

CONDICIONADORES QUÍMICOS DE SOLO E RETENÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE CÁDMIO, ZINCO E COBRE EM LATOSSOLOS TRATADOS COM BIOSSÓLIDO⁽¹⁾

Maria Lucia Silveira⁽²⁾, Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni⁽³⁾ & Andrew Chang⁽⁴⁾

RESUMO

O uso agrícola é uma das alternativas eficientes para o manejo de biossólidos. Dependendo, porém, da origem (urbana e, ou, industrial) e do sistema de tratamento, biossólidos podem conter concentrações elevadas de metais pesados, que, por sua vez, podem acumular-se nos solos. O uso de condicionadores químicos pode reduzir a biodisponibilidade e a mobilidade de metais no solo e, conseqüentemente, os riscos ao meio ambiente. Neste estudo, avaliaram-se os efeitos da adição de quatro condicionadores [carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfato de Ca (CaSO_4), fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e hidroxiapatita sintética (HA)] na retenção e distribuição de Zn, Cu e Cd em Latossolos tratados com biossólido. Considerando a baixa solubilidade, a HA foi equilibrada nos valores de pH 4, 5 e 6. Utilizaram-se amostras superficiais (0–0,2 m) de um Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf) e de um Latossolo Amarelo distrófico (LAd). Dois gramas de terra foram colocados para reagir em câmaras-duplas de difusão com 2 g de biossólidos com teores elevados de metais. Após atingir o equilíbrio (aproximadamente sete dias), a solução foi centrifugada, filtrada e acidificada, e as concentrações de Zn, Cu e Cd foram determinadas. As fases sólidas (solo e biossólido) foram secas por congelamento e, a seguir, procedeu-se à extração seqüencial de Zn, Cu e Cd. Os condicionadores foram eficientes na remoção de Zn, Cd e, em menor proporção, de Cu da solução. Em geral, o CaCO_3 foi o mais eficiente na imobilização dos metais seguido da HA (pH 6). A HA equilibrada nos valores de

⁽¹⁾ Recebido para publicação em maio de 2006 e aprovado em janeiro de 2008.

⁽²⁾ Assistant Professor, University of Florida/IFAS Range Cattle Research and Education Center, 3401 Experiment Station, Ona, FL, USA, 33865. E-mail: mlas@ufl.br

⁽³⁾ Professor Associado da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ. Caixa Postal 09, Av. Pádua Dias 11, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: alleoni@esalq.usp.br

⁽⁴⁾ Função Professor, University of California, Department of Environmental Sciences, Geology Building, Riverside, CA, USA, 92521. E-mail: andrew.chang@ucr.edu

pH 4 e 5 não promoveu imobilização dos metais. Após a introdução dos condicionadores, a quantidade de metais no solo ligados à fração trocável foi reduzida e os teores dos metais ligados à superfície dos óxidos/carbonatos foram aumentados, sobretudo nos tratamentos em que se utilizaram CaCO_3 e HA (pH 6).

Termos de indexação: solos tropicais, hidroxiapatita, metais pesados, fracionamento.

SUMMARY: SOIL AMENDMENTS AND HEAVY METAL RETENTION AND DISTRIBUTION IN OXISOLS TREATED WITH BIOSOLIDS

Land application represents an efficient alternative for disposal of biosolids. However, depending on the origin (urban and/or domestic) and the treatment system, biosolids may contain high amounts of heavy metals, which can gradually build up in the soil. Soil chemical amendments in contaminated areas can reduce the bioavailability and mobility of heavy metals and, consequently, minimize the risks of their adverse effects on the environment. The objective of this study was to evaluate the effects of four chemical amendments [calcium carbonate (CaCO_3), calcium sulfate (CaSO_4), monobasic potassium phosphate (KH_2PO_4) and synthetic hydroxyapatite (HA)] on Zn, Cu, and Cd retention and distribution in Oxisols amended with biosolid. Due to the low solubility, HA was equilibrated at pH 4, 5, and 6. Surface soil samples (0–20 cm) of a Rhodic Acrudox (RA) and a Typic Haplorthox (HP) were used. Two grams of each soil sample were equilibrated in a dual-diffusion chamber with 2 g of heavily contaminated with heavy metals. The suspension was constantly stirred for a more uniform mixing of the solutions. When the equilibrium was reached (after approximately seven days), the solution was centrifuged, filtered and acidified. Copper, Zn, and Cd concentrations in solution were determined. The solid phases (soil and biosolid) were freeze-dried and sequential extractions of Zn, Cu and Cd were performed. The chemical amendments were efficient in Zn, Cd and, to a lesser extent, Cu immobilization. Calcium carbonate followed by HA (pH 6) was, in general, the most efficient treatment in reducing metal concentrations in solution. No heavy metal immobilization was obtained by HA equilibrated at pH 4 and 5. Chemical amendments markedly reduced the amounts of metals associated with the exchangeable fraction and increased the surface oxide/carbonate pool, especially in the treatments with CaCO_3 and HA (pH 6).

