvida pelas plantas (LINDSAY, 1979).

Os valores de cálcio total no solo (Figura 4) variaram de 141 mg/kg no P8 a 7.920 mg/kg no P26, demonstrando grande amplitude nos dados, com valor médio de 1.553 mg/kg e total de 45.050 mg/kg. Os valores de cálcio disponíveis no solo variaram de 84 mg/kg no P18 a 1.042 mg/kg no P14 apresentando valor médio de 359 mg/kg e total de 11.270 mg/kg. Na maioria dos pontos amostrados os valores são considerados altos segundo descrição feita por Alvarez *et al.* (1999).

Não há registro de teor de cálcio considerado contaminante no solo, pois seus

A disponibilidade dos elementos observada na área de estudo, tem comportamento diferente em relação a áreas de vegetação nativa ou de áreas cultivadas comercialmente, devido às altas concentrações de alguns elementos em detrimento de outros e à heterogeneidade da deposição.

altos valores auxiliam na redução da toxidez por alumínio, cobre e manganês (AHMED *et al.*, 2014). Segundo o mesmo autor o cálcio promove a superação dos efeitos tóxicos do excesso de sais de magnésio, potássio e sódio.

Na Figura 5 observa-se maior teor de cálcio total para valores de pH do solo mais elevados, variando de 589 mg/kg na faixa de 4,0-4,9 a 4867mg/kg na faixa de 8,0-8,9. O inverso foi observado na porcentagem de cálcio disponível no solo, alcançando a maior disponibilidade na faixa de 4,0-4,9 e uma brusca diminuição na faixa 8,0-8,9. O teor de cálcio disponível apresenta a mesma variação do teor de cálcio no solo, aumentando à medida que o pH aumenta, entretanto, na faixa de pH de 8,0 a 8,9 ocorre uma diminuição dessa disponibilidade, atingindo o teor de 240 mg/kg. Isto ocorre porque no pH acima de 8,2 a cálcio precipita e não fica disponível para as plantas (LINDSAY, 1979).

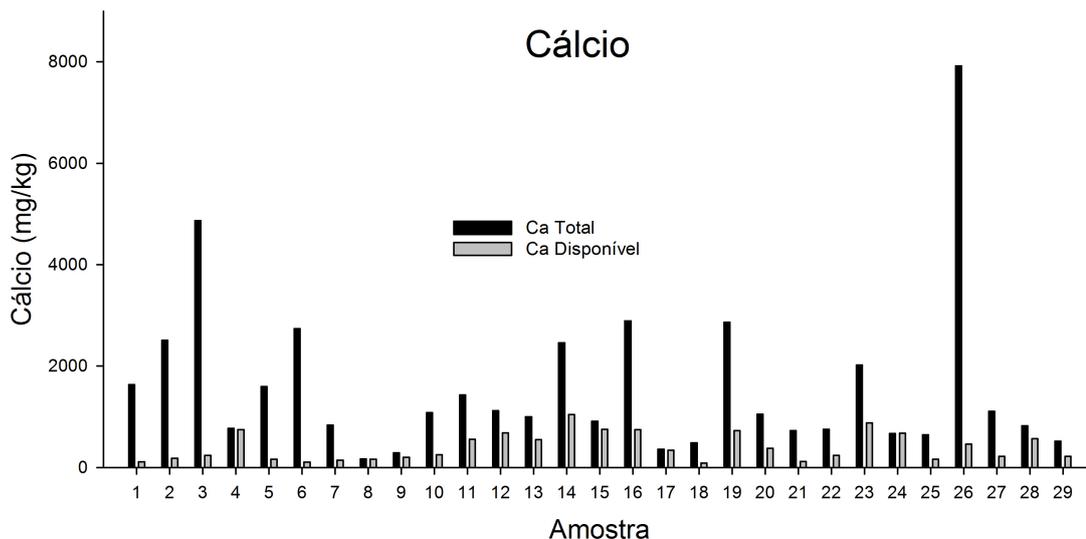


Figura 4
Valores de cálcio nas amostras do solo da área PH9.

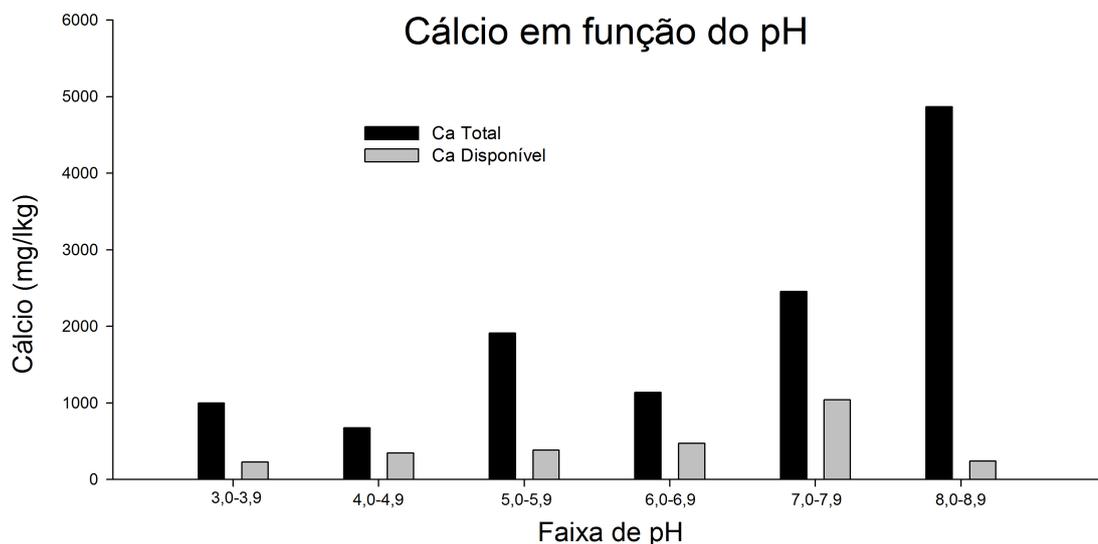


Figura 5
Concentração de cálcio total e disponível nas amostras do solo da área PH9.

A correlação entre pH e Ca no solo e pH e Ca disponível foi baixa, 0,36 e 0,23 respectivamente (Tabela 1), indicando que o teor de cálcio está associada ao rejeito depositado na área e a disponibilidade do

cálcio está mais associada a outras interações que ocorrem no solo, como o teor e a distribuição dos outros elementos que não foram determinados neste estudo (por exemplo: Fósforo, Enxofre e Nitrogênio).

3.4 MAGNÉSIO

O magnésio é um elemento considerado essencial e não tóxico, exceto em concentrações superiores a 300 mg/L no solo, segundo estudo realizado pelo laboratório DALE COWN AGRI-FOOD LAB. Os valores de magnésio total variaram de 717 mg/kg no

P27 a 2.518 mg/kg no P29, apresentando valor médio de 1.876 mg/kg, demonstrando grande amplitude. Os valores disponíveis no solo variaram de 133 mg/kg no P27 a 2.233 mg/kg no P15, apresentando a média de 994 mg/kg (Figura 6).

