**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas para remediação de
metais pesados em solo contaminado**

Mara Lucia Jacinto Oliveira

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutor em Ciências. Área de concentração:
Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2009**

Mara Lucia Jacinto Oliveira
Engenheiro Agrônomo

**Superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas para remediação de metais pesados
em solo contaminado**

Orientador:
Prof. Dr. **ARQUIMEDES LAVORENTI**

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutor em Ciências. Área de concentração:
Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2009**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Oliveira, Mara Lucia Jacinto

Superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas para remediação de metais pesados em solo contaminado / Mara Lucia Jacinto Oliveira. - - Piracicaba, 2009.
82 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2009.
Bibliografia.

1. Condicionadores do solo 2. Crescimento vegetal 3. Metal pesado do solo - Remediação 4
Poluição do solo I. Título

CDD 631.41
O48s

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

À Deus sobre todas as coisas, minha luz...
ofereço

*À minha família,
e ao meu marido Paulo Vieira*
dedico

AGRADECIMENTOS

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” e coordenação de pós-graduação pela oportunidade concedida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela bolsa concedida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – pela bolsa concedida.

Ao prof. Dr Arquimedes Lavoretti pelo apoio, confiança, amizade e orientação acadêmica e pessoal.

Ao prof. Dr Arnaldo Antonio Rodella pela constante presença, auxílio e ensinamentos fundamentais para este trabalho.

Aos professores Dr. Marcelo Eduardo Alves e Dr. Marcos Yassuo Kamogawa pela atenção, suporte e esclarecimentos.

À Edna Ivani Bertoncini pela colaboração, disposição e orientação relevantes sobre este projeto.

À prof. Dra. Beverley Hale da University of Guelph, pelo interesse, atenção, competência e importantes sugestões.

Ao prof. Dr. Peter van Straaten da University of Guelph, pela disponibilidade e contribuição dispensadas.

Aos professores da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” que diretamente contribuíram para minha formação profissional.

Ao Departamento de Ciências Exatas/Química e Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” pela infra-estrutura disponibilizados.

Ao Land Resource Science e Agriculture and Food Laboratory da University of Guelph, pelo auxílio na análise das amostras.

Às empresas ALUNORTE e Celta Brasil, pelo interesse e incentivo deste trabalho.

Aos funcionários, Ana Maria, Rita, Felipe, Gertrudes, Janaina, Lenita, e colegas Sayonara, Ester, Eloise e Eloana pelo convívio, amizade e auxílio.

À Carolina Lisboa, especialmente, pela verdadeira amizade em todos os momentos.

A todos os grandes amigos, que fizeram parte destes meus dias, pelo companheirismo e motivação. Levarei todos comigo.

À minha família, meus pais Ione e Sebastião, e irmãos Márcio, Marilda, Júnior, Beatriz, e Marisa, alicerce para a minha vitória.

E, por toda importância que representa para a minha vida, meu obrigado de coração ao meu marido Paulo Vieira.

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Metais pesados em solos	15
2.2 Fracionamento de metais pesados em solos	18
2.3 Remediação de áreas contaminadas	21
2.3.1 Zeólitas	24
2.3.2 Fosfatos	26
2.3.3 Lama vermelha	28
3 MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 Caracterização química, física e mineralógica	33
3.2 Teores disponíveis e totais de metais pesados	36
3.3 Efeito dos remediadores sobre o solo e plantas	36
3.4 Extração seqüencial de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn	39
3.5 Análises estatísticas	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Análise de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn no solo contaminado	41
4.2 Efeito dos remediadores sobre o solo contaminado	45
4.3 Efeito dos remediadores sobre o comportamento químico de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn no solo contaminado	49
4.4 Fitodisponibilidade de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn	59
5 CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS	69
ANEXOS	77

RESUMO

Superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas para remediação de metais pesados em solo contaminado

Devido à persistência de metais pesados em solos, a contaminação por estes elementos é considerada permanente resultando no impacto agravante da degradação das propriedades químicas e biológicas do solo. As técnicas de estabilização para remediação de solos contaminados com metais pesados têm se destacado como uma opção eficaz, além de resultar num custo/benefício mais acessível quando comparado aos métodos de descontaminação tradicionais. Quando associada à fitoestabilização, constitui uma das técnicas mais promissoras, pois além de promover a reabilitação da área impactada, diminui os riscos ambientais, na medida em que protege o solo da erosão hídrica e reduz a lixiviação dos contaminantes. O conhecimento da distribuição dos metais nas frações do solo é essencial à predição do comportamento geoquímico destes no ambiente e, permite ainda avaliar a eficiência dos procedimentos remediadores e sua longevidade. Cd, Pb, Cu, Ni e Zn são de grande interesse na regulamentação por agências governamentais, visto que em concentrações elevadas em águas, solos e ar representam riscos à saúde humana. Neste contexto, o presente trabalho avaliou o potencial de imobilização de superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas para um solo contaminado com resíduo industrial rico em Cd, Pb, Cu, Ni e Zn, por meio de ensaio de incubação em vasos. Posteriormente, a capacidade de promover o crescimento vegetal em cada tratamento foi avaliada através de ensaios com milho (*Zea mays*), em vasos, e pelo método de Neubauer, em placas de Petri, utilizando o arroz (*Oryza sativa*). O comportamento e distribuição dos metais foram avaliados pelo método de extração seqüencial de Tessier. De maneira geral, todos os remediadores reduziram os teores disponíveis dos metais no solo, com variações sobre as doses e os elementos. O superfosfato triplo reduziu, principalmente, a disponibilidade de Pb, Cu e Zn. Zeólitas e lama vermelha apresentaram maior redução sobre os teores disponíveis de Cd e Ni. O superfosfato triplo promoveu redução de pH e, no sentido oposto, a lama vermelha elevou o pH do solo. Os dados de extração seqüencial apontaram o deslocamento dos metais para a fração oxi-hidróxidos de ferro e manganês, após os tratamentos. O superfosfato triplo foi o tratamento que mais promoveu o crescimento vegetal e produção de matéria seca.

Palavras-chave: Contaminação; Imobilização; Materiais inorgânicos

ABSTRACT

Remediation of contaminated soil with heavy metal using triple superphosphate, red mud and zeolites

Due to the heavy metal persistence in soils, the contamination by these elements is considered permanent and might result in great impact causing a degradation of the chemical and biological properties of the soil. Stabilization techniques have been used as an efficient tool for the remediation of soils that are contaminated by heavy metals, and they show also a cost/benefice relationship more accessible when compared with the traditional methods of decontamination. The association of stabilization and phytostabilization constitute a prominent technique because decrease the environmental risk besides recovering and rehabilitating the impacted area, protecting the soil from water erosion and leaching of the contaminants. The knowledge of the heavy metal distribution in the soil fractions is essential to the prediction of the geochemical behavior these metals in the environmental and allows also evaluate the efficacy of the remediation procedures and their longevity. Cd, Pb, Cu, Ni and Zn are of great interest to the regulamentation by the governmental agencies because if they are found in high concentration in water, soils and air they represent risk to the human health. In this context, this work evaluated the potential of the immobilization for triple superphosphate, red mud and zeolites in a contaminated soil with industrial residues rich in Cd, Pb, Cu, Ni and Zn, by using vase soil incubation experiment. Later, it was evaluated the capacity to promote the vegetal growth in each treatment through corn (*Zea mays*) experiment in vases and also by Neubauer method in Petri plates, using rice (*Oryza sativa*). The behavior and distribution of heavy metals were evaluated by the sequential extraction of Tessier. In general, all remediates reduced the available concentration of the heavy metals in the soil, varying with doses and the elements. The triple superphosphate reduced mainly the availability of Pb, Cu and Zn. Zeolites and red mud presented higher reduction in the available concentration of Cd and Ni. The triple superphosphate promoted pH reduction and in an opposite way the red mud increased the soil pH. The sequential data extraction showed the heavy metals moving to the iron and manganese oxi-hydroxide fractions after the treatments. The triple superphosphate was the treatment that has promoted higher vegetal growth.

Keywords: Contamination; Immobilization; Inorganic materials

1 INTRODUÇÃO

O incremento de metais pesados em solos, por meio de fontes antropogênicas, tem se agravado devido à disposição de produtos e resíduos industriais e urbanos de forma inadequada, bem como o uso contínuo de agroquímicos naturais, industriais ou reciclados, na agricultura intensiva. Em áreas com concentrações naturalmente traço ou livres destes elementos, o acúmulo resulta na contaminação e afeta a integridade natural do solo. Conseqüentemente, problemas gerados pelos impactos da contaminação, tais como restrições ao uso do solo, comprometimento dos recursos hídricos e riscos à saúde humana, aumentam em números e extensão.

O empenho dos órgãos de monitoramento ambiental tem se intensificado, identificando, avaliando riscos e reabilitando áreas diagnosticadas como contaminadas. No Estado de São Paulo, registros de áreas contaminadas aumentaram de 255 locais identificados em 2002 para um total de 2.514 locais em 2008 segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Comparando-se estes dados com os registros de outros países, espera-se que o número de áreas contaminadas registradas no Estado de São Paulo deva crescer, com a continuidade das ações de fiscalização. Sendo assim, na sequência das atividades de gerenciamento, a remediação vem como uma prática necessária à reabilitação das áreas degradadas.

Atualmente, as práticas mais difundidas para remediação envolvem técnicas de engenharia civil, com grande movimentação de terra (*ex situ*) e altos custos, ou imobilização no local (*in situ*) por meio da adição de elevadas quantidades de calcário, o qual apresenta efeito de baixa longevidade no solo. No entanto, o uso de amenizantes adequados para a remediação *in situ*, constitui uma alternativa financeiramente viável e eficaz para as técnicas de recuperação de áreas contaminadas. Muitos materiais têm se destacado pelo seu potencial de imobilização ou estabilização de metais pesados em solo, como por exemplo zeólitas, fosfatos e lama vermelha. Cada um destes promove também diferentes efeitos nas propriedades químicas dos solos, os quais devem ser estudados caso a caso.

Para a avaliação dos materiais amenizantes destinados a remediação *in situ* são consideradas a mudança na especiação dos metais nas frações do solo, resultante da

atividade remediadora, além da estabilidade do tratamento por longo prazo. Somado a estes fatores, a eficiência da remediação de áreas contaminadas com diferentes metais também deve ser avaliada, pois aumenta o desafio da imobilização, em função de interferências tais como competição entre os elementos por sítios de troca.

Cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) são alguns metais pesados de interesse tradicional na regulamentação por agências governamentais, devido à presença destes como matéria prima, insumos ou produto em atividades industriais, e, portanto, sua possível transferência para o ambiente e cadeia alimentar. A concentração destes em águas, solos e ar é amplamente monitorada, visto que em concentrações elevadas tais metais são nocivos à saúde humana.

Neste contexto, o presente trabalho buscou avaliar o potencial de imobilização de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn por zeólitas, fosfatos e lama vermelha, em um Cambissolo háplico distrófico contaminado com resíduo industrial. Nas condições experimentais deste trabalho, foram analisados os efeitos da aplicação dos remediadores no comportamento químico dos metais, e mudanças nas propriedades químicas do solo. Posteriormente, a capacidade de promover o crescimento vegetal em cada tratamento foi avaliada para o milho (*Zea mays*) em vasos e pelo do método de Neubauer em placas de Petri utilizando arroz (*Oryza sativa*).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais pesados em solos

O intemperismo de rochas e as atividades antropogênicas constituem as duas principais fontes fornecedoras de metais pesados para o sistema solo-planta. Entretanto, o acúmulo destes em concentrações tóxicas em solos e a sua conseqüente entrada na cadeia alimentar tem se agravado, principalmente, por meio de fontes antropogênicas em comparação com a liberação lenta de fontes naturais (ROSS, 1994; KABATA-PENDIAS et al., 2001). Kabata-Pendias et al. (2001) ressaltam que a elevação acelerada das concentrações de metais em solos pode superar a sua capacidade de amortização dos, então, contaminantes, afetando negativamente os processos biológicos dos ecossistemas.

Na tentativa de monitorar os impactos gerados por teores tóxicos de metais, valores de referência de qualidade para solos tem sido estabelecidos em função das suas concentrações naturais, levando-se em consideração a variação das propriedades do solo (CETESB, 2001, 2005). Tais propriedades, sob diferentes condições, influenciam a retenção e a mobilidade das formas químicas que os metais se apresentam, assim como sua biodisponibilidade (McBRIDE, 1994).

As reações que controlam a biodisponibilidade dos metais pesados em solos abrangem, segundo Barrow (1989) e Sparks (1999), adsorção e dessorção; precipitação e dissolução; e complexação. Esses processos são influenciados principalmente pelo pH e potencial redox, os quais afetam também a especiação dos metais pesados em solução (ROSS, 1994).

Um quadro resumido das principais interações a que estão sujeitos os metais pesados focados neste estudo, e que afetam a sua mobilidade no solo, é mostrado na Tabela 1. Algumas formas de metais consideradas tóxicas podem não apresentar alta mobilidade em solos, o que enfatiza a importância dos solos como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS et al., 2001).

Tabela 1 - Mobilidade relativa de alguns metais pesados em solos*

Elemento	Base para mobilidade relativa	Mobilidade
Cd (II)	Cátion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argilas	M
	Forma carbonato insolúvel e precipitados com sulfetos	B
Cu (II)	Cátion é adsorvido fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas	B
	Forma óxidos metálicos insolúveis e sulfetos	B
	Forma complexos solúveis a pH alto	M
Ni (II)	Cátion se comporta de modo semelhante ao Cu(II)	B
Pb (II)	Semelhante ao Cu(II)	B
Zn (II)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma sulfetos insolúveis	
	A baixo pH, é adsorvido fracamente Forma complexos solúveis em pH alto	A

* Letras indicam mobilidade relativa: B = baixa; M = média; A = alta.

Fonte: Adaptado de Hayes e Traina (1998).

A concentração de metais pesados na solução do solo em áreas livres de passivos ambientais é baixa, permanecendo, em geral, abaixo dos limites de detecção dos métodos de análise (KABATA-PENDIAS et al., 2001). Nestas condições, a adsorção é favorecida, principalmente na forma não trocável, o que implica numa imobilização estável e conseqüentemente redução da biodisponibilidade (McBRIDE, 1994).