Index terms: tropical soils, hydroxyapatite, heavy metals, fractionation.

INTRODUÇÃO

O acúmulo de metais pesados em solos agrícolas tem-se tornado um problema ambiental crítico nas últimas décadas. Os metais podem ser introduzidos nos solos via deposição atmosférica, aplicação de fertilizantes, esterco animal, pesticidas e biossólidos. Embora o uso agrícola de biossólidos tenha aumentado significativamente nos últimos anos, os riscos a longo prazo dessa prática ainda são pouco conhecidos. Dependendo da origem e do sistema de tratamento do esgoto, os biossólidos podem apresentar concentrações elevadas de metais pesados. O uso agrícola de biossólidos pode reduzir as emissões de CO_2 em virtude da fixação de C, com expressivos efeitos na mitigação do efeito estufa (Cerri et al., 2007). Entretanto, o uso contínuo de biossólidos com metais pesados pode levar ao acúmulo dos metais nos solos agrícolas, comprometendo a sustentabilidade do meio ambiente,

além de causar sérios riscos à saúde humana (Silveira et al., 2003). Esse acúmulo de metais, embora gradual, pode ocasionar problemas na qualidade das águas de subsuperfície e na cadeia alimentar (Keller et al., 2001).

Quando aplicados ao solo, os metais nos biossólidos entram em equilíbrio com a solução e, posteriormente, com a fase sólida do solo. Dentre os principais componentes do solo envolvidos na adsorção de metais pesados, destacam-se as formas hidratadas dos óxidos de Fe e Mn, a matéria orgânica e os minerais de argila (Kabata-Pendias & Pendias, 1987). Além dos fatores relacionados com a fração sólida do solo, a mobilidade e a disponibilidade de metais às plantas dependem da dinâmica da água no perfil do solo, da concentração iônica e do pH da solução do solo e da presença de ligantes orgânicos e inorgânicos (Cornu et al., 2001; Fontes & Alleoni, 2006).

Embora possa ser a melhor opção em alguns casos, a escavação e a remoção do material contaminado podem não ser economicamente viáveis em vastas áreas poluídas (Boisson et al., 1999). Uma alternativa economicamente adequada para recuperação de áreas contaminadas por metais pesados é a remediação *in situ*, que reduz os riscos de contaminação do lençol freático (Boisson et al., 1999). Nesse processo, podem ser utilizados microrganismos (biorremediação), plantas com características específicas (fitorremediação) ou compostos químicos (condicionadores de solos).

Dentre os condicionadores de solo destacam-se o calcário, o gesso agrícola, a hidroxiapatita e outras fontes solúveis de P, materiais ricos em Fe ou Mn, e argilas, ou até mesmo biossólidos com concentrações reduzidas de metais (Boisson et al., 1999; Hamon et al., 2002; Brown et al., 2005). Calcário, fosfatos e compostos orgânicos estabilizam os metais por meio de ligações químicas, cujo resultado é a formação de compostos estáveis pouco móveis ou tóxicos, o que previne a lixiviação de metais para o lençol freático ou para outros compartimentos do ecossistema (Kabata-Pendias & Pendias, 1987). Os condicionadores de solos podem também causar alterações no pH do solo, convertendo os metais em formas não prontamente disponíveis às plantas e aos microrganismos (Hamon et al., 2002).

Estudos relacionados com o uso de condicionadores em solos contaminados por metais pesados foram, em sua maioria, desenvolvidos para solos de clima temperado. Nos solos tropicais, que, em sua maioria, exibem valores de pH ≤ 5 e reduzidos teores de matéria orgânica e de nutrientes, em especial P, além de elevados conteúdos de óxidos de Fe, a resposta de condicionadores de solo com relação à mobilidade e disponibilidade de metais pesados pode ser diferenciada. Nos Latossolos, por exemplo, os óxidos e hidróxidos de Fe influenciam as características adsorptivas desses solos e, conseqüentemente, a retenção de metais (Silveira et al., 2002).

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da utilização de condicionadores de solos na retenção e distribuição de Zn, Cu, e Cd em Latossolos tratados com biossólido.