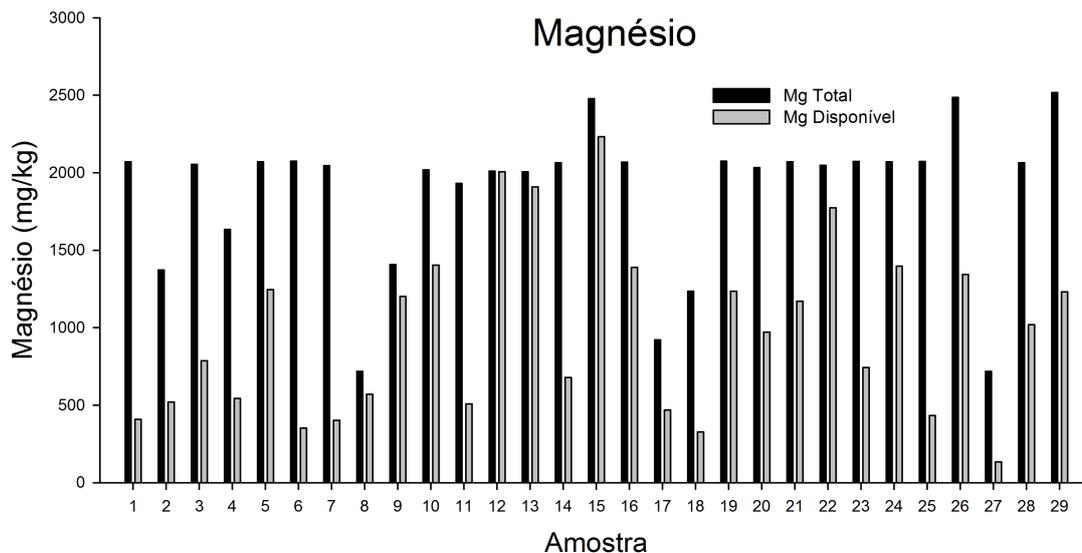


Figura 6
Valores de magnésio (total e disponível) em amostras de solo da área PH9.

O solo da área estudada apresenta em todos os pontos valores acima de 300 mg/L, podendo ser considerado como contaminado por magnésio. Em solos nesta condição os íons na superfície das argilas apresentam raio hidratado 50% maior que o do cálcio, absorvendo, portanto, maior quantidade de água e enfraquecendo as forças que mantêm as partículas do solo juntas, resultando em menor estabilidade dos agregados do solo e maior dispersão de suas partículas, reduzindo as taxas de infiltração e condutividade elétrica, ocasionando severa degradação estrutural do solo (ZHU *et al.*, 2019; AHMED *et al.*, 2014; VYSHPOLSKY *et al.*, 2008).

Segundo Vyshpolsky *et al.* (2008) os efeitos causados pelo magnésio são semelhantes aos observados nos solos denominados sódicos. Curtain *et al.* (1994) mostraram que o magnésio pode diminuir a estabilidade estrutural do solo, o que dificulta o crescimento das plantas e a infiltração de água. Estudos realizados no laboratório DALE COWN AGRIFOOD LAB demonstraram que esses solos se expandiam quando molhados, retendo grande quantidade de água e, ao secar, tornaram-se duros, apresentando ou não rachaduras e formando uma crosta de sal em

sua superfície, aumentando a selagem superficial e a erosão durante os eventos pluviométricos (DONTSOVA; NORTON, 2002). Zhu *et al.* (2019) verificaram a redução da infiltração de água no solo com o aumento no teor de magnésio. Além disso, Li e Yu (1997) sugerem que a acumulação de magnésio pode diminuir a disponibilidade de cálcio como consequência da formação e precipitação de CaCO_3 , além de competir pelos mesmos sítios de absorção e adsorção. A área em estudo apresenta todos os problemas relatados acima.

A Figura 7 mostra que maiores teores de magnésio total ocorrem em pontos nos quais o pH é mais alto, atingindo os maiores valores na faixa de pH de 7,0 a 8,9 com 2.064 mg/kg e o menor na faixa de pH de 3,0 a 3,9 com cerca de 1.496 mg/kg. O menor valor médio para Mg disponível é de 437,5 mg/kg na faixa de 3,0 a 3,9 aumentando com o incremento do pH até atingir o valor máximo de 1.279 mg/kg. O magnésio tem o mesmo comportamento do cálcio quanto à sua disponibilidade que diminui em pH maiores de 8,0. Acima deste valor o magnésio começa a se precipitar, não ficando mais disponível para a planta (LINDSAY, 1979).

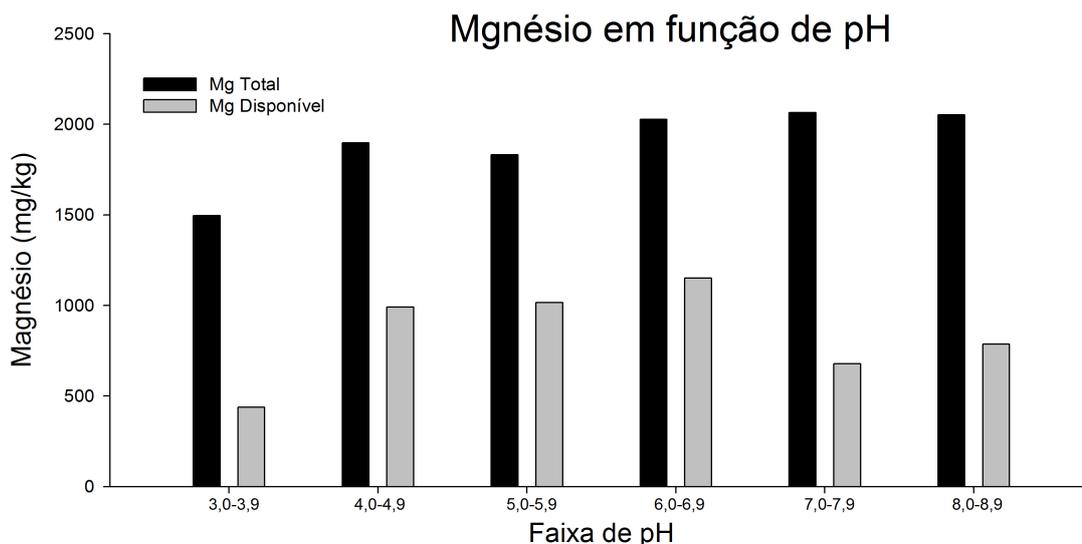


Figura 7
Valores médios de magnésio no solo da área PH9.

A correlação entre pH e Mg no solo e pH e Mg disponível foi baixa, 0,10 e 0,39 respectivamente, indicando que os valores de magnésio total estão relacionados ao rejeito depositado na área e a sua disponibilidade está mais associada a outras interações que ocorrem no solo, como a sua quantidade e distribuição e dos outros elementos.

A relação cálcio e magnésio (Ca:Mg) é, possivelmente, a relação mais discutida e conhecida do ponto de vista agrônomo e reconhecida como um indicador importante da deficiência de Ca. A inter-relação entre esses nutrientes está relacionada às suas propriedades químicas similares como raio iônico, mobilidade, grau de hidratação e

valência, fazendo com que haja competição pelos sítios de adsorção no solo e absorção pelas raízes. A relação ideal para a maioria das culturas que varia de 3:1 a 5:1 segundo a 5ª aproximação (ALVAREZ *et al.* 1999) e o Boletim 100 (RAIJ *et al.* 1996).