De acordo com Sparks (1999), os metais pesados são adsorvidos à fase sólida do solo em diferentes frações, formando complexos de esfera interna (adsorção específica) ou de esfera externa (adsorção não-específica), os quais irão determinar a estabilidade da ligação. O complexo é considerado de esfera externa devido à presença de uma molécula de água entre o grupo funcional de superfície e a molécula do íon aderido, sendo esta adsorção influenciada pela força iônica da fase líquida e, portanto, reversível. Nos complexos de esfera interna, não há a presença da molécula de água. Então, os íons se ligam, com certo grau de ligações covalentes, aos radicais OH^- ou a uma molécula de água com valência incompleta de íons metálicos da rede cristalina de

óxidos de ferro, manganês, alumínio, por exemplo. Este tipo de ligação é pouco afetada pela concentração iônica da solução, o que confere estabilidade à forma química do metal (SPARKS, 1999).

Porém, a elevação da concentração de metais tende a saturar os sítios de adsorção das fases sólidas (SPARKS, 1999). Neste caso, as reações de precipitação-dissolução têm participação importante no controle das formas tóxicas prontamente biodisponíveis em solução (McBRIDE, 1994). Segundo Sparks (1999), na solução supersaturada, o processo de precipitação pode ocorrer espontaneamente, através da colisão de íons constituintes (precipitação homogênea) ou por meio da presença de partículas estranhas, as quais provêm sítios de adsorção disponíveis para ligação dos íons constituintes (precipitação heterogênea). Ambos os processos são considerados para o sistema solo, resultando na formação de precipitados com elevado grau de cristalinidade, portanto, persistentes por longos períodos de tempo (SPARKS, 1999).

Adicionalmente, em solos abundantes em matéria orgânica e com pH variando de ligeiramente ácidos a ácidos, a complexação com ligantes orgânicos pode ser dominante (CETESB, 2001; KABATA-PENDIAS et al., 2001). A solubilidade destes complexos de metais depende tanto de seu ligante orgânico, quanto de sua mobilidade, a qual é determinada principalmente pelo tamanho do grupo orgânico envolvido. A ligação entre metais e substâncias orgânicas de baixo peso molecular irá aumentar consideravelmente sua mobilidade no solo. Por outro lado, a formação de complexos relativamente insolúveis de ácidos húmicos com metais pesados, especialmente em meio ácido, tem importância expressiva na retenção destes elementos (KABATA-PENDIAS et al., 2001).

Num enfoque geral sobre estas variáveis, deve-se atentar para o fato de que na maioria dos solos, a matéria orgânica não excede 2% da massa total do solo, não podendo exercer grande influência no comportamento de metais pesados (KABATA-PENDIAS et al., 2001). Entretanto, considerando o solo um sistema heterogêneo, todos seus componentes e processos devem ser estudados de forma abrangente, a fim de elucidar e prever o comportamento e riscos advindos da poluição.

2.2 Fracionamento de metais pesados em solos

O uso dos teores totais como suporte para avaliar o efeito potencial da contaminação de solos implica que todas as formas químicas apresentam impacto equivalente no ambiente, o que não deve ser inferido (TESSIER et al., 1979). Diferentes estados de oxidação conferem solubilidade e mobilidade distintas para as formas químicas dos metais (ROSS, 1994; HAYES; TRAINA, 1998). Assim, a proposta da extração seqüencial tem buscado fornecer informações detalhadas sobre a origem dos metais, a sua disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte (TESSIER et al., 1979).

Os métodos de extração seqüencial definem distintas frações do solo com as quais metais pesados podem estar associados, bem como extratores químicos específicos para agir sobre cada fração (BECKETT, 1989). Partindo de extratores brandos e aumentando gradualmente o poder de dissolução com extratores mais fortes na seqüência das frações definidas, os esquemas de extração seqüencial permitem conclusões sobre a estabilidade de ligação dos elementos e a sua potencial liberação por meio de processos, tais como leves variações nas condições químicas dos solos, decomposição de matéria orgânica ou mesmo processos de intemperismo (KENNEDY et al., 1997). A exemplo disto, estudos citam a mobilização de metais oriundos das frações oxídicas com ligeiras reduções dos valores de pH (< 5) contrastando com a estável retenção de metais nas estruturas de alguns minerais (OUGHTON et al., 1992; FAWARIS; JOHANSON, 1995).

Neste sentido, correlacionando a forma química extraída de determinada fração e a concentração do metal determinada, pode-se avaliar o potencial de mobilização e, conseqüentemente, a disponibilidade para interações do elemento com o meio. Os metais, cuja extração indicar uma maior ocorrência na fração residual (fração do solo considerada mais inerte), não estariam prontamente disponíveis às reações de oxidação-redução e solubilização, permanecendo estáveis (TESSIER et al., 1979, SPARKS, 1999). Por outro lado, os metais cuja extração indicar predominância dos teores nas frações oxidável, redutível e lixiviável representam um risco maior ou

expressivo ao ambiente, pois são sensíveis a pequenas variações de valores de pH e Eh (TESSIER et al., 1979; KENNEDY et al., 1997).

Dentre os métodos utilizados, aquele proposto pioneiramente por Tessier et al. (1979) é o mais citado. Originado para a determinação de metais pesados em sedimentos, seu sucesso levou o mesmo a ter o uso estendido para solos contaminados (ROSS, 1994; KENNEDY et al., 1997). Na marcha analítica, a sequência de reagentes propicia a extração de metais nas seguintes frações: (I) Trocável (MgCl_2 1 mol L^{-1}); (II) Ligada a carbonatos (CH_3COONa 1 mol L^{-1} , pH 5,0 ajustado com CH_3COOH 1 mol L^{-1}); (III) Ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,04 mol L^{-1} em 25% (v/v) de CH_3COOH , pH 2,0 ajustado com HNO_3 0,02 mol L^{-1}); (IV) Ligada à matéria orgânica (H_2O_2 , seguindo com $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3,2 mol L^{-1} em pH 2,0 ajustado com HNO_3); (V) Residual (digestão com HClO_4 e HF concentrados) (TESSIER et al., 1979).

Segundo Beckett (1989) e Lã et al. (2003), os reagentes da fração carbonato na sequência analítica de Tessier et al. (1979), originalmente utilizados para a solubilização de metais na forma de carbonatos presentes nos sedimentos, em solos oxidicos (intemperizados e ácidos), extraem os metais ligados eletrostaticamente aos componentes do solo e/ou fracamente adsorvidos. Além disto, a extração dos metais ligados aos oxi-hidróxidos não especifica a qual tipo de óxido estaria ligado o metal e nem o seu grau de cristalinidade (LÃ et al., 2003). Lã et al. (2003) ressaltam ainda que elevadas concentrações de metais determinados na fração residual dos método de Tessier et al. (1979) pode indicar ineficiência dos reagentes anteriores em atacar os óxidos amorfos e cristalinos presentes no solo.

As ressalvas apresentadas após a publicação do método de Tessier et al. (1979) juntamente com tentativas de aprimorar e especificar o procedimento para elementos e tipo de solo ou sedimento analisados têm motivado pesquisadores a desenvolverem novas metodologias (MILLER et al., 1986; ROSS, 1994; KENNEDY et al., 1997; AHNSTROM et al., 1999; LÃ et al., 2003). Um grande número de procedimentos de extração seqüencial tem sido gerado, muitos destes como variantes do método proposto por Tessier et al. (1979).

Após testes sobre a eficiência e aplicabilidade dos diversos métodos, pesquisadores têm apontado falhas relacionadas principalmente à baixa seletividade dos reagentes utilizados (ROBINSON, 1984; QIANG et al., 1994) e a precipitação ou re-adsorção durante os procedimentos de extração dos metais (TIPPING et al., 1985). A incompleta dissolução da fração de interesse também foi amplamente apontada (BECKETT, 1989; ROSS, 1994; LÃ et al., 2003; NACHTEGAAL et al., 2005).

Em contrapartida, embora fatores experimentais tais como a seletividade dos reagentes possam efetivamente comprometer a extração dos elementos estudados, Belzile et al. (1989) comprovaram que a re-adsorção pode não ser tão significativa para metais pesados. Assim sendo, as limitações apontadas inicialmente denotam que a extração seqüencial deve ser empregada com ponderações para associações geoquímicas específicas, mas seus dados ainda constituem uma análise de grande valor para solos contaminados (BELZILE et al., 1989; KENNEDY et al., 1997; DAVIDSON et al., 1998).

Com a preocupação de harmonizar as metodologias de análises nos estudos da Comunidade Européia desenvolveu-se um protocolo de extração sequencial constituído por quatro etapas sendo determinadas as seguintes frações: (I) Solúvel/Trocável (CH_3COOH $0,11 \text{ mol L}^{-1}$); (II) Redutível ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2,0 ajustado com HNO_3); (III) Oxidável (H_2O_2 $8,8 \text{ mol L}^{-1}$, seguindo com $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 mol L^{-1} em pH 2,0 ajustado com HNO_3); (IV) Residual (digestão com $1\text{HNO}_3:3\text{HCl}$ (v/v)) (URE et al., 1993; DAVIDSON et al., 1998). O método tem provido reprodutibilidade e resultado em boas recuperações com respeito às dissoluções. Materiais de referência, certificados para metais extraídos pelo designado como BCR, têm sido preparados para distribuição (DAVIDSON et al., 1998).

Notavelmente, as semelhanças da seqüência de frações definidas e reagentes extratores deste método e do método proposto por Tessier et al. (1979) apontam a credibilidade do método original, não somente relacionada à eficácia da sua extração, mas também como um dos métodos mais aplicados, portanto, com um extenso e sólido banco de dados sobre estudos diversos. Razão pela qual, pesquisas ainda empregam o método original até que se estabeleça uma extração seqüencial padrão que reproduza

dados confiáveis, bem como a produção de amostras certificadas para validação dos resultados.

2.3 Remediação de áreas contaminadas

A remediação de áreas contaminadas requer uma avaliação particular das propriedades dos solos e seus contaminantes (identificação, quantificação, distribuição) (ADRIANO et al., 1998). O claro conhecimento dos fatores e possíveis processos desencadeados da contaminação possibilitam a seleção da tecnologia de remediação mais adequada e favorece o sucesso da mesma. Nesta decisão, deve-se levar em conta ainda o futuro uso do solo (MULLIGAN et al., 2001; PIERZYNSKI et al., 2005; CETESB, 2008).

Devido à persistência dos metais no solo, a contaminação por estes elementos é considerada permanente resultando na degradação das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo (KABATA-PENDIAS et al., 2001). Quando impactados, os solos podem ter, por exemplo, sua atividade biológica diminuída (ADRIANO et al., 1998; ANDRADE et al., 2007). Para restaurar a integridade do solo em situações como esta será necessário também mitigar os efeitos adversos da poluição (MULLIGAN et al., 2001; PIERZYNSKI et al., 2005; ANDRADE et al., 2007).

Porém, de forma agravante, certas técnicas de remediação empregam medidas drásticas para conter ou separar e extrair contaminantes, tais como o uso de solventes (PIERZYNSKI et al., 2005; CETESB, 2008; USEPA, 2008). A exemplo disto, Adriano et al. (1998) verificaram que a estrutura e as propriedades químicas e mineralógicas do solo podem ser alteradas quando submetidas à técnica de lavagem química. Nesta técnica, água, com ou sem aditivos (ácidos, surfactantes, agentes quelantes, etc.), é empregada para solubilizar os contaminantes. O uso de aditivos reduz sensivelmente o tempo necessário para tratamento do solo (MULLIGAN et al., 2001).

A seguir, é apresentado um quadro sucinto das principais técnicas remediadoras atualmente recomendadas e mais utilizadas segundo USEPA (2008) e CETESB (2008) *in situ* e *ex situ*, e suas respectivas descrições (Tabela 2). Diversas são as tecnologias disponíveis para a remediação de solos, cada uma delas apresentando vantagens e

limitações, além da eficiência variável em função das características do meio e do contaminante. Grande parte das tecnologias para remediação é desenvolvida para solucionar problemas locais de contaminação, o que destaca a relevância de estudos caso a caso. Além da adaptação das bases tecnológicas para diferentes locais, em alguns casos mais de uma tecnologia precisa ser utilizada para uma descontaminação efetiva (GUILHERME, 2005; PIERZYNSKI et al., 2005; USEPA, 2008). Vale ressaltar ainda que, as tecnologias envolvendo obras de engenharia ou escavações e transporte do solo oneram consideravelmente o custo da remediação (MENCH et al., 1998; BOISSON et al., 1999).

À medida que o conhecimento acerca da “limpeza” de locais contaminados aumenta, novos métodos para descontaminação, mais efetivos, permanentes e financeiramente viáveis, tornam-se disponíveis. Pioneiramente, muitas destas tecnologias estão sendo usadas com sucesso nos Estados Unidos, Canadá e União Européia, em áreas experimentais, projetos piloto e mesmo em extensas áreas (OSTE et al., 2002; LOMBI et al., 2003; NACHTEGAAL et al., 2005).

Neste conjunto de experimentações, as técnicas de estabilização têm se destacado como uma opção eficaz para remediação de solos contaminados, além de resultar num custo/benefício mais acessível quando comparado aos métodos de descontaminação tradicionais (ADRIANO et al., 1998; PIERZYNSKI et al., 2005). A estabilização refere-se a um grupo de métodos de remediação, os quais previnem ou diminuem a liberação de metais em concentrações tóxicas dos solos ou resíduos contaminados, pela adição de materiais chamados amenizantes (USEPA, 2008). Quando associada ao estabelecimento de vegetação (fitoestabilização), constitui uma das técnicas mais promissoras, pois além de promover a reabilitação da área impactada, diminui os riscos ambientais, na medida em que protege o solo da erosão hídrica e eólica e reduz a lixiviação dos contaminantes (RIBEIRO FILHO, 2003; ANDRADE et al., 2007).