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se amostras da camada superficial (0–0,2 m) de dois solos do Estado de São Paulo com diferentes teores de argila e de óxidos de Fe: Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf) e Latossolo Amarelo distrófico (LAd). Esses solos ocupam extensas áreas agrícolas e são intensamente cultivados com cana-de-açúcar. Os principais atributos químicos e físicos dos solos (Quadro 1) foram determinados de acordo com métodos descritos em Camargo et al. (1986). O biossólido foi proveniente da estação de tratamento de esgoto da cidade de Chicago, EUA, coletado em 1974 (Quadro 2). Esse biossólido foi selecionado por conter elevados teores de metais pesados, sobretudo Zn, além de teores totais de Fe e de Al semelhantes aos encontrados em biossólidos produzidos no Brasil (Fe total = 31 g kg⁻¹; Al total = 26 g kg⁻¹).

Após a coleta, as amostras de terra e de biossólido foram secas ao ar, moídas em mortar de ágata e passadas por peneira de 100 mesh de malha. Aproximadamente 0,25 g de terra e 0,1 g de biossólido foram pesados e procedeu-se à digestão completa das amostras em microondas, utilizando o método EPA 3052 (HNO₃, HF e água deionizada) (USEPA, 1996). No caso da amostra de biossólidos, antes da adição do ácido nítrico, adicionou-se 1 mL de H₂O₂ 30 % para solubilizar o material orgânico. A concentração de metais nas amostras de terra e de biossólidos encontra-se no quadro 2.

Quadro 2. Concentração total⁽¹⁾ de Zn, Cu e Cd nas amostras de solo e de biossólido

Solo/biossólido	Zn	Cu	Cd
	———— mg kg ⁻¹ ————		
LVwf	184	257	0,22
LAd	13	13	0,15
Biossólido	4.319	1.263	152

⁽¹⁾ Método EPA 3052 (USEPA, 1996). LVwf: Latossolo Vermelho acriférrico; LAd: Latossolo Amarelo distrófico.

Quadro 1. Atributos químicos e físicos dos solos

Solo	pH H ₂ O	C	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	CTC	Areia	Silte	Argila	Fe _{H₂SO₄}	Fe _d	Fe _o
		g kg ⁻¹	———— mmol _c dm ⁻³ ————						———— g kg ⁻¹ ————					
LVwf	5,0	20	40	17	5,8	0,1	0	62,9	170	230	600	220	124	0,7
LAd	4,0	8,3	0,4	0,1	0,02	0	1,43	2,0	830	50	120	9	3,7	0,06

LVwf: Latossolo Vermelho acriférrico; LAd: Latossolo Amarelo distrófico; Fe_{H₂SO₄}: teor de Fe obtido após ataque sulfúrico; Fe_d: concentração de Fe “livre” extraído por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; e Fe_o: concentração de Fe “mal cristalizado” extraído por oxalato de sódio a pH 3.

Amostras de solos e biossólido foram equilibradas em câmaras-duplas de difusão (CDD) adaptadas de DePinto (1982). Esse aparato consiste de duas câmaras de policarbonato separadas por uma membrana seletiva de difusão (Figura 1). Em uma das unidades da câmara é adicionada a amostra de terra e, na outra, o biossólido. Ambas as unidades são preenchidas com solução eletrolítica, com concentração próxima à força iônica da solução do solo, e um sistema de agitação possibilita que as fases permaneçam em suspensão. Após montadas as duas unidades das CDD, o conjunto apresenta aproximadamente 23 cm de comprimento e volume de 300 cm³. A membrana que separa as duas unidades apresenta poros de diâmetro de 0,45 µm e permite a passagem de metais na forma solúvel entre as duas unidades das câmaras, separando-os da fração coloidal (Ross, 1994). A utilização das CDD permite avaliar a dinâmica dos metais pesados no sistema solo-biossólido, além de possibilitar a caracterização das fases sólidas e da solução após as reações de equilíbrio (Candelaria & Chang, 1997; Silveira et al., 2007a).

Dois gramas de solo ou biossólidos (equivalente ao material seco) foram colocados em cada um dos lados das CDD, como descrito em Silveira et al. (2007a). As CDDs foram preenchidas com 500 mL de solução salina composta de Ca(NO₃)₂ 0,005 mol L⁻¹ + CaSO₄ 0,003 mol L⁻¹. Essa solução foi preparada com base nas características químicas da solução dos solos estudados, extraída pelo método da pasta de saturação (Rhoades, 1996). A força iônica foi calculada a partir da condutividade elétrica da solução de acordo com a equação 1 (Griffin & Jurinak, 1973).

$$I_s = CE \times 0,013 \quad (1)$$

em que I_s = força iônica; CE = condutividade elétrica da solução.