Na área analisada a relação variou de 0,06:1,00 no P21 a 1,01:1,00 no P27 (Figura 8) ficando bem abaixo da relação Ca:Mg considerada ideal para a maioria das culturas, indicando que os altos valores de magnésio estão interferindo negativamente na disponibilidade do cálcio, mesmo este elemento apresentando maior preferência no complexo de troca, comprovando o relatado por (LI; YU 1997).

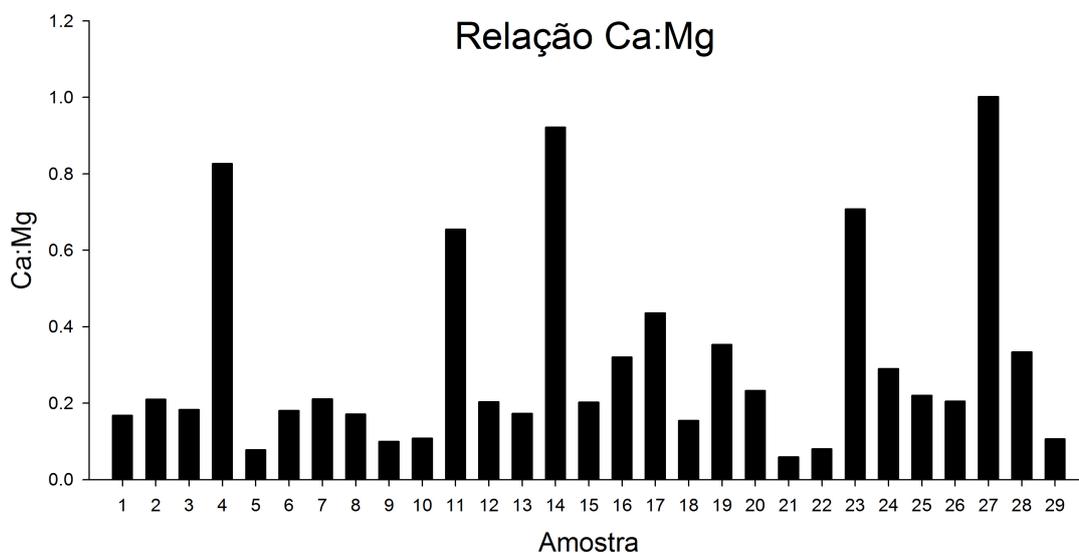


Figura 8
Relação Ca:Mg do solo da área PH9.

Resultados semelhantes foram observados por Ahmed *et al.* (2014) que observaram efeito deletério na qualidade do solo e no crescimento das plantas. Resultados estes confirmados por Wang *et al.* (2015) que demonstraram que a deficiência de cálcio é a

3.5 ALUMÍNIO

O Al^{3+} é um dos componentes mais importantes da acidez potencial do solo porque reage com a água, liberando íons H^+ . A acidez potencial devido ao Al trocável é observada em $pH > 5,5$ e em solos com pH acima de 5,5 o alumínio encontra-se em formas precipitadas, portanto sua solubilidade é influenciada fortemente pelo pH do solo. Em pH baixo, o H^+ atua sobre os minerais liberando íons Al^{3+} que ficam retidos por cargas negativas das partículas de argila do solo, em equilíbrio com o Al^{3+} em solução. Assim, a quantidade de Al^{3+} em solução aumenta com a acidez do solo

principal causa que dificulta o crescimento de das plantas em solos com altos teores de magnésio em relação ao cálcio. Contudo, os mecanismos responsáveis pela supressão desse crescimento ainda não são claros.

(LOPES; GUILHERME, 2007, ALVAREZ *et al.* 1999, RAIJ *et al.* 1996).

Os valores de alumínio total nas amostras de solo (Figura 9) variaram de 2.653 mg/kg no ponto P7 a 9.400 mg/kg no ponto P29, com média de 6.087 mg/kg, mostrando grande amplitude nos dados e heterogeneidade do sistema. Estes valores podem ser considerados extremamente altos segundo Alvarez *et al.* (1999). Os teores médios de alumínio disponível variaram de 0 a 0,40 mg/kg, valores considerados muito baixos e que, portanto, não causam toxidez as plantas.

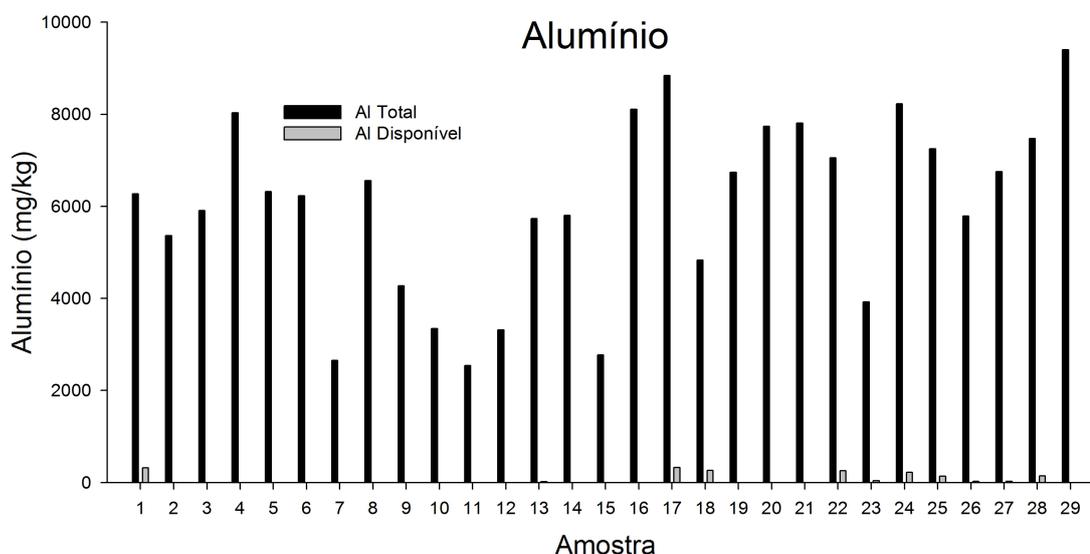


Figura 9
Valores de alumínio no solo da área PH9.

Quanto aos teores médios deste elemento em função do pH , observa-se um relação inversa entre estes dois parâmetros. Os maiores teores são encontrados na faixa de pH de 3,0 a 3,9 (7.555 mg/kg) e o menos menor na faixa de pH de 6,0 a 6,9 (5.640 mg/kg). O mesmo

comportamento foi observado para os teores disponíveis. A correlação entre pH e Al total no solo é baixa, cerca de 0,12 (Tabela 1), sugerindo que o teor esteja mais relacionado com o tipo e quantidade de resíduo despejado na área.