Tabela 2 - Tecnologias remediadoras recomendadas e mais utilizadas para solos contaminados com metais pesados *in situ* e *ex situ*, segundo USEPA (2008) e CETESB (2008)

Tecnologia	Descrição
Biorremediação	Degradação de contaminantes principalmente na forma orgânica por decomposição biológica. Os microrganismos são capazes de biodegradar poluentes tóxicos, para obtenção de energia, em substâncias como dióxido de carbono, água, sais minerais e gases (metano e sulfeto). Pode ser empregada <i>in situ</i> ou <i>ex situ</i> .
Dessorção térmica	Aquecimento do solo, com o objetivo de promover a separação de contaminantes orgânicos pela volatilização ou destruição. É realizada <i>in situ</i> por meio da injeção de vapor, aquecimento condutivo em poços térmicos ou aquecimento por eletroresistividade; ou <i>ex situ</i> , mediante escavação do solo e tratamento em instalações específicas.
Extração de vapores	Extração de vapores do solo <i>in situ</i> , por meio da aplicação de vácuo. Com a redução da pressão, um fluxo de ar é induzido na subsuperfície, volatilizando e eliminando compostos orgânicos voláteis.
Fitorremediação	Conjunto de tecnologias que usam plantas para remediar solos contaminados <i>in situ</i> ou <i>ex situ</i> . Utiliza diversas espécies de plantas para degradar, extrair, conter ou imobilizar contaminantes do solo.
Lavagem do solo	Tecnologia na qual o solo é inundado com solução extratora que move os contaminantes para área de captação e tratamento. Água, com ou sem aditivos (ácidos, surfactantes, agentes quelantes, etc.), é empregada para solubilizar os contaminantes <i>in situ</i> ou <i>ex situ</i> .
Solidificação/ Estabilização	A solidificação é uma encapsulação física do contaminante em uma matriz sólida mais utilizada para tratamento <i>ex situ</i> . Monômeros líquidos que polimerizam, betume, cinzas e cimento são injetados para encapsular o solo. A estabilização promove a indução de reações químicas para reduzir a mobilidade ou toxicidade do contaminante <i>in situ</i> . Entre os aditivos possíveis cita-se zeólitas, hidroxiapatita, calcário.
Separação magnética/ Separação física	Separa e concentra as partículas de acordo com a sua susceptibilidade magnética. Outras formas de separação utilizam propriedades físicas dos materiais, tais como, densidade, tamanho de partículas e viscosidade. Pode ser utilizada em associação com outras, a fim de otimizar a descontaminação do meio.
Tratamento químico	Envolve reações de redução/oxidação que, quimicamente, convertem contaminantes perigosos em não perigosos ou em compostos mais estáveis, menos móveis ou inertes. Os agentes oxidantes geralmente usados <i>in situ</i> ou <i>ex situ</i> para o tratamento são ozônio, peróxido de hidrogênio, hipocloritos, cloro e dióxido de cloro.
Vitrificação	Processo de solidificação/estabilização que requer energia térmica. Envolve a inserção <i>in situ</i> ou <i>ex situ</i> de eletrodos no solo, o qual precisa ser apto a conduzir uma corrente elétrica e se solidificar. Essa tecnologia resulta na fundição do solo contaminado, a temperaturas de aproximadamente 1600°C. Os metais são encapsulados dentro da estrutura vítrea de compostos silicatados modificados.

Segundo Mench et al. (1998), a aplicação de calcário como amenizante foi precursora, obtendo resultados significativos na imobilização de metais pesados através da elevação do pH do solo. Entretanto, a calagem apresenta baixa longevidade, precisando de repetidas aplicações para a manutenção do seu efeito no solo. Materiais alternativos foram então testados buscando aprimorar a tecnologia.

2.3.1 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), com estrutura caracterizada por uma rede cristalina tridimensional composta de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion (Figura 1) (LUZ, 1994).

O arranjo das estruturas forma canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação ou moléculas de água (Figura 2). A transferência de matéria entre os espaços intracristalinos é limitada pelo diâmetro dos poros (LUZ, 1994; MONTE; RESENDE, 2005).

Neste conjunto, destacam-se características importantes das zeólitas que, quando desidratadas, possuem baixa densidade e grande volume de vazios (por exemplo, a superfície interna da clinoptilolita é de $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), com canais relativamente uniformes, além de, em geral, manterem a estabilidade da sua estrutura cristalina (LOIZIDOU; TOWNSEND, 1987; DESBOROUGH, 1993; MONTE; RESENDE, 2005). Essas propriedades favorecem seu uso como peneiras moleculares, isto é, podem, seletivamente, separar moléculas de acordo com suas formas e/ou tamanhos (LUZ, 1994; MONTE; RESENDE, 2005).

Figura 1 - Unidades estruturais primárias das zeólitas: A. Tetraedro com um átomo de silício ao centro e átomos de oxigênio nos vértices. B. Tetraedro com átomo de Al substituindo o átomo de Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre os elementos. C. Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedros

Figura 2 - Arranjo das unidades estruturais primárias das zeólitas formando cavidades

Fonte: Adaptado de Luz (1994).

Dentre os ambientes geológicos em que as zeólitas podem ser encontradas, os jazimentos sedimentares vêm despertando maior interesse sob uma ótica de prospecção (REZENDE; ANGÉLICA, 1977; CPRM, 2009). As zeólitas naturais são relativamente abundantes e apresentam menor custo de produção, especialmente se aplicadas *in natura*, ou requerendo processos de beneficiamento pouco complexos. Apesar dos principais jazimentos, atualmente explorados a nível comercial, estarem localizados no exterior (Estados Unidos, Cuba, África do Sul, por exemplo), no Brasil jazimentos sedimentares da Bacia do Parnaíba, Paraná e Potiguar ricos em zeólitas são considerados promissores nos estudos de prospecção (REZENDE; ANGÉLICA, 1977; LUZ, 1994; MONTE; RESENDE, 2005; CPRM, 2009).

Uma alternativa à exploração das jazidas naturais é a síntese dos aluminossilicatos zeolíticos. A técnica apresenta a vantagem da obtenção de zeólitas com canais uniformes em tamanho e forma, e composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam. Considerando, entretanto, seu elevado custo, as

zeólitas sintéticas são reservadas atividades que exigem tais características, como nos processos de catálise de hidrocarbonetos e na indústria de detergentes (LUZ, 1994; MONTE; RESENDE, 2005).

A produção mundial de zeólitas sintéticas é estimada em 1,5 milhões t ano⁻¹, sendo deste total dois terços destinados à indústria de detergentes, onde a zeólita sintética substitui o tripolifosfato de sódio, o qual acarreta a eutrofização dos ambientes aquáticos. O terço restante é destinado principalmente aos processos de catálise. A produção brasileira aproximada é de 25 mil t ano⁻¹, sendo os responsáveis a PETROBRÁS em associação com a Akzo Chemie, e as zeólitas produzidas são empregadas no craqueamento catalítico do petróleo (LUZ, 1994; MONTE; RESENDE, 2005).

O datado potencial das zeólitas para a troca de cátions, adsorção, fixação e propriedades catalíticas propiciaram sua experimentação na agricultura, meio ambiente e estudos afins. Gworek (1992a,b) verificou redução significativa de concentrações de Cd e Pb nas raízes de plantas cultivadas em solos contaminados incubados com zeólitas sintéticas. Estudos subseqüentes comprovaram a regularidade da eficiência de estabilização de metais pesados nos solos pesquisados pelo uso de zeólitas (CHLOPECKA; ADRIANO, 1997; OSTE et al., 2002). Gheshlaghi et al. (2008) determinaram redução da biodisponibilidade de Zn e Ni para girassol, em solos remediados com zeólitas e calcário.

No tratamento de efluentes, pesquisas verificaram uma evidente redução nas concentrações de Pb por meio da adição de clinoptilolita (LOIZIDOU; TOWNSEND, 1987). Na fertilidade do solo, experimentos com zeólitas têm apresentado resultados favoráveis à nutrição mineral de plantas; por exemplo, reduzindo a perda de nutrientes, tais como potássio e nitrogênio (LUZ, 1994; MONTE; RESENDE, 2005).

2.3.2 Fosfatos

Tradicionalmente utilizados na agricultura como fertilizantes, os fosfatos também apresentam efeitos benéficos na imobilização de metais pesados. Minerais fosfatados têm potencial para adsorver e, ou, co-precipitar metais devido à formação de complexos

ternários com PO_4^{3-} diminuindo a solubilidade destes elementos em solos (McBride, 1994).

Nriagu (1973) já evidenciava a hipótese que fosfatos de Pb eram as formas mais estáveis e insolúveis do metal pesado em solos, e se formariam rapidamente na presença de quantidades suficientes de Pb e fosfato. A interação de Pb e fosfato formando piromorfitas, seria um mecanismo eficaz para a imobilização de Pb no meio ambiente (NRIAGU, 1973).

A escolha do amenizante para remediação de solos contaminados também deve considerar a necessidade de proporcionar o crescimento vegetal (GALINDO et al., 2005; ANDRADE et al., 2007). Como fornecedor de nutrientes, principalmente fósforo, os fosfatos atendem a esta questão apresentando ainda outros pontos positivos, como a estabilidade e rápido tempo de reação para formas aciduladas (superfosfatos e fosfatos amoniados). A elevada solubilidade destas fontes pode elevar demasiadamente a concentração de H_2PO_4^- na solução do solo propiciando processos de adsorção específica e/ou formação de compostos de baixa solubilidade (OLIVEIRA JUNIOR, 2007).

É bem fundamentado que fosfatos formam complexos estáveis com Pb em solos (MA et al., 1993; CHLOPECKA; ADRIANO, 1997; BOISSON et al., 1999) e favorece o processo de imobilização *in situ*. A exemplo disto, a hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) se dissolve e precipita quando em contato com Pb na forma de hidroxipiromorfita insolúvel ($\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (MA et al., 1993).

Galindo et al. (2005) verificaram significativas reduções dos teores de Pb disponível em solos remediados com superfosfatos triplo. Estes dados corroboram com os estudos de Chlopecka e Adriano (1997), os quais observaram um aumento na estabilização de metais em solos contaminados usando fosfatos como amenizantes. Mas, de acordo com Adriano et al. (1998), é ressaltado que para os estudos com remediação utilizando fosfatos, ainda há a carência de dados sobre o efeito da longevidade de estabilização.

2.3.3 Lama vermelha

A lama vermelha, resíduo da indústria de beneficiamento do alumínio, é gerada a partir do refino da bauxita para produção de alumina (Al_2O_3) através do processo Bayer. O processo Bayer consiste no aquecimento da bauxita entre temperaturas de 200 a 240°C, sob pressão de aproximadamente 30 atm, em presença de NaOH. Na sequência é realizada a remoção de aluminatos formados com a água, precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ por meio da ação de CO_2 e, finalmente, se procede a filtração de Al_2O_3 , secagem e limpeza (Figura 3) (SILVA FILHO et al., 2007).

Figura 3 - Esquema do processo Bayer para obtenção de Al_2O_3 a partir da bauxita

O resíduo insolúvel resultante da etapa de clarificação do processo Bayer é um composto concentrado de óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio de natureza zeolítica, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio (geralmente

presente em traços) (SILVA FILHO et al., 2007). Esta composição pode variar de acordo com a natureza da bauxita e a técnica adotada no processo Bayer em cada planta industrial. Dentre os minerais freqüentemente encontrados na lama vermelha, são destacados hematita, goetita, magnetita, quartzo, sodalita e gipsita (BRUNORI et al., 2005). Como principais características são citadas a elevada alcalinidade em função da utilização de NaOH no processo Bayer, predominância de partículas finas (cerca de 95 % < 325 mesh) e área superficial variando entre 13 e 22 m² g⁻¹ (SILVA FILHO et al., 2007).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de Al₂O₃ com produção de 9,2 milhões t ano⁻¹, ficando atrás apenas da Austrália, que produz 19,2 milhões t ano⁻¹. Duas empresas localizadas no Norte do Brasil são responsáveis por cerca de 75% da produção nacional (Alcoa – Aluminium Company of America e ALUNORTE - Alumina do Norte do Brasil S.A.) (MINÉRIOS E MINERALES, 2009). A literatura aponta referências de estimativas da produção de 1 a 2 t de lama vermelha para cada t de alumina produzida (BRUNORI et al., 2005; SANTORA et al., 2006).

Diante do exposto, a produção de lama vermelha ocorre em grande escala e as disposições do resíduo não-aproveitado oneram o custo de produção de alumina, além de submeter as áreas aos riscos e impactos ambientais. Empresas e segmentos da produção de alumina têm motivado pesquisadores na busca por alternativas ambientalmente seguras. A iniciativa obteve sucesso em projetos com resultados já avançados para a construção civil, indústria de cerâmica, indústria química, agricultura, dentre outras (MINÉRIOS E MINERALES, 2009).

Na remediação de solos contaminados com metais pesados, a lama vermelha apresentou resultados positivos na imobilização destes contaminantes (LOMBI et al., 2002; LOMBI et al., 2003; SANTORA et al., 2006). Com propriedades de adsorção potenciais a lama tem sido testada com sucesso para diversos contaminantes, como Cd, Cu, Ni, Pb e Zn (LOMBI et al., 2002; LOMBI et al., 2003; SANTORA et al., 2006).

Alguns produtos desenvolvidos a partir da lama vermelha para o tratamento de matrizes ambientais alcançaram expressão comercial e receberam patentes. A Virotec International desenvolveu um processo em que se obtém um adsorvente a partir da lama vermelha neutralizada com água do mar, patenteado como Basecon e o produto

obtido como Bauxsol. A Alcoa em parceria com o Departamento de Agricultura do Oeste da Austrália desenvolveram o Alkaloam, para uso agrícola (Brunori et al., 2005; SILVA FILHO et al., 2007). Os avanços dos resultados reportam a importância dos estudos de aplicações alternativas para a lama vermelha.

A completa avaliação de quaisquer métodos de remediação para solos contaminados deve ser feita com base no seu efeito sobre organismos vivos (LOMBI et al., 2002). Segundo Boisson et al. (1999), após a análise dos remediadores em relação ao seu efeito na solubilidade dos metais no solo, adicionalmente, a fitodisponibilidade dos elementos deve ser avaliada, para permitir inferências sobre a transferência destes no sistema solo-planta e eventuais efeitos na nutrição e fisiologia das plantas.

A avaliação da fitodisponibilidade envolve pesquisas com plantas indicadoras que promovem a retirada dos contaminantes dos solos e acúmulo destes na parte aérea (processo de fitoextração) (SANTOS et al., 2004; ANDRADE et al., 2007). Para alcançar esse objetivo é necessário, entre outros aspectos, testar espécies/cultivares hábeis em acumular mais que 1% de Pb na parte aérea, produzindo mais que 20 t de massa aérea ha⁻¹ ano⁻¹ (PEREIRA, 2005; ANDRADE et al., 2007).

Para áreas contaminadas inseridas no seguimento agrícola, o cultivo de plantas inseridas nas cadeias comerciais é importante para a avaliação do transporte de contaminantes das raízes para o caule, tecidos foliares e/ou frutos. O cultivo do milho como planta indicadora em solos contaminados apresentou resultados potenciais para a fitoextração, com boa produção de matéria seca (SANTOS et al., 2004; PEREIRA, 2005).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para os estudos do presente trabalho, foi amostrado um solo (classificação Cambissolo Háplico distrófico) contaminado por resíduo industrial, em área localizada próximo ao município de Piracicaba-SP (Figura 4). O solo *in situ* apresentava o resíduo disperso em toda a camada superficial, devido à aração realizada após a aplicação do resíduo. No momento da amostragem, a vegetação apresentava-se esparsa e com sintomas de toxidez (Figura 5 e 6). Contaminantes físicos tais como cabos, peças plásticas, metálicas e vítreas foram verificados em todos os pontos amostrados (Figura 7). A CETESB embargou a área imediatamente ao detectar a contaminação.