Os seguintes condicionadores de solo foram adicionados às câmaras: CaCO₃, CaSO₄; KH₂PO₄ e hidroxiapatita sintética (HA). As doses foram equivalentes a 1 % da massa de solo para CaCO₃, CaSO₄, e HA. O KH₂PO₄ foi escolhido por ser uma fonte solúvel de P, e sua quantidade adicionada foi

baseada na percentagem de P nos tratamentos com HA. Considerando sua baixa solubilidade [produto de solubilidade ($K_{ps} = 2,34 \cdot 10^{-59}$)], a HA foi equilibrada em três valores de pH (4; 5; e 6), para verificar o efeito da sua dissolução na retenção e distribuição de metais nos solos. Os valores de pH 4 e 6 foram ajustados ou com HCl 0,1 mol L⁻¹ ou com NaOH 0,1 mol L⁻¹, respectivamente. Nos demais tratamentos (CaCO₃, CaSO₄, e KH₂PO₄), o pH da solução não foi ajustado. O pH da solução dos tratamentos que receberam CaSO₄, KH₂PO₄ e das amostras controle mantiveram-se ao redor de 5. Para o tratamento que recebeu CaCO₃, o pH da solução variou de 6,5 a 7,0. Um conjunto "testemunha" foi avaliado paralelamente, composto apenas pelo solo e pelo biossólido, equilibrados sem adição dos condicionadores. Como as quantidades de HA utilizadas em áreas contaminadas não são bem definidas, foram testadas previamente doses entre 1 e 2 % (base massa) de HA. Em estudos preliminares, observou-se que doses de HA superiores a 2 % não promoveram diminuição na disponibilidade de metais em solução. Portanto, doses inferiores a 2 % foram selecionadas.

A suspensão em ambos os lados das câmaras (solo + condicionadores e biossólidos) foi agitada constantemente e o pH e a CE foram medidos diariamente até que o equilíbrio fosse atingido. O equilíbrio foi definido quando ambos os lados das câmaras apresentaram os mesmos valores de pH e CE, o que foi obtido aproximadamente em sete dias. Os valores iniciais de pH e da força iônica da solução não foram alterados após os sete dias de equilíbrio nas câmaras (resultados não mostrados). Após atingir o equilíbrio, as câmaras foram desmontadas, as amostras de terra e de biossólidos foram secas por meio de congelamento e, em seguida, separaram-se duas subamostras: uma para realizar a digestão completa de acordo com o método EPA 3052 (USEPA, 1996) e outra para proceder à extração seqüencial, utilizando-se o método proposto por Silveira et al. (2007b). A extração seqüencial caracterizou os metais associados às seguintes frações: (a) trocável (Troc.); (b) superfície de óxidos (Superf. Ox.); (c) matéria orgânica (MO); (d) óxidos de Mn (Ox. Mn); (e) óxidos de Fe mal-cristalizados (Ox. Fe); (f) óxidos de Fe cristalinos (Fe Crist.); e (g) residual (Res.).

A solução das câmaras foi centrifugada a 3.500 rpm por 10 min, filtrada (0,45 µm) e, posteriormente, acidificada com HNO₃ concentrado. Adicionou-se 0,5 mL de HNO₃ concentrado em 500 mL de solução. As concentrações de Zn e Cu foram determinadas num espectrofotômetro de absorção atômica (chama de acetileno). Os teores de Cd foram determinados em forno de grafite. Na determinação de Cd, foram adicionados os seguintes modificadores de matriz: Mg(NO₃)₂ 0,06 % e NH₄H₂PO₄ 1 % para favorecer o processo de pirólise da amostra. Amostras certificadas de água (NIST 1640 - Trace Elements in Natural Water), solo (NIST 2709 - San Joaquin Soil) e biossólidos (NIST 2781- Domestic Sludge) foram utilizadas para assegurar a qualidade das análises.

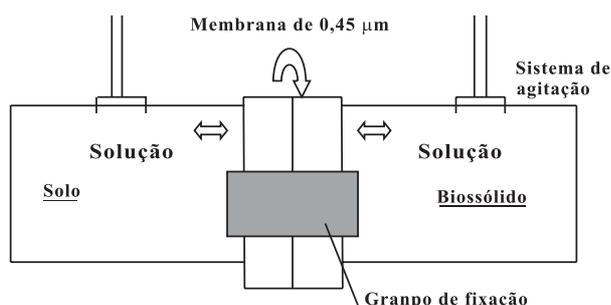


Figura 1. Representação esquemática das câmaras duplas de difusão (CDD).