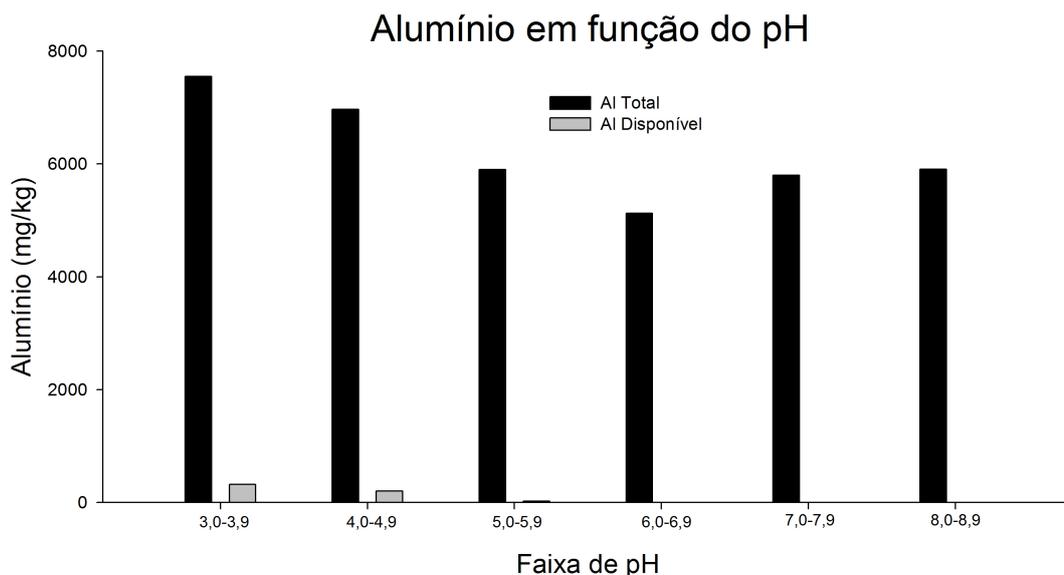


Figura 10
Valores médios de alumínio no solo da área PH9.

3.6 FERRO

O ferro é um micronutriente considerado essencial e não tóxico às plantas, exceto em altas concentrações (SAHRAWAT 2005). É um nutriente imóvel e sua forma iônica disponível é Fe^{2+} que é adsorvida nos colóides do solo e absorvido pelas plantas (LOPES, 2007).

Em ambientes com solo mal estruturado, a infiltração de água fica comprometida, aumentando a chance de ter um ambiente mais redutor, o pH e o estado de aeração do solo que determinam qual dos dois íons predomina. A área apresenta problemas de desestruturação do solo, causado pelo excesso de magnésio, que diminui a drenagem, com solos mais

alagados e altos valores de Ca, são fatores que aumentam o ferro na forma indisponível (ZU, 2019, AHMED et al., 2014, LINDSAY, 1979).

Os valores de ferro total no solo (Figura 11) variaram de 8.160 no P11 passando por 10.240 mg/kg nos 2, P14, P16, P26 e P27 a 12.040 mg/kg na maioria dos pontos, apresentando valor médio de 11.681 mg/kg.

Os valores de ferro disponíveis no solo variaram de 18 mg/kg no P1 a 379 mg/kg no P17, com valor médio de 75mg/kg. Na maioria dos pontos amostrados, os valores são considerados muito altos segundo descrição de Alvarez *et al.* (1999).

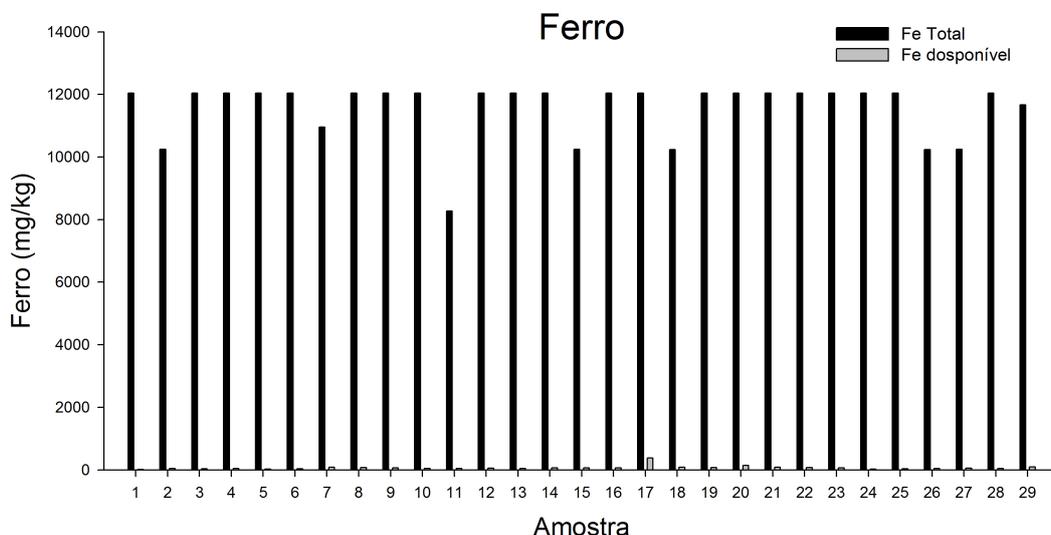


Figura 11
Valores de ferro total e disponível nas amostras de solo da área PH9

A concentração de ferro (Figura 11) em todos os pontos está dentro do limite permitido de 15.000 mg/kg, o que permite considerar esta área livre de contaminação para este elemento, como sugerem Ahmed *et al.* (2014). Guerinot e Yi (1994) relataram que elevadas concentrações de Fe em solo não trazem danos às plantas, pois a maior parte desse nutriente encontra-se numa forma pouco disponível.

A Figura 12 mostra que os teores Ferro total no solo mantem-se relativamente constante em todas as faixas o pH. O Fe disponível é maior em valores de pH mais baixos. Segundo Lindsay (1979) a disponibilidade de Fe vai diminuindo com a elevação do pH e quando chega ao pH 8,0 o Ferro começa a precipitar, não ficando mais disponível.

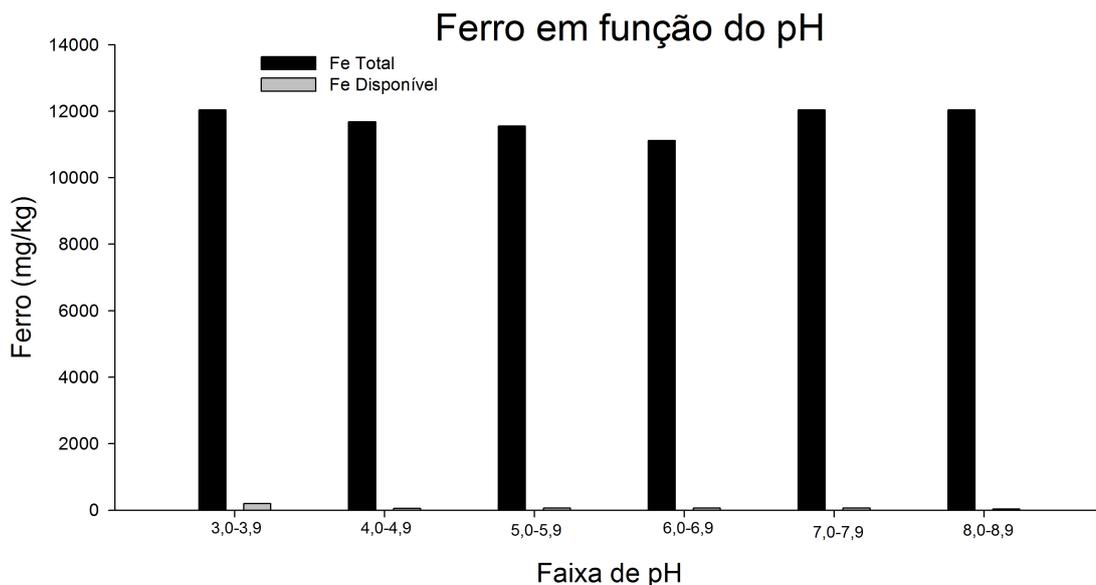


Figura 12
Valores médios de ferro no solo da área PH9.