Em ações emergenciais exigidas pela CETESB, uma empresa de monitoramento privada efetuou o isolamento da área e construiu quatro poços de monitoramento de águas subterrâneas para verificar possível lixiviação de contaminantes (Figura 8). Adicionalmente, foi realizada a calagem do solo, em elevadas dosagens, buscando a imobilização dos metais. Entretanto, indícios de toxidez permanecem na vegetação. Este fato corrobora com estudos que apontam uma imobilização de curto prazo para o calcário como remediador (KABATA-PENDIAS et al., 2001; MENCH et al.; 1998), e fortalece a necessidade de pesquisa de remediadores alternativos.

Neste contexto, o solo foi amostrado na camada de 0-20 cm, em quatro pontos de amostragem abrangendo representativamente a área. Um solo de mesma classificação (Cambissolo Háplico distrófico), situado próximo ao local da amostragem e livre de contaminantes foi também amostrado para servir de parâmetro de comparação às condições de contaminação.

Figura 4 - Local de amostragem do solo contaminado com resíduo industrial

Figuras 5 e 6 - Detalhe da cobertura vegetal com sintomas de toxidez

Figura 7 - Contaminantes físicos separados no momento da amostragem

Figura 8 - Destaque de um dos poços de monitoramento de águas subterrâneas

3.1 Caracterização química, física e mineralógica

As amostras de solo foram destorroadas, secas ao ar e passadas em peneira de 2,0 mm de abertura de malha obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). A partir destas, foi realizada a caracterização química, física e mineralógica.

Foram determinados os valores de pH em água (pH H_2O), solução de KCl (pH KCl) e solução de $CaCl_2$ (pH $CaCl_2$) na proporção sólido-água ou sólido-solução de 1:2,5 (EMBRAPA, 1997). A partir dos valores de pH medidos em solução de KCl e em água, foram calculados os valores de ΔpH (MEKARU et al., 1972) (Tabela 3).

A matéria orgânica foi determinada pela oxidação com dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e posterior titulação com sulfato ferroso amoniacal, sendo o teor expresso na forma de carbono orgânico (CO) (CANTARELLA et al., 2001) (Tabela 3).

Os teores de fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) foram obtidos mediante extração com resina trocadora de íons e determinados por colorimetria (P), fotometria de emissão de chama (K), e espectrofotometria de absorção atômica para Ca e Mg (van RAIJ; QUAGGIO, 2001). Os teores de alumínio (Al) foram obtidos por extração com solução de KCl, seguindo a determinação titulométrica com solução de NaOH (CANTARELLA et al., 2001). A acidez potencial (H + Al) foi determinada pelo método do acetato de cálcio e titulometria com solução de NaOH, utilizando fenolftaleína como indicador (CAMARGO et al., 1986) (Tabela 4). Os teores de sódio (Na) foram extraídos pelo método de Mehlich 1 e determinados por fotometria de emissão de chama (EMBRAPA, 1997). A determinação dos teores de sulfato (S) e nitrogênio (N) foi realizada utilizando-se analisador elementar da marca Thermo (Tabela 3).

A partir dos teores de K, Ca, Mg e Na, foi calculada a soma de bases (SB). A CTC potencial ou CTC a pH 7,0 (T) foi calculada somando-se a SB e H + Al. As saturações por Al (m%) foram calculadas dividindo-se os teores de Al pelo somatório da SB e teores de Al; as saturações por bases (V%) foram calculadas dividindo-se, a SB pelo valor da CTC potencial (Tabela 4).

Tabela 3 - Caracterização química dos solos

Amostra	pH				M.O.	P	Na	K	Ca	Mg	Al	S	N
	H ₂ O	KCl	ΔpH	CaCl ₂	g dm ³	mg dm ³	mmol _c kg ⁻¹				%		
Solo Contaminado	8,2	7,3	-0,9	7,7	27	49	5,50	3,8	310	45	0	0,11	0,13
Solo NÃO Contaminado	6,1	5,2	-0,9	5,5	26	89	0,90	6,0	90	34	0	0,02	0,13

Tabela 4 - Caracterização química dos solos

Amostra	H+Al	SB	T	V	m
	mmol _c kg ⁻¹			%	
Solo Contaminado	3	364,3	367,3	99	0
Solo NÃO Contaminado	23	130,9	153,9	85	0

Os ataques sulfúrico e alcalino foram realizados segundo método proposto pela EMBRAPA (1997). Os teores de ferro (Fe) e Al no extrato sulfúrico foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica; a determinação das concentrações de silício (Si) nos extratos alcalinos foi efetuada pelo método colorimétrico. A partir dos resultados analíticos, foram calculados os índices de intemperismo k_i e k_r , dados por:

$$k_i = 1,70 \times \frac{\text{SiO}_2 (\%)}{\text{Al}_2\text{O}_3 (\%)} \quad (1)$$

$$k_r = 1,70 \times \frac{\text{SiO}_2 (\%)}{\text{Al}_2\text{O}_3 (\%) + [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) \times 0,64]} \quad (2)$$

onde SiO₂, Al₂O₃ FeO₃ correspondem, respectivamente, aos teores de Si, Al e Fe (g kg⁻¹) expressos na forma de óxidos (Tabela 5).

Tabela 5 - Teores de óxidos e índices de intemperismo (ki e kr) dos solos

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	ki	kr
	g kg ⁻¹						
Solo Contaminado	65,0	48,7	189,5	3,0	1,5	2,27	0,65
Solo NÃO Contaminado	109,0	60,2	62,2	3,2	0,3	3,08	1,85

A caracterização granulométrica do solo foi realizada pelo método do densímetro, segundo Camargo et al. (1986), determinando as frações areia, silte e argila (Tabela 6).

Tabela 6 - Caracterização granulométrica dos solos

Amostra	Areia	Silte	Argila	Classe Textural
	g kg ⁻¹			
Solo Contaminado	550	230	220	Média-arenosa
Solo NÃO Contaminado	370	320	310	Média-argilosa

A caracterização mineralógica da fração argila (< 2 µm) do solo contaminado e lama vermelha foi realizada por difratometria de raios – X (DRX) (Tabela 7). Segundo metodologia proposta por Jackson (1969), as amostras foram preparadas e analisadas sob as seguintes condições: saturação com K, saturação com K e aquecimento a 350 e 550 °C, saturação com K e tratamento com HCl, saturação com Mg, saturação com Mg e tratamento com etileno glicol, saturação com Mg e tratamento com glicerol. Imagens em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram obtidas em microscópio eletrônico acoplado ao sistema de espectrometria de energia dispersiva de raios-x (Energy Dispersive System – EDS), utilizando uma voltagem de aceleração a 30 kV.

Tabela 7 - Caracterização mineralógica da fração argila do solo contaminado e lama vermelha

Amostra	Fração Argila
Solo Contaminado	Gb, Gt, Hm, Qz
Lama vermelha	Gb, Gt, Hm, Qz

Gb: Gibbsita; Gt: Goethita; Hm: Hematita; Qz: Quartzo

3.2 Teores disponíveis e totais de metais pesados

Para a execução das análises envolvendo metais pesados, todo o material utilizado foi previamente descontaminado com solução de HNO₃ 10%. Os teores disponíveis de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn foram obtidos por meio da extração com solução de DTPA em pH 7,3, seguida da determinação por Espectrofotometria de Absorção Atômica (Atomic Absorption Spectrometry - AAS) (ABREU et al., 2001).

A extração dos teores totais de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn nas amostras do solo contaminado foi efetuada por digestão nítrica segundo o método 3050B da Environmental Protection Agency (USEPA) (USEPA, 2007). As determinações foram realizadas utilizando-se AAS.

Para a validação dos dados, o material de referência do programa North American Proficiency Testing (NAPT) – Orangeburg 2002/103 (NAPT, 2009) foi analisado em conjunto às amostras do solo em estudo.

3.3 Efeito dos remediadores sobre o solo e plantas

Os efeitos da adição de quantidades crescentes dos materiais inorgânicos foram avaliados após a incubação com o solo contaminado. Os remediadores testados incluem: lama vermelha, superfosfato triplo e zeólitas.

A lama vermelha, resíduo da indústria de beneficiamento do alumínio da empresa ALUNORTE, Barcarena – PA, é um material composto basicamente por óxidos de ferro. Para melhor detalhamento da composição da lama vermelha utilizada foram realizadas as seguintes análises: pH H₂O; pH KCl; pH CaCl₂; matéria orgânica;

Al; H + Al; K; Ca; Mg; P; S; N; Na; ataques sulfúrico e alcalino; de acordo com a metodologia descrita no item 3.1 para as amostras de solo (Tabelas 8, 9 e 10).

Tabela 8 - Caracterização química da lama vermelha

Amostra	pH				M.O.	P	Na	K	Ca	Mg	Al	S	N
	H ₂ O	KCl	ΔpH	CaCl ₂	g dm ³	mg dm ³	mmol _c kg ⁻¹				— % —		
Lama vermelha	11,3	11,0	-0,3	10,8	1	1	45,0	0,9	37	1	0	0,08	0,00

Tabela 9 - Caracterização química da lama vermelha

Amostra	H+Al	SB	T	V	m
	mmol _c kg ⁻¹			% —	
Lama vermelha	2	83,9	85,9	98	0

Tabela 10 - Teores de óxidos da amostra de lama vermelha

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
	g kg ⁻¹				
Lama vermelha	160,0	230,5	287,7	6,2	0,1

O superfosfato triplo é um produto comercial tradicionalmente utilizado como fertilizante na agricultura. A fonte utilizada neste experimento apresentava-se na forma granulada, com porcentagem de fósforo aproximada de 41 a 44% na forma de óxido (P₂O₅). A caracterização química do superfosfato triplo é apresentada na tabela 11.

Tabela 11 - Teores de fósforo total, solúvel em água, em solução de citrato neutro de amônio (CNA + água), em ácido cítrico a 2% e solubilidade relativa do superfosfato triplo

Fonte	Teor de fósforo (P ₂ O ₅)				Solubilidade relativa ¹
	Total	Água	CNA + água	Ac. cítrico	
Superfosfato triplo	43,1	39,7	40,2	41,8	92

¹ Relação entre o teor de P solúvel em água e o teor total: $[(P_{2O_{5\text{água}}}/P_{2O_{5\text{Total}}}) * 100]$

A zeólita pura, importada de Cuba pela empresa Celta Brasil, é denominada comercialmente como Zeocel. Em sua composição, há a predominância de clinoptilolita ((Na,K,Ca_{0,5},Sr_{0,5},Ba_{0,5},Mg_{0,5})₆ [Al₆Si₃₀O₇₂] . 20H₂O). Proveniente de jazimentos associados às rochas sedimentares e/ou vulcano-sedimentares, essas zeólitas vêm despertando maior interesse para a prospecção, especialmente pela obtenção de concentrados zeolíticos puros (REZENDE; ANGÉLICA, 1997).

As amostras de solo utilizadas na incubação com os materiais inorgânicos foram passadas em peneira de malha 5,0 mm e homogeneizadas a fim de se obter condições uniformes em cada vaso. A incubação do solo foi realizada em vasos de polietileno com capacidade para 3,0 dm³ de solo. As doses de lama vermelha (0; 10; 20; 40; 80 g kg⁻¹), superfosfato triplo (0; 5; 10; 20; 50 g kg⁻¹) e zeólitas (0; 2,5; 10; 25; 50 g kg⁻¹) foram definidas com base em estudos revisados (GWOREK 1992a,b; MA et al., 1993; CHLOPECKA, ADRIANO, 1997; BOISSON et al., 1999; OSTE et al., 2002; RIBEIRO FILHO, 2003; LOMBI et al., 2002; LOMBI et al., 2003; SANTORA et al., 2006).

O experimento foi constituído de um fatorial 3 x 5 (3 tratamentos e 5 doses), com 4 repetições, totalizando 60 vasos, dispostos em delineamento inteiramente casualizado.

O solo permaneceu incubado por um período de 60 dias, com a umidade mantida em 60% da capacidade de campo. A capacidade de campo do solo foi determinada pelo método do torrão separado pela frente de molhamento, conforme metodologia proposta por Costa (1983). Durante o período de incubação, o conteúdo de cada vaso foi homogeneizado por duas vezes para facilitar a aeração e evitar umedecimento desuniforme (RIBEIRO FILHO, 2003).

Após o período de incubação, foi realizada, novamente, a análise química dos solos utilizados nos tratamentos a fim de avaliar possíveis alterações nos atributos dos mesmos. Seguindo a metodologia análoga à descrita no item 3.1 deste trabalho foram determinados nesta etapa: pH CaCl_2 ; matéria orgânica; Al; H + Al; K; Ca; Mg; P; S; N; e DTPA em pH 7,3. De posse dos resultados foram calculados os valores de SB; V%; T e m%.

Em seqüência, a avaliação da capacidade dos amenizantes em possibilitar o crescimento vegetal foi realizada em dois experimentos. No primeiro experimento, o método de Neubauer (MELLO et al., 1983) foi empregado para o arroz (*Oryza sativa*), cultivar IAC - 25. Assim, foram misturados 20 g de solo proveniente de cada vaso de incubação com 40 g de areia lavada, em placas de Petri. Sobre a mistura, foram espalhadas 20 g de areia e plantadas 25 sementes de arroz, e estas foram cobertas com outra camada de 10 g de areia. As sementes foram tratadas com o fungicida Vitavax Thiram para evitar o desenvolvimento de fungos que comprometessem a germinação das sementes e desenvolvimento das plântulas. As plântulas foram colhidas 23 dias após a germinação e o material coletado foi submetido à digestão nitroperclórica. A determinação dos teores de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn foi realizada por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry / ICP-AES).

No segundo experimento, plantas de milho (*Zea mays*), híbrido simples 2B710 - Dow Agro Sciences, foram cultivadas nos vasos incubados com os materiais remediadores. Os vasos receberam uma adubação de plantio de N por meio da aplicação de sulfato de amônio. Foram conduzidas quatro plantas por vaso, após desbaste das mudas. A colheita da parte aérea foi realizada aos 45 dias após o plantio. O material colhido foi submetido à digestão nitroperclórica e a determinação dos teores de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn foi realizada por ICP-AES.

3.4 Extração seqüencial de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn

Para avaliar a distribuição dos metais pesados nas frações do solo e seu comportamento após a incubação, amostras do solo contaminado e das melhores

doses de cada tratamento, indicadas pelo teste de médias sobre o teor disponível (DTPA em pH 7,3), foram submetidas a análises de extração seqüencial segundo método proposto por Tessier et al. (1979). Os procedimentos definidos no método estão descritos na tabela 12.