As amostras de solo, biossólidos e solução foram analisadas em duplicata. Calculou-se o balanço de massa de Zn, Cu e Cd nas três fases após o equilíbrio nas câmaras (solução, solo e biossólido). O grau de recuperação (100 ± 20 %) foi utilizado como critério de controle de qualidade das análises. Foi feita a comparação de médias de acordo com o método de Tukey ($p < 0,05$) para avaliar o efeito dos condicionadores na distribuição de Zn, Cu, e Cd na fase sólida (solo e biossólido) e em solução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Distribuição dos metais na fase sólida e líquida após o equilíbrio nas câmaras

A adição dos condicionadores alterou a distribuição de Zn e Cd na fase sólida e em solução (Figura 2). Esse efeito foi menos acentuado para o Cu, que praticamente não teve sua solubilidade afetada pelo uso de condicionadores. O Cu parece estar retido mais fortemente na matriz do biossólido em relação aos demais metais, graças, possivelmente, à sua forte interação com os óxidos de Fe e com a matéria orgânica presente nesse resíduo (Smith, 1994a,b).

As quantidades de Zn e Cd em solução diminuíram após a adição dos condicionadores, exceto quando HA foi equilibrada no pH 4 (Figura 2). No LAd, o equivalente a $4.017 \mu\text{g}$ de Zn (48 % do Zn total) estava presente em solução na câmara equilibrada sem o uso de condicionadores. Porém, com a introdução de CaSO_4 , KH_2PO_4 e HA (pH 5), a massa de Zn em solução foi reduzida para 1.512; 2.472 e 2.138 μg , respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos para Cd: em geral, houve redução de 51 % na quantidade do metal em solução após a adição de condicionadores. Ma et al. (1994) observaram que a HA apresentou capacidade de reter os metais na seguinte ordem: $\text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe(II)} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni}$. Concordando com essa seqüência de afinidade proposta por Ma et al. (1994), as quantidades de Zn e o Cd em solução foram alteradas mais acentuadamente do que o Cu quando se adicionou HA. A redução nas quantidades dos metais em solução foi devida à incorporação ou coprecipitação desses elementos nos sítios de adsorção de Ca da HA ou nos radicais hidroxílicos da superfície da HA.

A adição de CaCO_3 e o tratamento HA (pH 6) promoveram menor solubilização dos metais do biossólido e, conseqüentemente, em solução (Figura 2). Em termos gerais, o CaCO_3 foi o condicionador mais eficiente na redução da disponibilização de metais do biossólido para solução, sobretudo Zn e Cd, (Figura 2a,c). Para ambos os solos, a percentagem de Zn, Cu e Cd em solução variou de 0 a 3 % do total nas amostras tratadas com CaCO_3 e de 0 a 4 % no tratamento com HA (pH 6). Fang & Wong (1999) observaram que a adição de CaCO_3 reduziu as

quantidades de metais solúveis (Cd, Cr e Pb) e trocáveis (Cu, Mn, Ni e Zn) presentes em biossólidos. Porém, Fang & Wong (1999) indicaram o uso de doses de CaCO_3 inferiores a 1 % (base massa), pois doses mais elevadas podem promover perdas de N do biossólido via volatilização. A redução nos teores dos metais em solução em resposta ao uso de CaCO_3 deve-se ao aumento no número de sítios na fase sólida capazes de retê-los ou elevar a energia da ligação (Hamon et al., 2002). Os teores de Cu e Zn trocáveis atribuídos ao tratamento com CaCO_3 obtidos por Fang & Wong (1999) foram iguais a 45 e 70 %, respectivamente, quando comparados aos da amostra-controle, enquanto para o Cd não foi detectada a presença desse metal na fração trocável após o tratamento.

Hamon et al. (2002) observaram que o KH_2PO_4 foi mais eficiente na diminuição da concentração de Cd e Zn em solução do que o CaCO_3 . Esses resultados diferem dos obtidos no presente trabalho. Possivelmente, a maior quantidade de KH_2PO_4 utilizada no trabalho de Hamon et al. (2002) (20 g kg^{-1} de P no solo) e a correção do pH com CaO para 7,2 resultaram em maior imobilização de metais. Hamon et al. (2002), porém, ressaltaram que as quantidades de metais em solos tratados com KH_2PO_4 aumentaram exponencialmente com a redução do pH.

Ao contrário do observado por Ma et al. (1993), a redução do pH nos tratamentos que receberam HA não ocasionou menor solubilização dos metais em solução. A diminuição do pH para 4 no tratamento com HA promoveu dissolução mais acentuada de Zn e Cd e, em menor proporção, de Cu do biossólido. Como conseqüência, houve maior concentração desses metais em solução nesse tratamento em relação aos demais tratamentos. Esses resultados descartam a hipótese de que, em menores valores de pH, a dissolução da HA é favorecida (Kanabo & Gilkes, 1987), resultando em maior concentração de PO_4 e, conseqüentemente, em maior complexação dos metais em solução.