No solo o ferro existe na forma disponível (Fe^{2+}) e não disponível (Fe^{3+}), o pH e o estado de aeração do solo determinam qual dos dois íons predomina. A área apresenta problemas com a drenagem e altos valores de Ca, fatores que aumentam o teor de ferro na forma indisponível (AHMED *et al.*, 2014).

A correlação entre pH e Fe no solo e pH e Fe disponível foi muito baixa, 0,03 e 0,08 respectivamente, indicando que a quantidade de ferro no solo está associada ao rejeito depositado na área e a disponibilidade está mais associada as outras interações que ocorrem no solo, como a quantidade e distribuição dos outros elementos e drenagem.

3.7 MANGANÊS

O manganês é um micronutriente considerado essencial e não tóxico às plantas, exceto em altas concentrações (DOYLE *et al.*, 2003). A forma Mn^{2+} é a adsorvida nos coloides do solo e absorvida pelas planta, A toxidez é mais comum que a deficiência nos solos brasileiros e a concentração crítica necessária para produzir sintomas de toxidez varia entre as espécies e até mesmo entre seus cultivares (Lopes, 2007).

Os valores de manganês total no solo (Figura 13) variaram de 83 mg/kg no ponto P17 a 5.260 mg/kg no ponto P3, apresentando valor médio de 569,80 mg/kg, demonstrando grande amplitude nos dados. Os valores disponíveis no solo variaram de 6 mg/kg no ponto P11 a 395 mg/kg no ponto P22, apresentando valor médio de 79 mg/kg. Na maioria dos pontos amostrados os valores são considerados extremamente altos segundo prescrição de Alvarez *et al.* (1999).

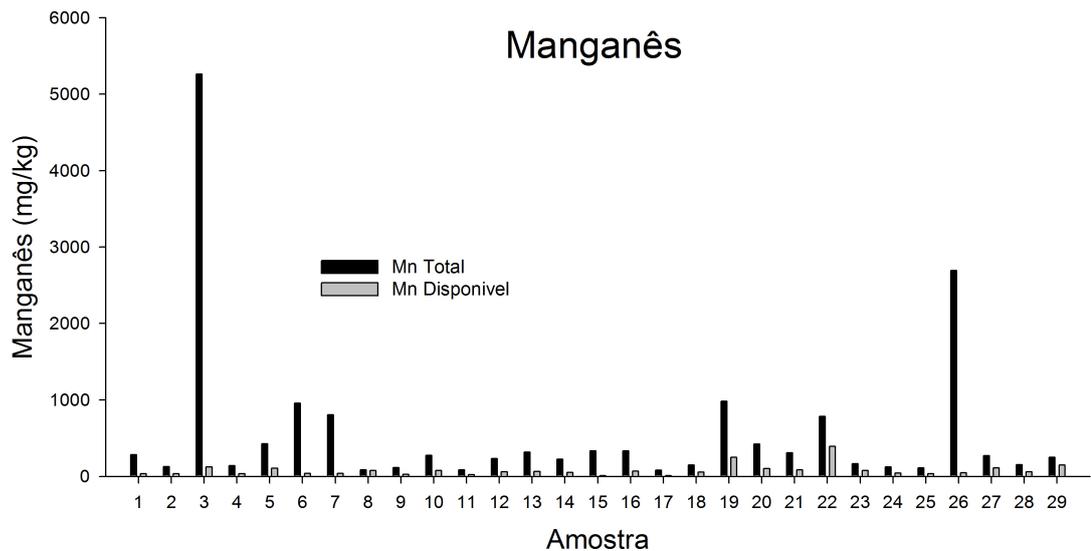


Figura 13
Valores de manganês no solo da área PH9.

A área de forma geral não apresenta contaminação, pois apenas seis pontos apresentaram valores acima de 500 mg/kg, valor considerado limite para solo não poluído segundo prescrição de Ahmed *et al.* (2014). Todas as amostras apresentaram concentrações de manganês disponível acima de 5 mg/kg que segundo Prado (2008) pode causar toxidez as plantas.

No solo (Figura 14) observou-se maior teor de manganês total para valores de pH entre 8,0 e 8,9, cerca de 3.260 mg/kg e a menor

disponibilidade, cerca de 3, mg/kg, pois em valores de pH mais elevados predominaram formas de Mn que não estão disponíveis (Mn^{3+} e Mn^{4+}) e não podem ser acumulados em plantas (RENGEL, 2000) além de permitir a adsorção nas partículas do solo, diminuindo sua disponibilidade (FAGERIA *et al.*, 2002). Na faixa de pH de 4,0 a 4,9 observou-se a maior disponibilidade, pois em solos ácidos a quantidade de manganês trocável na solução do solo é maior, favorecendo a toxidez (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

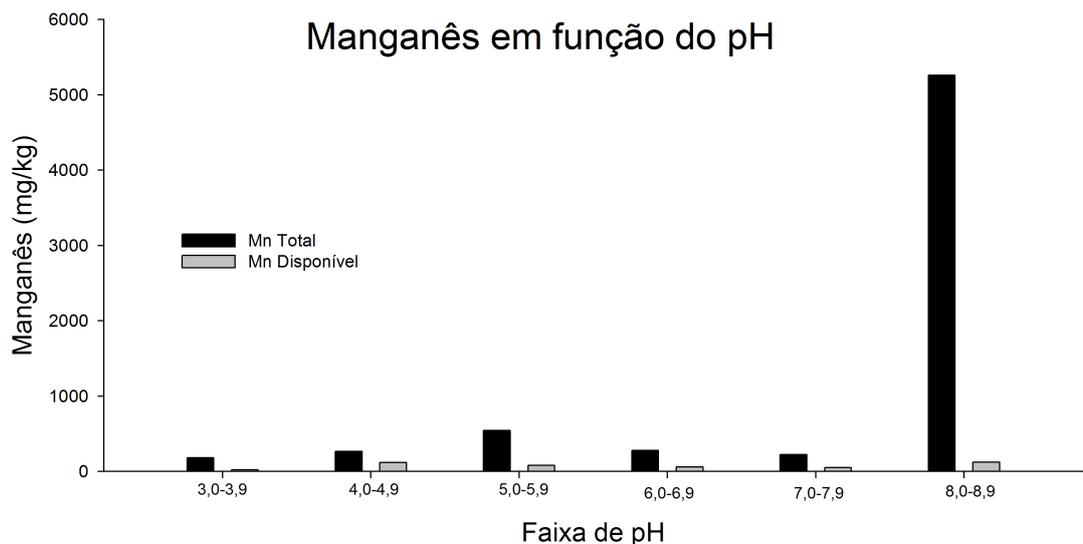


Figura 14
Valores médios de manganês no solo da área PH9.