A fração residual foi obtida mediante digestão nítrica (USEPA, 2007) de subamostras de solo (0,250 g), provenientes da última fração descrita no processo de extração seqüencial. A determinação dos teores de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn foi realizada por ICP-AES.

Tabela 12 - Procedimentos de extração seqüencial empregados segundo o método proposto por Tessier et al. (1979)

Fração	Extratores + Reagentes acompanhantes	pH	T (°C)	T (h)	Solo: Extrator
Trocável	MgCl ₂ 1 mol L ⁻¹	7	ambiente	1	1:8
Carbonatos	CH ₃ COOH 1 mol L ⁻¹ + CH ₃ COONa 1 mol L ⁻¹	5	ambiente	5	1:8
Óxidos Fe Mn	NH ₂ OH.HCl 0,04 mol L ⁻¹ + CH ₃ COOH 25% (v/v) + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹	2	~ 96	6	1:20
Matéria Orgânica	H ₂ O ₂ 30 % (m/v) + HNO ₃ 20 % (m/v) + CH ₃ COONH ₄ 3,2 mol L ⁻¹	2	~ 85	5	1:16

3.5 Análises estatísticas

Os resultados foram analisados pelo programa estatístico SAS. A comparação das médias dos tratamentos foi realizada pelo teste de Duncan, a 5% de significância. As equações de regressão de cada tratamento para Cd, Pb, Cu, Ni e Zn foram ajustadas pelo programa Sigmaplot 8.0, considerando-se a significância (F%) e o coeficiente de determinação (R²).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn no solo contaminado

Os resultados obtidos para teores totais, determinados segundo o método USEPA - 3050B (USEPA, 2007), apontam concentrações acentuadamente elevadas de metais pesados no solo contaminado (Tabela 13). Observando a legislação vigente no Estado de São Paulo (CETESB, 2005), a concentração de todos os elementos em estudo está acima dos valores definidos para Referência de qualidade, Prevenção e Intervenção para áreas agrícolas, cenário onde o solo amostrado para este trabalho se insere.

Tabela 13 - Valores orientadores de Referência de qualidade, Prevenção e Intervenção para áreas agrícolas (CETESB, 2005), teores totais de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn no solo contaminado e recuperação do material de referência Orangeburg 2002/103 (NAPT Soil Program)

Metais Pesados	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção áreas agrícolas	Teores totais	Recuperação do material de referência
	mg kg ⁻¹				%
Cd	<0,5	1,3	3	4,9	86
Pb	17	72	180	617	90
Cu	35	60	200	1317	93
Ni	13	30	70	155	109
Zn	60	300	450	4253	94

Após esta análise, na sequência dos procedimentos dos programas de fiscalização e monitoramento atuais, seria exigido imediatamente o início de práticas remediadoras na área. Porém, esta decisão deve ser tomada com cautela. A exemplo, no caso do Zn, a menos que os teores estivessem prontamente disponíveis à absorção das plantas e este fator pudesse provocar condições de toxidez, por se tratar de área agrícola, este elemento poderia não ser um problema, por constituir um micronutriente essencial ao crescimento das plantas (HAVLIN et al., 2005).

A detecção física de partes grosseiras até pequenas partículas sólidas do resíduo apontam que os metais se encontram em diferentes formas e a liberação dos mesmos pode ser bastante lenta. As peças encontradas e separadas do solo durante a amostragem (Figura 7) indicam a necessidade da associação de práticas remediadoras, caso a decisão seja a remediação *in situ* da área. Mesmo que as reações e a liberação de metais pesados ocorram lentamente, os vários cabos, fios e peças verificadas constituem fontes pontuais de contaminação (Figuras 9, 10 e 11).

Para as condições de experimentação adotadas neste trabalho, as análises de MEV indicaram um agravante de fontes pontuais. A varredura eletrônica detectou microscópicas partes do resíduo contendo até mesmo metais, além daqueles focados neste estudo. Estas verificações esclareceram também os problemas de reprodutibilidade das repetições analíticas, o que exigiu a execução de várias análises por vezes e sempre na presença do material de referência.

Estas observações ressaltam a importância de uma análise mais detalhada das formas dos elementos presentes nas frações do solo (TESSIER et al., 1979; MILLER et al., 1986; ROSS, 1994; KENNEDY et al., 1997; AHNSTROM et al., 1999; LÃ et al., 2003). O conhecimento da distribuição de metais pesados em solos pode tornar ainda mais eficaz a decisão acerca das técnicas remediadoras a serem empregadas.

Figura 9 - Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando partículas do resíduo e o espectro de EDS com picos de metais pesados detectados na partícula em destaque

Figura 10 - Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando partículas do resíduo separadas do solo e o espectro de EDS com picos de metais pesados detectados na partícula em destaque

Figura 11 - Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando partículas de solo desencadeando reações sobre partículas do resíduo

A biodisponibilidade dos metais pesados, avaliada pelo DTPA a pH 7,3 (Tabela 14), já aponta observações diferentes daquelas referentes aos teores totais (Tabela 13). O método proposto por Lindsay e Norvell (1978), é extensamente difundido, sendo o seu princípio de extração baseado em agentes quelantes que combinam com as formas iônicas dos metais livres em solução formando complexos solúveis. Em consequência, outros íons desorvem da superfície do solo para a fase sólida reabastecendo a solução. Este mecanismo simula a absorção dos elementos pelas plantas, uma vez que estas liberam substâncias que formam quelatos solúveis os quais estão, portanto, prontos para serem absorvidos.

Assim sendo, avaliando apenas os teores prontamente disponíveis, as concentrações de Pb e Ni foram determinadas abaixo dos respectivos valores de referência de qualidade. A presença de Cd e Cu deveria ser monitorada, e a intervenção seria exigida apenas para Zn.

Tabela 14 - Valores orientadores de Referência de qualidade, Prevenção e Intervenção para áreas agrícolas (CETESB, 2005), teores biodisponíveis de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn obtidos por meio da extração com solução de DTPA em pH 7,3 e recuperação do material de referência Orangeburg 2002/103 (NAPT Soil Program)

Metais Pesados	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção áreas agrícolas	Teores biodisponíveis	Recuperação do material de referência
	mg kg ⁻¹				%
Cd	<0,5	1,3	3	0,87	89
Pb	17	72	180	9,51	94
Cu	35	60	200	65,86	92
Ni	13	30	70	2,45	99
Zn	60	300	450	596	91

Segundo Boisson et al. (1999), as extrações simples para avaliar a disponibilidade, como DTPA a pH 7,3, Mehlich-1, BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹, por si permitem a inferência acerca da solubilidade dos elementos no solo. Então, possíveis efeitos advindos da aplicação de remediadores poderiam ser prevenidos. A exemplo disto, a adição de um amenizante com potencial acidificante favoreceria o acúmulo dos metais em solução, podendo acarretar a lixiviação de contaminantes para águas subterrâneas.

Mas, a partir destas análises, o aprofundamento dos estudos deve seguir com a avaliação das interações entre os contaminantes, remediadores e o solo, além da fitotoxicidade, para as possíveis transferências solo-plantas (Boisson et al.; 1999).

4.2 Efeito dos remediadores sobre o solo contaminado

De acordo com os resultados das análises químicas realizadas antes e após a incubação do solo contaminado com os materiais inorgânicos (Tabela 15), apenas o tratamento em que foram aplicadas as zeólitas não apresentou variação significativa de pH (Figura 12). É importante ressaltar que antes da incubação, o solo contaminado já apresentava pH elevado (pH em CaCl_2 7,7) em função da tentativa de imobilização dos metais pesados *in situ* com calagem em altas dosagens. Esta condição pode ter anulado o efeito de leves variações de pH em função do tamponamento do solo.

Figura 12 - Variação dos valores de pH do solo contaminado em função da adição dos remediadores

Como esperado, a adição de lama vermelha aumentou ainda mais o pH do solo. Alguns trabalhos já descreveram sobre a presença de NaOH na lama, proveniente da etapa de clarificação da alumina (BRUNORI et al., 2005; SILVA FILHO et al., 2007), visto que a sua recuperação no processo de separação dos materiais e conseqüente produção de lama não ocorre em sua totalidade. Em função dos elevados teores de Na determinados na lama vermelha (Tabela 8) e o seu incremento a cada dosagem, pode-se inferir que o aumento do pH neste trabalho, provavelmente se deve à presença de NaOH no material utilizado.

Segundo Mench et al. (2000), ao se considerar a troca de íons e precipitação ou co-precipitação de metais pesados com Al, Fe e Mn como principal fator positivo para a utilização da lama vermelha em atividades remediadoras, a elevação do pH do solo apenas somatiza condições favoráveis a imobilização dos elementos. Assim, para tornar este descarte da mineração de bauxita num eficaz insumo remediador, projetos de pesquisas já se empenham em minimizar ou mesmo anular as concentrações de NaOH do mesmo (SILVA FILHO et al., 2007). Estas pesquisas constituem uma importante perspectiva para a consolidação de futuras aplicações da lama vermelha produzida pela ALUNORTE.

No sentido oposto, a aplicação de superfosfato triplo provocou redução do pH do solo. Isto se deve, provavelmente, às reações de caráter ácido que este fertilizante promove no solo, em associação às altas dosagens aplicadas. A dissolução de fosfato monocálcico no solo, segundo Tisdale et al. (1993) e Havlin et al. (2005), resulta na formação de H_3PO_4 numa solução de pH $\sim 1,5$ próximo à superfície do grânulo. Outros íons em contato com a solução ácida podem ser dissolvidos, elevando a concentração de cátions envolvendo a superfície do grânulo. Em condições normais, o pH da solução aumenta à medida que o H_3PO_4 sofre neutralização. Entretanto, devido às elevadas quantidades necessárias para o uso do superfosfato triplo como remediador, a reação ácida e a conseqüente liberação de cátions pode ter sido intensificada e a neutralização de H_3PO_4 foi desfavorecida.

A magnitude das dosagens empregadas pode ser verificada pelo incremento acentuado das concentrações de P no solo. Mas, a acidificação decorrente dessas não foi amenizada pelo alto pH do solo, na situação inicial da instalação deste projeto.

Ribeiro Filho (2003), testando superfosfato triplo para remediação de solo contaminado com Zn, Cd, Cu e Pb, observou resultados semelhantes, para o comportamento do pH em elevadas doses do insumo agrícola. O mesmo trabalho citou ainda a liberação de cátions, incluindo os cátions contaminantes, conseqüente da redução do pH.

Tabela 15 - Análises químicas realizadas nas amostras de solo após a incubação com Superfosfato triplo, Lama vermelha e Zeólitas

Tratamento	pH	M.O.	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	T	S	N	V	m
	CaCl ₂	g dm ³	mg dm ³	mmol _c kg ⁻¹					%					
Controle	7,7	27	49	3,8	310	45	0	3	358,8	361,8	0,11	0,13	99	0
Superfosfato 5 g kg ⁻¹	7,2	35	558	3,5	370	68	0	11	441,5	452,5	0,12	0,14	98	0
Superfosfato 10 g kg ⁻¹	7,0	30	1098	5,0	350	73	0	13	428,0	441,0	0,13	0,12	97	0
Superfosfato 20 g kg ⁻¹	6,6	33	1890	5,5	300	75	0	16	380,5	396,5	0,10	0,13	96	0
Superfosfato 50 g kg ⁻¹	5,8	30	4320	6,8	360	100	0	38	466,8	542,8	0,15	0,14	86	0
Controle	7,7	27	49	3,8	310	45	0	3	358,8	361,8	0,11	0,13	99	0
Lama 10 g kg ⁻¹	7,6	32	50	4,1	350	80	0	9	434,1	443,1	0,16	0,13	98	0
Lama 20 g kg ⁻¹	7,9	36	37	4,3	350	65	0	8	419,3	427,3	0,12	0,13	98	0
Lama 40 g kg ⁻¹	8,0	31	39	3,8	360	59	0	7	422,8	429,8	0,11	0,12	98	0
Lama 80 g kg ⁻¹	8,4	36	33	3,5	300	46	0	7	349,5	356,5	0,11	0,11	98	0
Controle	7,7	27	49	3,8	310	45	0	3	358,8	361,8	0,11	0,13	99	0
Zeólitas 2,5 g kg ⁻¹	7,5	32	55	3,5	310	57	0	11	370,5	381,5	0,11	0,12	97	0
Zeólitas 10 g kg ⁻¹	7,6	32	49	4,7	320	70	0	10	394,7	404,7	0,11	0,13	98	0
Zeólitas 25 g kg ⁻¹	7,6	39	51	3,5	410	71	0	10	484,5	494,5	0,15	0,14	98	0
Zeólitas 50 g kg ⁻¹	7,7	34	50	3,9	370	62	0	9	435,9	444,9	0,11	0,13	98	0

4.3 Efeito dos remediadores sobre o comportamento químico de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn no solo contaminado

A solubilidade dos metais após o período de incubação, avaliada pela extração com solução DTPA em pH 7,3, indica redução dos teores de Cd para todos os remediadores testados (Figura 13). Os menores teores disponíveis deste elemento ($0,73$; $0,64$ e $0,67 \text{ mg kg}^{-1}$) foram determinados nas doses 20 , 40 e 10 g kg^{-1} para o superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas, respectivamente. Contudo, apenas lama vermelha e zeólitas diferiram significativamente do controle. É importante observar o comportamento quadrático em todos os tratamentos, sugerindo que as melhores doses, dentre aquelas testadas, não seriam necessariamente aquelas mais altas. Para as zeólitas, a dose mais elevada (50 g kg^{-1}) atingiu o teor máximo disponível para Cd ($0,94 \text{ mg kg}^{-1}$).

Para os valores de Pb (Figura 14), apenas o superfosfato triplo proporcionou redução na disponibilidade. Apesar de favorecer a solubilidade de Pb nas dosagens mais baixas, a incubação com a dose 50 g kg^{-1} deste remediador apresentou uma redução de $9,51 \text{ mg kg}^{-1}$ no controle para $7,51 \text{ mg kg}^{-1}$ (diminuição de 21%). Lama vermelha e zeólitas apresentaram aumento na disponibilidade de Pb, atingindo o máximo de $12,18 \text{ mg kg}^{-1}$ para a lama vermelha e $10,72 \text{ mg kg}^{-1}$ para zeólitas. Para a lama, o aumento do pH pode ter favorecido a solubilização de Pb. Já as zeólitas tendem a apresentar um comportamento quadrático passando por um ponto mínimo de redução de $8,02 \text{ mg kg}^{-1}$ na dose de 10 g kg^{-1} , o que poderia indicar a melhor dose do remediador para Pb.