O efeito direto do pH da solução na solubilização de metais mostrou-se mais importante do que a percentagem de dissolução da HA. Na especiação obtida com uso do programa Visual Minteq (Gustafsson, 2002), os índices de saturação indicaram que a HA estava totalmente dissolvida, mesmo em valores de pH mais elevados (índices de saturação da HA = -45,8, -38,9 e -32,1 para os valores de pH 4, 5 e 6, respectivamente). Esse efeito poderia ter sido mais bem evidenciado se fossem utilizadas doses mais elevadas de HA e, ou, de metais em solução. Ma et al. (1993) observaram que a reação de 0,2 g de HA com uma solução que continha 500 mg L^{-1} de Pb foi suficiente para formar hidroxipiromorfita, tendo a redução do pH da solução favorecido a formação desse mineral. Todavia, Boisson et al. (1999) relataram que o aumento no pH da solução favoreceu os mecanismos de troca iônica e de complexação de superfície entre os metais e a HA. Além disso, Boisson et al. (1999)

observaram que, na dose de 1 %, a HA (pH 5,6) foi capaz de reduzir significativamente os teores trocáveis de Cd, Pb, Cu e Zn no solo. Xu & Schwartz (1994) encontraram aumento na adsorção de Cd e Zn no tratamento com HA na faixa de pH entre 5,4 e 6,9. Portanto, o efeito do pH parece depender das quantidades de HA e de metais em solução. O aumento na acidez pode favorecer a dissolução da HA, enquanto a elevação do pH favorece os mecanismos de troca nesse material. Uma vez que a dose de HA

foi totalmente dissolvida, mesmo nos pHs mais elevados, verifica-se que o segundo mecanismo foi mais importante nesse experimento.

Efeito dos solos no equilíbrio de metais no sistema biossólido-solução

De forma geral, as quantidades de metais retidas no biossólido foram superiores na amostra equilibrada com o LVwf quando comparada ao LAd, sobretudo para