Na faixa de pH entre 6,0 e 7,9 observou-se um aumento na disponibilidade de manganês em relação à faixa de pH anterior. Como a área pH9 apresenta problemas com a drenagem,

ocorre saturação no solo, resultando em condições redutoras, que mesmo com valores elevados de pH produzem um excesso de manganês disponível (PORTER *et al.*, 2004).

A presença química do Mn^{2+} é favorecida sobre as formas que normalmente não estão disponíveis para plantas (HUMPHRIES *et al.*, 2007), contribuindo para um excesso de disponibilidade do nutriente.

A correlação entre pH e Mn no solo e pH e Mn disponível foi baixa, 0,44 e 0,37 respectivamente, indicando que o teor de manganês está mais associado ao rejeito

3.8 COBRE

O cobre é um micronutriente considerado essencial e não tóxico às plantas, exceto em altas concentrações. Está envolvido na fotossíntese e transpiração da planta, auxilia na resistência a doenças e é ativador ou componente de enzimas. É um nutriente imóvel e sua forma iônica disponível é Cu^{2+} que é adsorvida nos colóides do solo e absorvida pelas plantas, predominantemente por meio de fluxo de massa. É fortemente adsorvido nas partículas do solo com menor mobilidade em relação a outros metais traços, resultando em maior acumulação no solo (AHMED *et al.*, 2014). A concentração total de cobre está dentro dos limites permitidos para uso agrícola (62 mg/kg) e industrial (92 mg/kg) (AHMED *et al.*, 2014) apresentando

depositado na área e a disponibilidade está mais associada às interações que ocorrem no solo, como a condição redox, principalmente devido à desestruturação causada pelo excesso de magnésio, o que torna a dinâmica do manganês no solo muito complicada devido à sua grande facilidade de mudança de formas disponíveis em ambientes redutores (LINDSAY, 1979).

apenas um ponto com teor mais elevado. O cobre disponível apresentou valores deste muito baixo a extremamente altos, passíveis de causar toxidez as plantas (ALVAREZ *et al.*, 1999).

Os valores de cobre total no solo observados (Figura 15) variaram de 9,83mg/kg no ponto P15 a 115,00 mg/kg no ponto P3, com valor médio 41,30 mg/kg, demonstrando grande amplitude nos dados. Os valores disponíveis variaram de 0,20 mg/kg no ponto P1 a 8,60 mg/kg no ponto P19, apresentando valor médio de 2,50mg/kg. Na maioria dos pontos amostrados, os valores são considerados muito altos (ALVAREZ *et al.*, 1999).

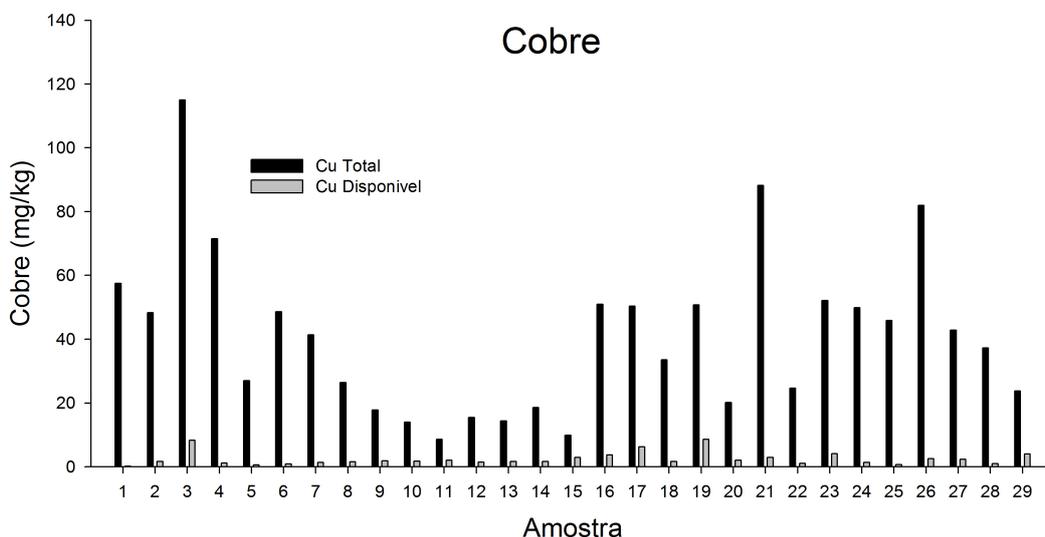


Figura 15
Valores de cobre no solo da área PH9.

O teor de cobre no solo apresentou-se muito heterogêneo (Figura 16). A maior disponibilidade foi observada nos valores mais alcalinos, (faixa de 7,0 a 7,9 e 8,0 a 8,9) maior quantidade total e disponível, 115 mg/kg e 8,30 mg/kg, respectivamente (Figura 17).

A disponibilidade foi influenciada pelo pH, diminuindo à medida que este parâmetro aumenta principalmente acima de 7. Na área em estudo observa-se aumento da disponibilidade nas faixas de pH mais alcalinos, pois a área apresenta problemas com a drenagem, resultando em condições redutoras

do solo, que mesmo em valores elevados de pH produz um excesso de Cu disponível (AHMED *et al.*, 2014). A presença de óxidos

de ferro, óxidos de manganês e óxidos de alumínio, também aumentam a disponibilidade do cobre (LYNDSAY, 1979).

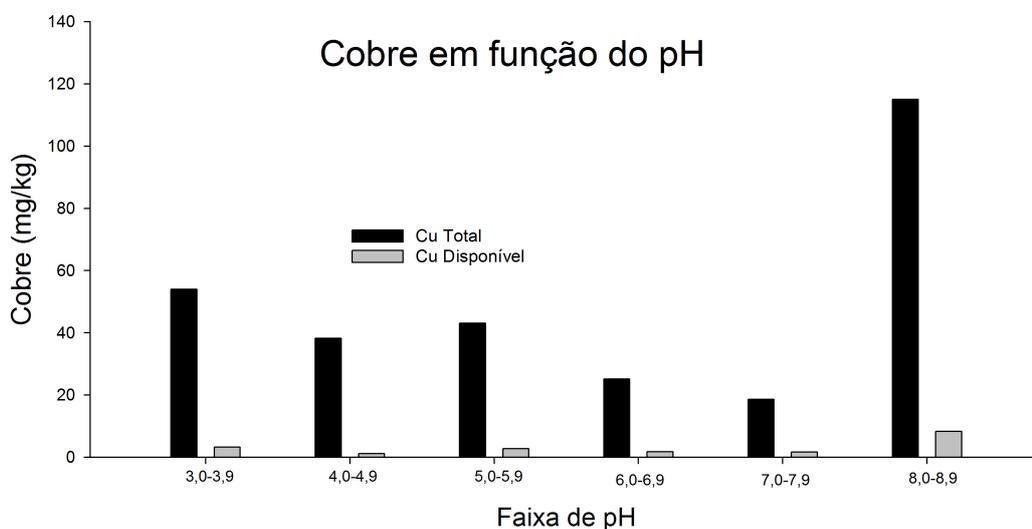


Figura 16
Valores médios de cobre no solo da área PH9.