Todos os remediadores testados neste trabalho apresentaram redução dos teores para o metal pesado Cu (Figura 14), porém apenas o superfosfato triplo diferiu significativamente do controle. Para este remediador, a dispersão dos dados apresenta regressão linear, com o aumento das doses diminuindo a disponibilidade do metal. Na sua maior dose, a concentração decaiu de $65,86 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu (determinada no controle) para $48,52 \text{ mg kg}^{-1}$ após a incubação (redução de 26%). A lama vermelha e zeólitas atingiram reduções de 9% e 11%, respectivamente.

O metal pesado Ni, foi o elemento que apresentou mais acentuadamente os efeitos dos materiais testados (Figura 15). Porém, todos os efeitos verificados seguem um comportamento quadrático, com diminuição dos teores nas primeiras dosagens seguida por uma tendência de aumento nas doses mais altas. O superfosfato triplo e zeólitas mostram reduções máximas de 18 e 38%, na dose 10 g kg⁻¹ em ambos os tratamentos. No entanto, na dose 50 g kg⁻¹, o superfosfato atinge o valor de 2,98 mg kg⁻¹, superior ao teor determinado no controle (2,45 mg kg⁻¹ de Ni). A lama vermelha promoveu reduções significativas sobre os teores de Ni, alcançando a máxima retenção de 50% das formas disponíveis. A diminuição determinada atingiu o valor de 1,22 mg kg⁻¹ de Ni na dose de 40 g kg⁻¹ deste remediador.

De maneira semelhante ao elemento Ni, os resultados de Zn também foram significativamente promissores quanto ao efeito dos tratamentos (Figura 15). No superfosfato triplo houve uma redução dos teores de Zn de 596 mg kg⁻¹ do controle para 496 mg kg⁻¹ na dose 50 g kg⁻¹. Para lama vermelha e zeólitas, apesar da regressão quadrática dos dados, estes remediadores apresentam reduções máximas na solubilidade de Zn de 556 e 548 mg kg⁻¹, para as dosagens 40 e 10, respectivamente.

Figura 13 - Teores de Cd extraídos por DTPA em pH 7,3, após a incubação do solo contaminado com superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas

**significativo a 1%; *significativo a 5%; NS

Figura 14 - Teores de Pb e Cu extraídos por DTPA em pH 7,3, após a incubação do solo contaminado com superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas

**significativo a 1%; *significativo a 5%; NS

Figura 15 - Teores de Ni e Zn extraídos por DTPA em pH 7,3, após a incubação do solo contaminado com superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas

**significativo a 1%; *significativo a 5%; NS

É notável, para todos os remediadores testados nas condições deste trabalho, que as reduções das formas disponíveis dos metais pesados foram baixas, quando comparados estes resultados com aqueles obtidos em outros estudos, desenvolvidos com os mesmos remediadores, mas em diferentes solos e fontes poluidoras também distintas (CHLOPECKA; ADRIANO, 1997; BOISSON et al., 1999; RIBEIRO FILHO, 2003; CORREIA et al., 2007). Isto pode ser atribuído, à natureza complexa do contaminante, resíduo industrial, o qual possivelmente envolve outros agravantes além dos pesquisados neste estudo. Em solos multicontaminados, as reações são afetadas pela concentração dos elementos, competição entre os mesmos, condições do meio, principalmente, dentre outros fatores (BARROW, 1989; ROSS, 1994; SPARKS, 1999; KABATA-PENDIAS et al., 2001).

Também se destaca a predominância do comportamento quadrático sobre o efeito dos materiais testados na disponibilidade de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn. Esta situação corrobora com os dados obtidos em outros estudos. Ribeiro Filho (2003) avaliou a disponibilidade de metais pesados em solo contaminado e remediado com diferentes materiais inorgânicos, dentre eles superfosfato e lama vermelha, através da extração com DTPA. De maneira geral, foi verificada a dispersão quadrática dos teores de metais ao longo das doses dos remediadores. A elevação seguida de redução dos teores de metais não representaria precisamente um aumento na disponibilidade, mas a modificação da forma como o elemento foi adsorvido ou precipitado na fase sólida, onde as doses mais concentradas dos remediadores conferem maior estabilidade. Já a redução seguida por elevação dos teores de metais pode ser decorrente das concentrações excessivas de metais no solo, o que poderia exceder a capacidade imobilizadora dos materiais. No caso do superfosfato triplo, a acidificação do meio pode ter intensificado a liberação dos metais para a solução.

Apesar da diminuição do pH, assim como neste trabalho, Ribeiro filho (2003) verificou que a maior dosagem de superfosfato triplo (50 g kg^{-1}) foi a mais eficiente para a maioria dos metais. Embora estas constatações sugiram que a remediação com superfosfatos é eficiente em elevadas dosagens, há a necessidade de se aprofundar os estudos sobre este material, detalhando as suas particularidades, visto a onerosidade de pesadas dosagens para a prática remediadora. Kede et al. (2008) atentam para o

fato da eficiência da reação estar relacionada também ao tipo da fonte e da aplicação dos fosfatos, tipo de solo, concentração do metal e do tempo após aplicação dos fosfatos.

O potencial remediador da lama vermelha e zeólitas já é bem fundamentado por pesquisas de base, como estudos de adsorção (RIBEIRO FILHO, 2003; CORREIA, 2007) e pesquisas aplicadas, como experimentos de incubação em vasos (OSTE et al., 2002; LOMBI et al., 2002; LOMBI et al., 2003; GHESHLAGHI et al., 2008). Porém, a maioria destes estudos envolve solos contaminados por elementos específicos. A diversidade de metais presentes no solo em estudo, provavelmente, influenciou a capacidade de imobilização dos remediadores, ocasionando as baixas retenções determinadas para Pb e Cu.

Os resultados da extração seqüencial (Figuras 16 e 17) permitem avaliar o comportamento dos metais analisados antes e após a incubação com os remediadores, nas respectivas melhores doses (SFT 50: superfosfato triplo 50 g kg⁻¹; LV 40: lama vermelha 40 g kg⁻¹; Z 10: zeólitas 10 g kg⁻¹), indicadas pelo teste de médias realizado sobre os teores biodisponíveis (DTPA em pH 7,3). Em casos pontuais, essas doses não foram os melhores tratamentos para determinado metal. Entretanto, no solo, a remediação atuará sobre todos os metais e as doses selecionadas foram as que abrangem maior potencial remediador. As frações determinadas segundo o método proposto por Tessier et. al. (1979) correspondem a: Trocável; Ligada a carbonatos; Ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês; Ligada à matéria orgânica; e Residual. A soma dos resultados do fracionamento apresentou recuperação acima de 80% do valor total de cada elemento.

Figura 16 - Extração seqüencial de Cd, Pb e Cu realizada em amostras de solo contaminado antes e após a incubação com os remediadores

SC: solo contaminado; SFT 50: superfosfato triplo 50 g kg⁻¹; LV 40: lama vermelha 40 g kg⁻¹; Z 10: zeólitas 10 g kg⁻¹

F1: Trocável; F2: Ligada a carbonatos; F3: Ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês; F4: Ligada à matéria orgânica; F5: Residual

Figura 17 - Extração seqüencial de Ni e Zn realizada em amostras de solo contaminado antes e após a incubação com os remediadores

SC: solo contaminado; SFT 50: superfosfato triplo 50 g kg⁻¹; LV 40: lama vermelha 40 g kg⁻¹; Z 10: zeólitas 10 g kg⁻¹

F1: Trocável; F2: Ligada a carbonatos; F3: Ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês; F4: Ligada à matéria orgânica; F5: Residual

Analizando o metal Cd, no solo contaminado, este foi o elemento que apresentou seu teor total mais distintamente distribuído entre as frações determinadas (Figura 16). E de forma positiva, todos os materiais testados reduziram os teores ligados às frações mais solúveis do solo. Comparando-se a distribuição do metal observada antes e após a incubação do solo contaminado com os tratamentos, o SFT 50 e Z 10 parecem ter favorecido o deslocamento de Cd para a fração oxi-hidróxidos de ferro e manganês, em detrimento das concentrações presentes nas frações trocável e ligada a carbonatos, principalmente. Para o tratamento LV 40, também se verifica o favorecimento do transporte de Cd para a fração oxi-hidróxidos de ferro e manganês do solo. No entanto, isto ocorre em detrimento das concentrações nas frações trocável, matéria orgânica e residual do solo. Segundo Hayes e Traina (1998), o Cd é adsorvido principalmente à óxidos metálicos e forma precipitados com carbonatos, o que corrobora com os dados obtidos.

A distribuição do Pb no solo contaminado antes da incubação, apontavam quantidades elevadas do elemento concentradas na fração orgânica (Figura 16). Nos três tratamentos observa-se o incremento dos teores de Pb na fração oxi-hidróxidos de ferro e manganês, comportamento destacadamente acentuado nos tratamentos LV 40 e Z 10 (53 e 62%, respectivamente).

O Cu no solo contaminado, de forma semelhante ao Pb, apresenta teores concentrados na fração orgânica (Figura 16). Nos três tratamentos, a pequena porcentagem ligada a fração carbonatos parece reduzir ao mínimo, mas o deslocamento mais importante de Cu para a fração oxi-hidróxidos de ferro e manganês (de 35 a 40% nos três tratamentos) provem da fração orgânica.

O fracionamento de Ni também aponta uma maior porcentagem de seu teor total concentrada na fração orgânica do solo (58%) (Figura 17). O tratamento SFT 50 parece favorecer o deslocamento de Ni para os teores trocáveis. Tal solubilização pode ter resultado da acidificação do meio provocada pela adição do superfosfato triplo (HAYES; TRAINA, 1998). Porém, este comportamento não é significativo. Este mesmo tratamento favorece o incremento das concentrações de Ni na fração oxi-hidróxidos de ferro e manganês, atingindo um total de 37%, em detrimento dos teores determinados

na fração orgânica do solo. LV 40 e Z 10, semelhantemente, favorecem o incremento da fração oxi-hidróxidos, alcançando o máximo de 44 e 54% em relação ao teor total.

O quadro observado para Pb, Cu e Ni conferem com informações citadas na literatura (HAYES; TRAINA, 1998; KABATA-PENDIAS et al., 2001). Estes metais apresentam comportamento semelhante no solo, sendo adsorvido fortemente por óxidos metálicos, os quais são insolúveis e, portanto, de baixa mobilidade.

Apesar de constituir um nutriente essencial às plantas, o Zn apresenta aproximadamente 50% do seu teor total (4033 mg kg^{-1}) distribuído nas frações mais reativas do solo (Figura 17). Tendo em vista o teor total consideravelmente elevado, a redução dos teores mais prontamente disponíveis constitui um importante fator para mitigar efeitos de toxidez para as plantas. Para o tratamento SFT 50, a redução do pH também propicia uma ligeira solubilização dos teores de Zn (HAYES; TRAINA, 1998). Entretanto, a principal alteração apresentada por este metal pesado consiste no deslocamento de Zn para a fração oxi-hidróxidos, nos três tratamentos partindo, principalmente, das frações carbonatos e matéria orgânica do solo contaminado.

Avaliando conjuntamente os resultados para a extração seqüencial, os efeitos dos tratamentos SFT 50, LV 40 e Z 10 favoreceram o incremento das concentrações para a fração oxi-hidróxidos de ferro e manganês. Este comportamento implica numa reação positiva para a imobilização do Cd, Pb, Cu, Ni e Zn, uma vez que esta fração é considerada mais estável (TESSIER et al., 1979; ROSS, 1994; LÃ et al., 2003). Tal incremento tem ainda sua importância destacada, pois ocorre em detrimento das frações mais reativas do solo (trocável e ligada a carbonatos).

Destaca-se ainda que, os valores determinados para a fração residual não sofreram alterações significativas entre os tratamentos, para cada metal analisado. Isto confere credibilidade às extrações seqüenciais, pois esta constitui a fração mais estável do solo. Devido às reações ocorrerem em nível de estrutura cristalina (TESSIER et al., 1979; BELZILE et al., 1989), tal modificação seria improvável de acontecer nas condições deste trabalho.

4.4 Fitodisponibilidade de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn

De maneira geral, para o crescimento vegetal das plântulas de arroz não foi verificado aumento da produção de matéria seca ao longo dos tratamentos. Já para o ensaio com o milho, o crescimento vegetal foi beneficiado, principalmente nas primeiras doses dos tratamentos. Sintomas de toxidez foram verificados, sendo predominantemente diagnosticada a clorose internerval. No conjunto do ensaio de Neubauer e no tratamento lama vermelha (doses 40 e 80 g kg⁻¹) do ensaio com plantas de milho, a fitotoxidez foi mais aparente, verificando-se clorose seguida de necrose nas pontas e bordas das folhas. Este sintoma evoluiu até a necrose total da folha, que em alguns casos, se agravou até a morte da planta (Figura 18).

Figura 18 – A) Visão geral do ensaio de Neubauer com plântulas de arroz aos 23 dias; B) Aspectos do crescimento do milho aos 45 dias, após a incubação com superfosfato triplo (SFT), lama vermelha (LV) e zeólitas (Z); os números indicam as doses em g kg⁻¹ do respectivo material

NC: Solo não contaminado; C: Solo contaminado sem tratamento remediador

O crescimento vegetal, no experimento de Neubauer, apontou um declínio na produção de matéria seca, para as últimas doses, nos três tratamentos (Figura 19). O ensaio de Neubauer baseia-se no princípio da exportação dos elementos por um grande volume de plantas sobre um reduzido volume de solo. Na literatura, trabalhos sobre disponibilidade citam o esgotamento do solo pela absorção promovida pelas plantas (MELO et al., 1983; VALE; ALCARDE, 1999). Nas condições deste trabalho, a elevada contaminação do solo pode ter influenciado negativamente a produção de matéria seca.

Figura 19 - Produção de matéria seca da parte aérea de plântulas de arroz cultivado em solo contaminado, sob efeito de superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas como remediadores

**significativo a 1%; *significativo a 5%; NS

Sobre o ensaio com as plantas de milho em vasos, o superfosfato triplo se destacou aumentando significativamente para a produção de matéria seca da parte aérea (Figura 20). A produção para este tratamento chegou ao máximo de 6,89 g na dose 20 g kg⁻¹. A redução do pH do solo com o incremento das doses do superfosfato pode ter influenciado o decréscimo da produção de matéria seca na sua maior dose (50 g kg⁻¹). Comparativamente, as plantas de milho que foram cultivadas paralelamente à

este ensaio, em solo livre de contaminação e devidamente adubado, apresentaram uma produção de matéria seca da parte aérea de 9,01 g (média de três repetições).