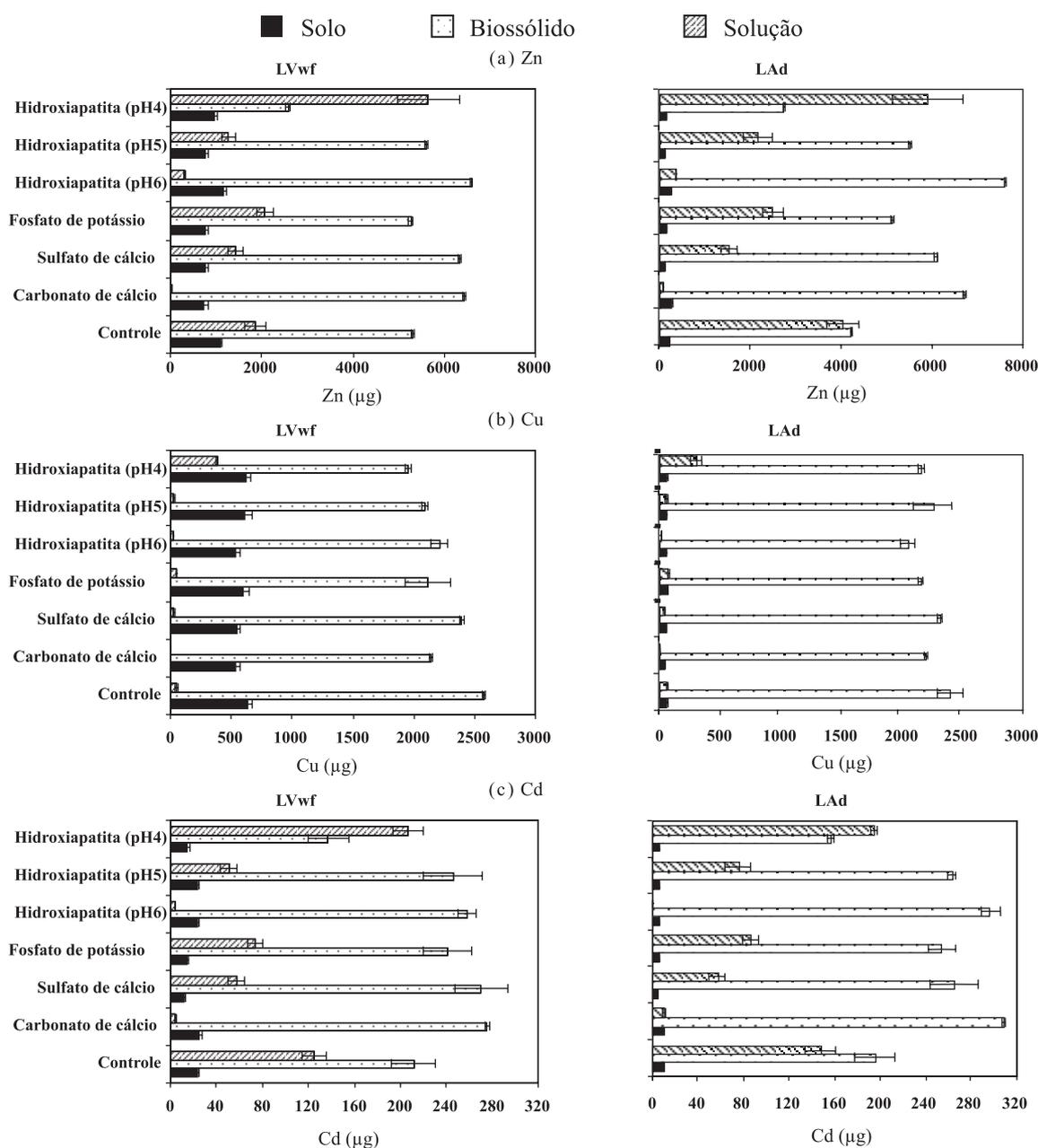


Figura 2. Distribuição de zinco, cobre e cádmio na fase sólida (2 g de terra e de biossólido) e em solução (500 mL) após o equilíbrio nas câmaras duplas de difusão. Controle: amostras sem adição de condicionadores; LVwf: Latossolo Vermelho acriférrico; LAd: Latossolo Amarelo distrófico. Barras representam desvio-padrão.

o Cu (Figura 3). Isso pode ser atribuído à maior capacidade do LVwf em adsorver metais em decorrência dos teores elevados de argila e de óxidos de Fe (Quadro 1). A importância dos óxidos de Fe na retenção de metais nesses solos foi também observada por Silveira et al. (2002). A menor concentração de metais em solução no LVwf (Figura 2) confirma a hipótese de que os atributos do solo podem influenciar a reação de dissolução do biossólido.

Entre 65 e 80 % do Zn total permaneceu no biossólido nos tratamentos equilibrados com CaSO_4 , KH_2PO_4 e HA (pH 5) em ambos os solos (Figura 3a). A adição dos condicionadores reduziu a disponibilização de metais no biossólido equilibrado com o LAd, em que 50 % do Zn total ficou retido no biossólido. Em contrapartida, quando se utilizaram CaSO_4 , KH_2PO_4 e HA (pH 5), os valores foram aumentados para cerca de 70 % do Zn total. Em geral, as quantidades de Zn solubilizadas no biossólido equilibrado com o LVwf foram superiores àquelas equilibradas com o LAd. Por exemplo, nos tratamentos com HA (pHs 6 e 4), as quantidades do metal retidas no biossólido foram de 82 e 28 %, no LVwf, e de 93 e 31 %, no LAd, respectivamente. Possivelmente, em virtude da maior capacidade de adsorção do LVwf, o equilíbrio da reação foi deslocado, favorecendo a maior dissolução do biossólido. No tratamento com CaCO_3 , a maior parte do Zn ficou no biossólido (96 % do total no LAd e 89 % no LVwf).

A adição dos condicionadores não alterou a dissolução de Cu do biossólido (Figura 3b). Na amostra equilibrada com o LVwf, cerca de 80 % do metal ficou retido tanto na amostra-controle quanto nas amostras tratadas com os condicionadores, com exceção do tratamento HA (pH 4), no qual ficou retido 66 % do Cu total no biossólido. Na amostra que reagiu com o LAd, quase todo Cu ficou retido no biossólido, independentemente do tratamento testado, mesmo no HA (pH 4), em que, aproximadamente, 86 % permaneceu no biossólido. O Cu foi o metal menos influenciado pela adição dos condicionadores e, ou, pela variação do pH da solução, o que se deveu, possivelmente, à elevada afinidade da superfície dos colóides em reter esse metal e ao efeito menos acentuado das mudanças no pH na disponibilização de Cu em solos tratados com biossólidos (Smith, 1994a).

A quantidade de Cu disponibilizada pelo biossólido equilibrado com o LVwf foi superior em todos os tratamentos, quando comparada à do LAd. Embora ambos os Latossolos apresentem baixos teores de C orgânico, possivelmente o maior teor no LVwf (Quadro 1) pode ter resultado em maior quantidade de ligantes orgânicos em solução, o que favoreceu a dissolução do Cu do biossólido. Salam & Helmke (1998) observaram que a quantidade de Cu em solução era mais afetada, em relação ao Cd, pela quantidade de ligantes orgânicos em solução.