A correlação entre pH e Cu no solo e pH e Cu disponível foi baixa, 0,21 e 0,31, respectivamente, indicando que a quantidade de cobre está mais associada ao rejeito

depositado na área e a disponibilidade está mais associada às interações que ocorrem no solo, como a condição redox (Figura 16).

3.9 ZINCO

O zinco é um considerado essencial, exceto em altas concentrações (UMA *et al.*, 2016). Pode ser adsorvido pelos minerais de argila e formar compostos estáveis com a matéria orgânica, hidróxidos e carbonatos no solo (AHMED *et al.*, 2014). É absorvido predominantemente pela forma iônica disponível é Zn^{2+} que é adsorvida nos colóides do solo e pela absorvido pelas plantas (LYNDSAY, 1979).

O teor Zn total no solo (Figura 18) variou de 154 mg/kg no ponto P13 a 4.855 mg/kg no ponto P6, com valor médio de 1.294 mg/kg, demonstrando grande amplitude dos dados. Os valores de zinco disponíveis no solo variaram de 24 mg/kg no P2 a 320 mg/kg no P17, apresentando média de 105 mg/kg. Em todos os pontos amostrados, os valores foram considerados extremamente altos segundo descrição de Alvarez *et al.* (1999).

Em alguns pontos, o teor disponível observado se situou acima de 290 mg/kg, teor considerado permitido para o uso do solo com finalidade agrícola (AHMED *et al.*, 2014). O solo apresentou elevadas concentrações de Zn,

entretanto, a maior parte desse nutriente encontra-se em forma pouco disponível de acordo com Guerinot e Yi (1994).

O pH é um dos principais fatores que afetam a disponibilidade do zinco, atuando sob a mobilidade e sorção do nutriente no solo; tornando se mais solúvel a medida que o pH diminui (AHMED *et al.*, 2014). A correlação entre pH e Zn no solo e pH e Zn disponível foi baixa, 0,33 e 0,14 respectivamente, indicando que a quantidade de zinco no solo está associada ao rejeito depositado na área e a disponibilidade está mais associada as outras interações que ocorrem no solo, como a quantidade e distribuição dos outros elementos e formação de compostos estáveis com hidróxidos e carbonatos (AHMED *et al.*, 2014).

Na Figura 18 observamos maior quantidade total na faixa de pH 8,0 a 8,9 com 4.843 mg/kg e menor na faixa de 4,0 a 4,9 com 480 mg/kg. A quantidade disponível é maior na faixa de pH de 3,0 a 3,9 e menor na faixa de 7,0 a 7,9 com médio de 27 mg/kg.

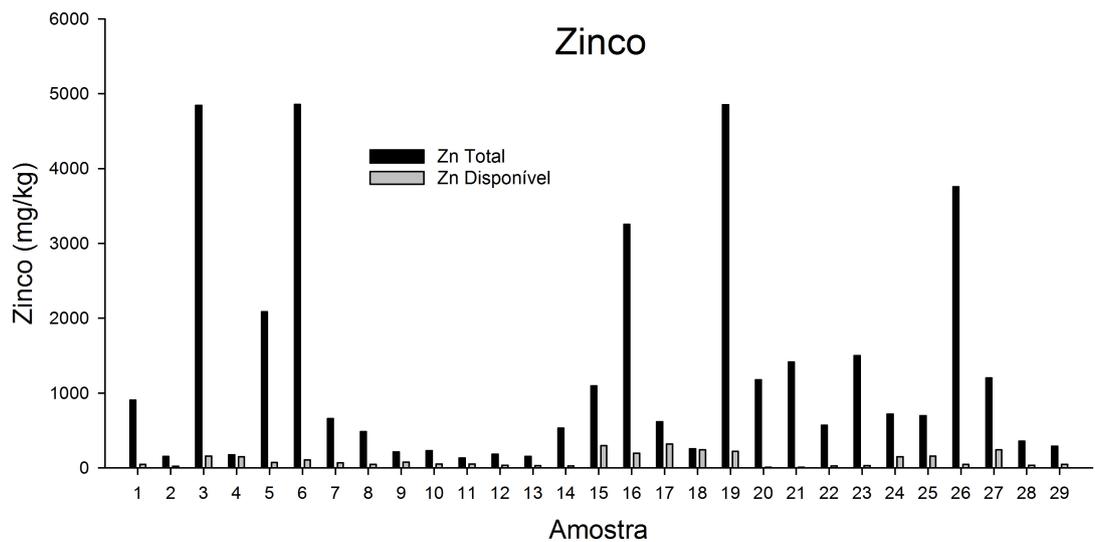


Figura 17

Valores de zinco nas amostras do solo da área PH9.



Figura 18

Valores médios de Zn nas amostras o solo da área PH9.

4 CONCLUSÕES

A área PH9 apresenta concentrações totais e disponível elevadas de Cálcio, Magnésio e Zinco que são considerados como contaminação, especialmente o Mg que é > 300 mg/kg. O pH e a permissibilidade causam uma baixa disponibilidade dos elementos para as plantas apesar de altas concentrações totais. Junto com a distribuição de Al, influenciado pelo pH e as altas temperaturas da região isto causam péssimas condições para a germinação de plantas. Os baixos valores de Matéria

Orgânica são um fator negativo para a evolução de um horizonte A expressivo. Levando em consideração o clima, distribuição da chuva e temperatura, fator de insolação, os solos pouco desenvolvidos, argilosos a arenosos, e a disposição dos sedimentos argilosos da região paralelo a superfície, agravam a situação. Para uma revegetação ter sucesso, é necessário inicialmente usar plantas invasoras robustas, alterar a textura do solo e acompanhar a evolução permanente.