A lama vermelha beneficiou, nas suas primeiras doses, o crescimento vegetal do milho (Figura 20). Porém, a produção de matéria seca sofre um declínio na dose 40 g kg⁻¹, chegando a reduzir drasticamente em sua maior dose (80 g kg⁻¹), para a qual foi determinada a produção mínima dentre todos os tratamentos (0,19 g). Isto provavelmente aponta os efeitos da elevação do pH com o incremento das dosagens de lama vermelha. Este resultado torna relevante a necessidade da manipulação da lama vermelha, na tentativa de amenizar os resíduos de NaOH, antes do seu emprego como remediador.

As zeólitas também favoreceram o crescimento das plantas de milho, inicialmente; porém este efeito tende a se estabilizar na sequência das doses (Figura 20). O valor máximo atingido para a produção de matéria seca na parte aérea foi 1,87 g na dose 50 g kg⁻¹.

Figura 20 - Produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho cultivado em solo contaminado, sob efeito de superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas como remediadores

**significativo a 1%; *significativo a 5%; NS

As tabelas 16 e 17 apresentam os teores de metais pesados determinados na parte aérea de plântulas de arroz e plantas de milho, no solo contaminado e sob o efeito dos tratamentos. Cd e Pb, para o ensaio de Neubauer, e Cd, Pb e Ni para o ensaio em vasos, não foram determinados. Os teores destes elementos provavelmente se encontram abaixo do limite de detecção do método, ou perdas na análise comprometeram a determinação.

No ensaio de Neubauer (Tabela 16), o superfosfato triplo parece ter acentuado a disponibilidade de Cu com o aumento das doses utilizadas. O teor máximo absorvido (41 mg kg^{-1} para Cu) foi determinado na dose 50 g kg^{-1} . A lama vermelha e zeólitas praticamente não apresentaram efeito sobre a absorção de Cu determinada na parte aérea das plântulas de arroz.

Sobre os teores de Ni na parte aérea do arroz, também verificou-se aumento da disponibilidade através das dosagens para o superfosfato triplo (Tabela 16). O valor máximo determinado atingiu $15,1 \text{ mg kg}^{-1}$ na dose 50 g kg^{-1} . A lama vermelha favoreceu, significativamente, a redução da disponibilidade de Ni, atingindo o valor mínimo extraído pelas plântulas de $2,70 \text{ mg kg}^{-1}$, na sua maior dose (80 g kg^{-1}), redução de 43%. As zeólitas elevaram a disponibilidade de Ni na primeira dose utilizada ($5,35 \text{ mg kg}^{-1}$ na dose $2,5 \text{ g kg}^{-1}$). Em seguida, verificou-se redução dos teores até o mínimo de $3,33 \text{ mg kg}^{-1}$ na dosagem 25 g kg^{-1} . Porém, esta redução não diferiu significativamente do controle.

Os teores de Zn, para o tratamento superfosfato triplo, sofreram uma elevação da disponibilidade nas primeiras doses, seguido por redução a partir da dose 20 g kg^{-1} (Tabela 16). O valor mínimo determinado na dose 50 g kg^{-1} foi de 193 mg kg^{-1} . Mas esta redução tem pouco significado, pois não difere do controle. A lama vermelha favoreceu significativamente a redução da disponibilidade de Zn, atingindo o valor mínimo extraído pelas plântulas de 98 mg kg^{-1} na parte aérea, na sua maior dose (80 g kg^{-1}); 57% de redução. Para zeólitas, verificou-se um aumento da disponibilidade de Zn na primeira dose utilizada (240 mg kg^{-1} na dose $2,5 \text{ g kg}^{-1}$), seguido por redução até o teor mínimo de 171 mg kg^{-1} de Zn, na dose 50 g kg^{-1} . Porém estes resultados não diferiram do controle.

Tabela 16 - Teores de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn na parte aérea de plântulas de arroz cultivado em solo contaminado, sob efeito de diferentes remediadores (valores representam média de 3 repetições)

Tratamento	Cd	Pb	Cu		Ni		Zn	
	mg kg ⁻¹							
Controle	-	-	25	cd	4,70	cdef	228	bcd
Superfosfato 5 g kg ⁻¹	-	-	29	bcd	5,85	c	337	a
Superfosfato 10 g kg ⁻¹	-	-	26	cd	5,45	cd	258	b
Superfosfato 20 g kg ⁻¹	-	-	37	ab	9,55	b	195	cd
Superfosfato 50 g kg ⁻¹	-	-	41	a	15,1	a	193	cd
Controle	-	-	25	cd	4,70	cdef	228	bcd
Lama 10 g kg ⁻¹	-	-	27	cd	5,05	cde	209	bcd
Lama 20 g kg ⁻¹	-	-	25	d	2,90	ef	126	ef
Lama 40 g kg ⁻¹	-	-	36	ab	2,90	ef	123	ef
Lama 80 g kg ⁻¹	-	-	26	cd	2,70	f	98	f
Controle	-	-	25	cd	4,70	cdef	228	bcd
Zeólitas 2,5 g kg ⁻¹	-	-	27	cd	5,35	cd	240	bc
Zeólitas 10 g kg ⁻¹	-	-	22	d	3,35	def	175	de
Zeólitas 25 g kg ⁻¹	-	-	33	abc	3,33	def	174	de
Zeólitas 50 g kg ⁻¹	-	-	24	d	3,60	def	171	de

- valores não determinados

No ensaio com plantas de milho em vasos (Tabela 17), o superfosfato triplo mostrou tendência à redução dos teores de Cu determinados na parte aérea, até a dose 20 mg kg⁻¹. Nesta dose, foi verificado o teor mínimo de 7,19 mg kg⁻¹ de Cu. A lama vermelha apresentou o melhor efeito sobre a fitodisponibilidade, reduzindo em 40% os teores de Cu determinados na parte aérea do milho. O valor mínimo de 6,35 mg kg⁻¹ foi determinado na dose 80 g kg⁻¹. Já para o remediador zeólitas, os resultados apresentaram grande variação, resultando em pouco significado para as análises.

Tabela 17 - Teores de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn na parte aérea de plantas de milho cultivado em solo contaminado, sob efeito de diferentes remediadores (valores representam média de 3 repetições)

Tratamento	Cd	Pb	Cu		Ni	Zn	
	mg kg ⁻¹						
Controle	-	-	10,56	abc	-	115	bcd
Superfosfato 5 g kg ⁻¹	-	-	9,42	bcd	-	161	a
Superfosfato 10 g kg ⁻¹	-	-	8,61	bcd	-	157	b
Superfosfato 20 g kg ⁻¹	-	-	7,19	cd	-	160	cd
Superfosfato 50 g kg ⁻¹	-	-	11,02	ab	-	179	cd
Controle	-	-	10,56	abc	-	115	bcd
Lama 10 g kg ⁻¹	-	-	7,95	bcd	-	216	bcd
Lama 20 g kg ⁻¹	-	-	6,71	d	-	239	ef
Lama 40 g kg ⁻¹	-	-	6,40	d	-	223	ef
Lama 80 g kg ⁻¹	-	-	6,35	d	-	141	f
Controle	-	-	10,56	abc	-	115	bcd
Zeólitas 2,5 g kg ⁻¹	-	-	13,24	a	-	243	bc
Zeólitas 10 g kg ⁻¹	-	-	8,74	bcd	-	236	de
Zeólitas 25 g kg ⁻¹	-	-	7,65	bcd	-	215	de
Zeólitas 50 g kg ⁻¹	-	-	9,05	bcd	-	170	de

- valores não determinados

Para o Zn, o superfosfato triplo parece ter favorecido a elevação dos teores na parte aérea de milho (Tabela 17). O valor máximo determinado na dose 50 g kg⁻¹ foi de 179 mg kg⁻¹. Porém, não difere do controle. A lama vermelha apresentou um comportamento dos resultados com tendência de elevação dos teores até a dose 20 g kg⁻¹, seguido por redução, atingindo o teor mínimo de 141 mg kg⁻¹ na dose 80 g kg⁻¹. Semelhantemente, as zeólitas elevaram os teores de Zn nas primeiras doses seguindo uma tendência de redução, até um mínimo de 170 mg por kg⁻¹ na dose 50 g kg⁻¹. Entretanto, apenas para a lama vermelha, o valor mínimo diferiu significativamente do controle.

Num quadro geral, a tendência a elevação da disponibilidade dos teores de metais pesados, na parte aérea das plantas, na maior dose de superfosfato triplo, pode estar relacionado, novamente, à acidificação do solo. No entanto, este insumo utilizado como remediador para os metais pesados em estudo foi notoriamente eficaz para o favorecimento do crescimento vegetal, com boa produção de matéria seca e reduziu os teores solúveis de Pb, Cu e Zn no solo contaminado, de acordo com resultados da extração com DTPA em pH 7,3. Outros trabalhos envolvendo o superfosfato triplo para imobilização de metais em solo contaminado (HETTIARACHCHI et al., 2001; HETTIARACHCHI; PIERZYNSKI, 2002; RIBEIRO FILHO, 2003), enfatizam seu potencial remediador, principalmente para Pb.

O potencial remediador da lama vermelha também deve ser considerado, apesar de comprometer o crescimento vegetal nas maiores doses. Materiais à base de ferro têm apresentado resultados satisfatórios quando avaliados como amenizantes da toxidez de metais pesados, inclusive originando materiais registrados, como o Fe-richTM, um rejeito à base de óxidos de ferro (CHLOPECKA; ADRIANO, 1997). Este material, na dose 50 g kg⁻¹, foi bastante eficiente na redução da disponibilidade de Cd e Pb, em função da predominância de ferrihidrita em sua composição. Devido à sua baixa cristalinidade, a ferrihidrita constitui um mineral de óxido de ferro consideravelmente reativo (CHLOPECKA; ADRIANO, 1997).

Zeólitas não apresentaram bons resultados para a fitodisponibilidade. Contudo, em estudos de adsorção (CORREIA et al., 2007) ou mesmo ensaios de incubação (CHLOPECKA; ADRIANO, 1997; OSTE et al., 2002), este material tem destacado seu valor como remediador. Além disto, estudos de fertilidade avaliando zeólitas observaram o fornecimento de nutrientes em longo prazo (LUZ, 1994; MONTE; RESENDE, 2005), para as plantas, condição importante para as técnicas de imobilização/estabilização. A longevidade associada à boa fertilidade do solo, assegura o princípio de estabilidade na retenção dos contaminantes da atividade remediadora, além de favorecer a cobertura vegetal do solo.

5 CONCLUSÕES

Superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas, nas condições deste trabalho, apresentaram potencial imobilizador para Cd, Pb, Cu, Ni e/ou Zn, com variações sobre as doses e os elementos.

O superfosfato triplo reduziu, principalmente, a disponibilidade de Pb, Cu e Zn.

Zeólitas e lama vermelha apresentaram maior redução sobre os teores disponíveis de Cd e Ni.

O tratamento superfosfato triplo apresentou redução do pH, enquanto que a lama vermelha elevou o pH do solo.

A extração seqüencial apontou o deslocamento dos metais para a fração oxihidróxidos de ferro e manganês em todos os tratamentos.

No experimento de Neubauer, não houve aumento da produção de matéria seca da parte aérea ao longo das doses dos tratamentos.

No ensaio com plantas de milho o superfosfato triplo favoreceu significativamente a produção de matéria seca da parte aérea.

Sugere-se a sequência dos estudos sobre a lama vermelha para redução da alcalinidade e potencialização da capacidade de imobilização de metais, afim de consolidar o mesmo como um produto remediador.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. In: van RAIJ, B.; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. p. 240-250.
- ADRIANO, D.C.; CHLOPECKA, A.; KAPLAN, D.I. Role of soil chemistry in soil remediation and ecosystem conservation. In: HUANG, P.M. (Ed.) **Soil chemistry and ecosystem health**. Soil Science Society of America, Madison n. esp. 52, p. 361–386, 1998.
- AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and Assessment of a Sequential Extraction Procedure for the Fractionation of Soil Cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, p. 1650-1658, 1999.
- ANDRADE, J.C.M.; TAVARES, S.R.; MAHLER, C.F. **Fitorremediação: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2007. 176p.
- BARROW, N.J. The reaction of plants nutrients and pollutants with soil. **Australian Journal Soil Reserch**, Melbourne, v. 27, p. 475-492, 1989.
- BECKETT, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. **Advances in Soil Science**, San Diego, v. 9, p. 143-176, 1989.
- BELZILE, N.; LECOMTE, P.; TESSIER, A. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 23, p. 1015-1020, aug., 1989.
- BOISSON, J.; RUTTENS, A.; MENCH, M.; VANGRONSVELD, J. Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. **Environmental Pollution**, Barking, v. 104, p. 225–233, 1999.
- BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 117, n.1, p. 55-63, jan., 2005.
- CAMARGO, O.A. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1986. 94p. (Boletim técnico, 106).

CANTARELLA, H.; PROCHNOW, L.I. Determinação de sulfato em solos. In: van RAIJ, B.; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. p. 225-230.

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; van RAIJ, B. Determinação da matéria orgânica. In: van RAIJ, B.; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. p. 173-180.

CANTARELLA, H.; van RAIJ, B.; COSCIONE, A.R.; ANDRADE, J.C. de. Determinação De alumínio, cálcio e magnésio trocáveis em extrato de cloreto de potássio. In: van RAIJ, B.; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. p. 213-224.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 247 p.

CETESB. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de Nov de 2005. Anexo único. 2005.

CETESB. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: jan. 2008.

CHLOPECKA, A.; ADRIANO, D.C. Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. **Science of the Total Environmental**, Amsterdam, v. 207, p. 195-206, Nov. 1997.

CORREIA, T.A.; ALMEIDA, J.A.; CAMPOS, M.L.; SOUZA, M.C. Potencial de utilização de zeólitas naturais na adsorção de cobre. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 31, 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. 1 CD-ROM.

COSTA, M. A. **Biodegradação de ¹⁴C-ametrina em Areia Quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosférico**. 1983. 107 p. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1983.

CPRM. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/>>. Acesso em: mar. 2009.

DAVIDSON, C.M.; DUNCAN, A.L.; LITTLEJOHN, D.; URE, A.M.; GARDEN, L.M. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 363, n. 1, p. 45-55, may, 1998.

DESBOROUGH, G.A. **Ion-exchange of clinopitilolite-rich rocks in Argo drain water at Idaho Springs, Colorado, and related experimental aspects**. Denver: U.S. GEOLOGICAL SURVEY. 1993. 23p. Open-file report 93-321.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA SOLOS, 1997. 212 p.

FAWARIS, B.H.; JOHANSON, K.J. Fractionation of caesium (^{137}Cs) in coniferous forest soil in central Sweden. **Science of the Total Environmental**, Amsterdam, v.170, n. 3, p. 221-228, sept., 1995.

GALINDO, I.C.L.; BEZERRA, S.A.; NASCIMENTO, C.W.A.; ACCIOLY, A.M.A. Fertilizantes fosfatados e orgânicos e seus efeitos na imobilização de chumbo em solo contaminado. **Caatinga**, Mossoró, v.18, n.1, p.58-65, jan./mar., 2005.

GHESHLAGHI, Z.T.; McLAREN, R.G.; ADAMS, J.A. Effect of treated zeolite, iron waste, and liming on phytoavailability of Zn, Cu, and Ni in long-term biosolids-amended soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 46, n. 6, p. 509-516, 2008.

GUILHERME, L.R.G. **Análise de risco: Fundamentos e conceitos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife. Palestra... Viçosa: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2005. 1 CD-Rom.

GWOREK, B. Inactivation of cadmium in contaminated soils using synthetic zeolites. **Environmental Pollution**, Barking, v. 75, p. 269-271, 1992a.

GWOREK, B. Lead inactivation in soil by zeolites. **Plant and Soil**, Netherlands, v. 143, p. 71-74, 1992b.

HAVLIN, J.L.; BEATON, J.D.; TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. **Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management**. 7th ed. Pearson: Prentice Hall, 2005, 515p.

HAYES, K.F.; TRAINA, S.J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P.M. (Ed.) **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science Society of America, n. esp. 52, p. 45-84, 1998.

HETTIARACHCHI, G.M.; PIERZYNSKI, G.M.; RANSON, M.D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n.4, p.1214-1221, 2001.

HETTIARACHCHI, G.M.; PIERZYNSKI, G.M. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p.564-572, 2002.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**: advanced course. Madison: Wisconsin University, 1969. 895 p.

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

KEDE, M.L.F.; MOREIRA, J.C.; MAVROPOULOS, E.; ROSSI, A.M.; BERTOLINO, L.C.; PEREZ, D.V.; ROCHA, N.C.C. Estudo do comportamento do chumbo em latossolos brasileiros tratados com fosfatos: contribuições para a remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 579-584, 2008.

KENNEDY, V.H.; SANCHEZ, A.L.; OUGHTON, D.H.; ROWLAND, A.P. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. **Analyst**, London, v. 122, n. 8, p. 89R-100R, aug., 1997.

LÃ, R.O.; BARRA, C.M.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; VELLOSO, A.C.X. Avaliação dos métodos de extração seqüencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 323-330, 2003.

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

LOIZIDOU, M.; TOWNSEND, R.P. Ion-exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part 2. Lead-sodium and lead-ammonium equilibria. **Zeolites: The International Journal of Molecular Sieves**, Guildford, v. 7, p. 153-159, mar., 1987.

LOMBI, E.; HAMON, R.E.; McGRATH, S.P.; MCLAUGHLIN, M.J. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 37, p. 979-984, 2003.

LOMBI, E.; ZHAO, F.J.; ZHANG, G.; SUN, B.; FITZ, W.; ZHANG, H.; McGRATH, S.P. In situ fixation of metals in soil using bauxite residue: chemical assessment. **Environmental Pollution**, Barking, v. 118, n. 3, p.435-443, 2002.

LUZ, A.B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. 1994. 34p. (Série Tecnologia Mineral, 68).

MA, Q.Y.; TRAINA, S.J.; LOGAN, T.J. In situ lead immobilization by apatite. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 27, p. 1803-1810, 1993.

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

MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 36, n. 2, p. 296-300, 1972.

MELLO, F.A.F. de; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; ARZZOLLA, S.; SILVEIRA, R.I.; COBRA NETTO, A.; KIEHL, J.C. **Fertilidade do solo**. São Paulo: Nobel, 1983. 400 p.

MENCH, M.; VANGRONSVELD, J.; LEPP, N.W.; EDWARDS, R. Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S.D. (Ed). **Metal contaminated soils: in situ inactivation and phytoremediation**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p.151-182.

MENCH, M.J.; MANCEAU, A.; VANGRONSVELD, J.; CLIJSTERS, H.; MOCQUOT, B. Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge-born zinc. **Agronomie**, Paris, v. 20, n. 4, p. 383-397, may/june, 2000.

MILLER, W.P.; MARTENS, D.C.; ZELAZNY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, p. 598- 601, 1986.

MINÉRIOS E MINERALES. Disponível em: < <http://www.minerios.com.br/>>. Acesso em: jun. 2009.

MONTE, M.B.M.; RESENDE, N.G.A.M. Zeólitas naturais. In: LUZ, A.B.; LINS, F.F. (Ed). **Rochas e Minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: Editora CETEM. 2005. p. 699-720.

MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N.; GIBBS, B.F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 60, p.193–207, 2001.

NACHTEGAAL, M.; MARCUS, M.A.; SONKE, J.E.; VANGRONSVELD, J.; LIVI, K.J.T.; van der LELIE, D.; SPARKS, D.L. Effects on in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 69, p.4649-4664, 2005.

NAPT. Disponível em: <http://www.naptprogram.org/soilsale/>. Acesso em: ago. 2009.

NRIAGU, J.O. Lead orthophosphates - II. Stability of chlopyromophite at 25 °C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 37, p. 367-377, 1973.

OLIVEIRA JUNIOR, A. **Eficiência agrônômica de fosfatos de rocha, utilizados isoladamente ou associados ao superfosfato triplo, para a cultura da soja**. 2007. 123 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

OSTE, L.A.; LEXMOND, T.M.; van RIEMSDIJK, W.H. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. **Environmental Quality**, Washington, v. 31, p. 813–821, 2002.

UGHTON, D.H.; SALBU, B.; RIISE, G.; LIEN, H.; OSTBY, G.; NOREN, A. Radionuclide mobility and bioavailability in Norwegian and Soviet soils. **Analyst**, London, v. 117, p. 481-486, mar., 1992.

PEREIRA, B.F.F. **Potencial fitorremediador das culturas de feijão-de-porco, girassol e milho cultivadas em Latossolo vermelho contaminado com chumbo**. 2005. 68 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 2005.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. **Soils and environmental quality**. 3rd.ed. Boca Raton: CRC Press, 2005. 569 p.

QIANG, T.; XIAO-QUAN, S.; ZHE-MING, N. Evaluation of a sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides and organic matter in soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 151, p. 159-165, jul., 1994.

van RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons. In: van RAIJ, B.; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. p. 225-230.

REZENDE, N.G.A.M.; ANGÉLICA, R.S. Geologia das zeólitas sedimentares no Brasil. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C.E.S. (Ed) **Principais Depósitos Minerais do Brasil**. Brasília: DNPM/CPRM, 1997. p.193-212.

RIBEIRO FILHO, M.R. **Materiais inorgânicos como agentes amenizantes da toxidez de metais pesados no solo**. 2003. 102 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição Mineral de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

ROBINSON, G.D. Sequential chemical extractions and metal partitioning in hydrous Mn-Fe-oxide coatings: Reagent choice and substrate composition affect results. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 47, p. 97-112, 1984.

ROSS, S.M. **Toxic metals in soil-plant systems**. New York: Wiley. 1994. p.469.

SANTORA, L.; CASTALDI, P.; MELIS, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, p. 324-329, 2006.

SANTOS, J.B.; PROCÓPIO, S.O.; SILVA, A.A.; PIRES, F.R.; RIBEIRO JÚNIOR, J.I.; SANTOS, E.A.; FERREIRA, L.R. Fitorremediação do herbicida trifloxysulfuron sodium. **Planta Daninha**, Viçosa, v.22, n.2, p.323-330, 2004.

SILVA FILHO, E.B.; ALVES, M.C.M.; DA MOTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, Recife, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

SPARKS, D. L. **Soil physical chemistry**. 2 Ed. Boca Raton: CRC Press, 1999. 409p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, n. 7, p. 844-851, june, 1979.

TIPPING, E.; HETHERINGTON, N.B.; HILTON, J.; THOMPSON, D.W.; BOWLES, E.; HAMILTON-TAYLOR, J. Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 57, n. 9, p. 1944-1946, aug., 1985.

TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D.; HAVLIN, J.L. **Soil fertility and fertilizers**. 5th ed. New York: Macmillan Publishing, 1993.

URE, A.M.; QUEVAUVILLER, P.H.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, New York, v. 51, n. 1, p. 135-151, june, 1993.

USEPA. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>. Acesso em: ago. 2007.

USEPA. Disponível em: <http://www.epareachit.org>. Acesso em: jan. 2008.

VALE, F.; ALCARDE, J.C.. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 441-451, 1999.

ANEXOS

Tabela 18 - Teores de Cd obtidos por meio da extração com solução de DTPA em pH 7,3, após a incubação do solo contaminado com os amenizantes (análises realizadas com três repetições)

Tratamento	Cd	
	mg kg ⁻¹	
Controle	0,87	ab
Superfosfato 5 g kg ⁻¹	0,85	abc
Superfosfato 10 g kg ⁻¹	0,77	bcde
Superfosfato 20 g kg ⁻¹	0,73	bcde
Superfosfato 50 g kg ⁻¹	0,84	abcd
Controle	0,87	ab
Lama 10 g kg ⁻¹	0,70	de
Lama 20 g kg ⁻¹	0,69	e
Lama 40 g kg ⁻¹	0,64	e
Lama 80 g kg ⁻¹	0,73	bcde
Controle	0,87	ab
Zeólitas 2,5 g kg ⁻¹	0,71	cde
Zeólitas 10 g kg ⁻¹	0,67	e
Zeólitas 25 g kg ⁻¹	0,84	abcd
Zeólitas 50 g kg ⁻¹	0,94	a

¹QMR: 0,00381538; Z_{max}: 3,455; DMS: 0,1509.

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5 %

¹ QMR: Quadrado Médio do Resíduo; Z_{max}: valor tabelado para o teste de Duncan; DMS: Diferença Mínima Significativa.

Tabela 19 - Teores de Pb obtidos por meio da extração com solução de DTPA em pH 7,3, após a incubação do solo contaminado com os amenizantes (análises realizadas com três repetições)

Tratamento	Pb	
	mg kg ⁻¹	
Controle	9,51	abc
Superfosfato 5 g kg ⁻¹	10,55	ab
Superfosfato 10 g kg ⁻¹	10,84	ab
Superfosfato 20 g kg ⁻¹	9,52	abc
Superfosfato 50 g kg ⁻¹	7,51	c
Controle	9,51	abc
Lama 10 g kg ⁻¹	12,18	a
Lama 20 g kg ⁻¹	10,48	ab
Lama 40 g kg ⁻¹	10,54	ab
Lama 80 g kg ⁻¹	10,76	ab
Controle	9,51	abc
Zeólitas 2,5 g kg ⁻¹	9,02	bc
Zeólitas 10 g kg ⁻¹	8,02	bc
Zeólitas 25 g kg ⁻¹	10,72	ab
Zeólitas 50 g kg ⁻¹	10,01	abc

QMR: 1,4417692; $z_{\max}$: 3,455; DMS: 2,9335.

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5 %

Tabela 20 - Teores de Cu obtidos por meio da extração com solução de DTPA em pH 7,3, após a incubação do solo contaminado com os amenizantes (análises realizadas com três repetições)

Tratamento	Cu	
	mg kg ⁻¹	
Controle	65,86	ab
Superfosfato 5 g kg ⁻¹	61,75	abc
Superfosfato 10 g kg ⁻¹	59,42	bc
Superfosfato 20 g kg ⁻¹	55,90	c
Superfosfato 50 g kg ⁻¹	48,52	d
Controle	65,86	ab
Lama 10 g kg ⁻¹	63,81	ab
Lama 20 g kg ⁻¹	61,93	abc
Lama 40 g kg ⁻¹	59,88	bc
Lama 80 g kg ⁻¹	69,09	a
Controle	65,86	ab
Zeólitas 2,5 g kg ⁻¹	60,00	bc
Zeólitas 10 g kg ⁻¹	58,83	bc
Zeólitas 25 g kg ⁻¹	63,17	abc
Zeólitas 50 g kg ⁻¹	66,37	ab

QMR: 10,312992; z_{max}: 3,455; DMS: 7,8456.

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5 %

Tabela 21 - Teores de Ni obtidos por meio da extração com solução de DTPA em pH 7,3, após a incubação do solo contaminado com os amenizantes (análises realizadas com três repetições)

Tratamento	Ni
	mg kg ⁻¹
Controle	2,45 bc
Superfosfato 5 g kg ⁻¹	2,16 de
Superfosfato 10 g kg ⁻¹	2,00 e
Superfosfato 20 g kg ⁻¹	2,70 b
Superfosfato 50 g kg ⁻¹	2,98 a
Controle	2,45 bc
Lama 10 g kg ⁻¹	1,37 gh
Lama 20 g kg ⁻¹	1,40 fgh
Lama 40 g kg ⁻¹	1,22 h
Lama 80 g kg ⁻¹	1,95 e
Controle	2,45 bc
Zeólitas 2,5 g kg ⁻¹	1,67 f
Zeólitas 10 g kg ⁻¹	1,51 fg
Zeólitas 25 g kg ⁻¹	2,06 e
Zeólitas 50 g kg ⁻¹	2,34 cd

QMR: 0,0142153; $z_{\max}$: 3,455; DMS: 0,2913.

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5 %

Tabela 22 - Teores de Zn obtidos por meio da extração com solução de DTPA em pH 7,3, após a incubação do solo contaminado com os amenizantes (análises realizadas com três repetições)

Tratamento	Zn
	mg kg ⁻¹
Controle	596 bcd
Superfosfato 5 g kg ⁻¹	600 abcd
Superfosfato 10 g kg ⁻¹	588 cd
Superfosfato 20 g kg ⁻¹	552 ef
Superfosfato 50 g kg ⁻¹	496 g
Controle	596 bcd
Lama 10 g kg ⁻¹	616 abc
Lama 20 g kg ⁻¹	580 de
Lama 40 g kg ⁻¹	556 ef
Lama 80 g kg ⁻¹	624 ab
Controle	596 bcd
Zeólitas 2,5 g kg ⁻¹	580 de
Zeólitas 10 g kg ⁻¹	548 f
Zeólitas 25 g kg ⁻¹	628 a
Zeólitas 50 g kg ⁻¹	608 abcd

QMR: 166,41613; $z_{\max}$: 3,455; DMS: 31,516.

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5 %