5 AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a empresa VOTORANTIM, especialmente do pessoal da Siderúrgica Três Marias, o NGqA-CPMTC-IGC da UFMG e a UNIMONTES pelo apoio importante apoio

6 REFERÊNCIAS

- ABREU, C. B. Tratamento hidrometalúrgico do resíduo da rota de processamento de zinco primário para a recuperação de sulfato de cálcio visando aplicação industrial. Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, 2009. 96p.
- AHMED, I. A.; RAO, P.; HUSSEIN, M. Quality Assessment of Soil at municipal solid waste dumpsite and possibilities of reclamation of land. *Int. J. Innovative Sci. Engin.; Tech*, v. 1, n. 7, p. 274-294, 2014
- ALVAREZ V, V. H.; RIBEIRO, A. C.; GUIMARAES, P. T. G. Interpretação dos resultados das análises de solos. Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais, v. 5, p. 25-32, 1999.
- Brasil-ANM - Agência Nacional de Mineração. Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas /Coord. Geral Osvaldo Barbosa Ferreira Filho; Equipe Técnica por Marina Dalla Costa et al .; – Brasília: ANM, 2019. 34 p.: il.
- CURTAIN, D.; STEPPUHN, H.; SELLES, F. Structural stability of Chernozemic Soils as affected by exchangeable sodium and electrolyte concentration. *Can. J. Soil Sci.* 74/2:p: 157-164. 1994
- DONTSOVA, K. M.; NORTON, L. D. Clay dispersion, infiltration, and erosion as influenced by exchangeable Ca and G. *Soil Science*, v. 167, n. 3, p. 184-193, 2002.
- DOYLE, C. J.; PABLO, F.; LIM, R. P.; HYNNE, V. Assessment of metal toxicity in sediment pore water from Lake Macquarie, Australia. *Archives of environmental contamination and toxicology*, v. 44, n. 3, p. 0343-0350, 2003.
- EMPRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2 ed. Embrapa solos: Rio de Janeiro, 2011.
- FAGERIA, N. K.; BALIGAR, V. C.; CLARK, R. B. Micronutrients in crop production. *Advances in Agronomy*, v. 77, p. 185-268, 2002.
- FEIJÓ, F.D. Redução das perdas de zinco associadas aos processos de purificação do licor por cementação e de tratamento dos resíduos gerados da Votorantin Metais. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Área de concentração de Hidrometalurgia) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007. 97p.
- FU, S. S.; LI, J.; FENG, Q. ; LI, X.; LI, P.; SUN, Y.; CHEN, Y. Soil quality degradation in a magnesite mining area. *Pedosphere*, v.21(1), p.98-106, 2011.
- GUERINOT, M. L.; YI, Y. Iron: nutritious, noxious, and not readily available. *Plant Physiology*, v. 104, n. 3, p. 815, 1994.
- HUMPHRIES, J.; BRYSON, G. M. Manganese. In: Barker, A.; Pilbeam, D. (eds). *Handbook of Plant Nutrition*, Taylor and Francis, USA, pp. 351-366. 2007
- JANG, H. M. ; PARK, K. S.; HA, J. H.; PARK, J. M. Microbial community structure in a thermophilic aerobic digester used as a sludge pretreatment process for the mesophilic anaerobic digestion and the enhancement of methane production. *Bioresource technology*, v. 145, p. 80-89, 2013.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants, 3rd edn CRC Press. Boca Raton, FL, USA, 2001.
- KÖPPEN, W. *Climatologia: con un estudio de los climas de la tierra*. Fondo de Cultura Económica. México. 479p, 1948.
- LI, J. H.; YU, R. P. Preliminary study on magnesia saline soil damage to crops growth mechanism. *Chinese Journal of Soil Science*, v. 28, p. 246-247, 1997.
- LINDSAY, W. L. *Chemical Equilibria in Soils*. UK: John Wiley; Sons, 1979.449p.
- LOPES, M. de M. Recuperação de prata, chumbo e zinco de um resíduo hidrometalúrgico de zinco. Dissertação de mestrado engenharia Mineral. UFOP 2017. 87p.
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. 2007. 154p.
- MACHIN, J.; NAVAS, A. Soil pH changes induced by contamination by magnesium oxides dust. *Land Degradation; Development*, v. 11, n. 1, p. 37-50, 2000.
- NGENDA, R. B.; KONGOLO, P. K. Base metals recovery from zinc hydrometallurgical plant residues by digestion method. In: *Hydrometallurgy Conference*. p. 17-29, 2009.
- OMETTO, J. C. *Bioclimatologia Vegetal*. Agrônômica Ceres, São Paulo. 440p. 1981.

- OYADELE: PORTER, G.S.; BAJITA-LOCKE, J.B.; HUE, N.V.; STRAND, D. Manganese solubility and phytotoxicity affected by soil moisture, oxygen levels, and green manure additions. *Communications in soil science and plant analysis*, v. 35, n. 1-2, p. 99-116, 2004.
DOI: 10.1081/CSS-120027637
- PORTER, G. S. ; BAJITA-LOCKE, J. B. ; HUE, N. V.; STRAND, D. Manganese solubility and phytotoxicity affected by soil moisture, oxygen levels, and green manure additions. *Communications in soil science and plant analysis*, v. 35, n. 1-2, p. 99-116, 2004.
- PRADO, R. de M. *Nutrição de Plantas*. Editora UNESP. 408p. 2008. ISBN; 978-85-7139-676-0
- RAII, B.V.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. *Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo*. Campinas: Instituto Agrônomo; Fundação IAC, 1996. 285p. *Boletim técnico*, v. 100.
- RAMAN, N.; SATHIYANARAYANAN, D. Physico-Chemical characteristics of soil and influence of cation exchange capacity of soil in and around Chennai. *RASAYAN J. Chem*, v. 2, n. 4, p. 875-885, 2009.
- RENGEL, Z. Uptake and transport of manganese in plants. In: A. Sigel, H. Sigel (eds.). *Metal Ions in Biological Systems*. New York, Marcel Dekker, pp. 57-87, 2000.
- SAFARZADEH, S.; RONAGHI, A.; KARIMIAN, N. Effect of cadmium toxicity on micronutrient concentration, uptake and partitioning in seven rice cultivars. *Archives of Agronomy and Soil Science*, v. 59, n. 2, p. 231-245, 2013.
- SAHRAWAT, K. L. Iron toxicity in wetland rice and the role of other nutrients. *Journal of Plant Nutrition*, v. 27, n. 8, p. 1471-1504, 2005.
- SANTOS: MME. Produto 39. Cadeia do Zinco. Rel. Tec. 65 Perfil do Zinco. Projeto ESTAL. 35p. 2009.
- SARITHA, V. V.; PRASHANTHI, K.; VUPPALA, S.; ANJUM, A. Soil properties governed by Municipal Solid Waste—Contemporary and enduring. *Agriculture and Soil Sciences*, v. 1, p. 42-49, 2014.
- SILVA, T. A. V. *Estudo de reagentes na flotação de minério de zinco*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas. UFOP. 2009. 108p.
- SOUZA, A. D. *Processo integrado: biolixiviação e lixiviação química na indústria do zinco*. 2005. Dissertação (mestrado) em engenharia de Materiais, REDEMAT, Ouro Preto, 2005. 98p.
- VYSHPOLSKY, F.; QUADIR, M.; KARIMOV, A.; MUKHAMEDJANOV, K.; BEKBAEV, U.; PARODA, R.; AW-HASSAN, A.; KARAJEF, F. Enhancing the productivity of high magnesium soil and water resources in Central Asia through the application of phosphogypsum. *Land degradation; development*, v. 19, n. 1, p. 45-56, 2008.
- WANG, H. Q.; ZHAO, Q.; ZENG, D.; HU, J. L. Remediation of a Magnesium Contaminated Soil by Chemical Amendments and Leaching. *Land Degradation; Development*, v. 26, n. 6, p. 613-619, 2015.
- ZHU, Y.; BENNETT, J. McL.; MARCHUK, A. Reduction of hydraulic conductivity and loss of organic carbon in non-dispersive soils of different clay mineralogy is related to magnesium induced disaggregation. *Geoderma*, v. 349, p. 1-10, 2019.