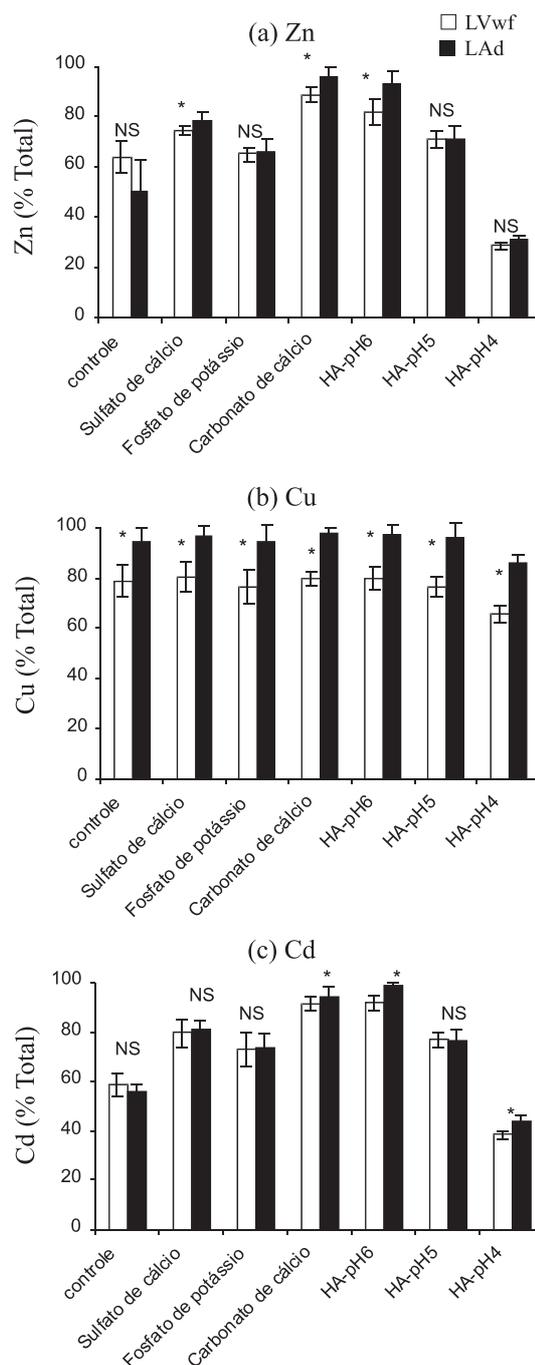


Figura 3. Percentagem dos metais retidos nas amostras de biossólido após o equilíbrio com o Latossolo Vermelho acríferico (LVwf) e o Latossolo Amarelo distrófico (LAd). Análises estatísticas referem-se à comparação entre solos, para um mesmo condicionador. * F significativo a 5 %. NS: diferença não-significativa.

Com exceção do HA (pH 4), todos os tratamentos ocasionaram menor disponibilização de Cd do biossólido (Figura 3c). Cerca de 60 % do Cd estava presente nas amostras de biossólido antes da adição dos condicionadores. Porém, após adição de CaSO_4 ,

KH_2PO_4 e HA (pH 5), esse valor variou de 73 a 79 % no LVwf e de 74 a 81 % no LAd. Os tratamentos HA (pH 6) e CaCO_3 elevaram a quantidade de Cd retida no biossólido para até 98 % do total, graças, possivelmente, à elevação do pH da solução.

Distribuição de zinco na fase sólida

Nas amostras-controle, o Zn foi encontrado principalmente na fração residual (Res) no LVwf (30 % do total) e na forma trocável (Troc) no LAd (78 % do Zn total) (Figura 4). A maior capacidade do LVwf em reter o Zn em formas pouco móveis se deveu, sobretudo, aos maiores teores de argila e óxidos de Fe cristalino (Quadro 1).

A adição dos condicionadores diminuiu as quantidades de Zn retidas na fração Troc. em ambos os solos e elevou os teores do metal obtidos na fração associada à superfície dos óxidos (Figura 4a,b). Esse efeito foi mais pronunciado quando se utilizou CaCO_3 . Após a adição desse condicionador, o LVwf teve redução de 22 para 0 % do Zn associado à fração Troc., enquanto, no LAd, a redução foi de 78 para 3 %. Paralelamente, houve aumento de 10 a 27 % e de 13 a

68 % do Zn total retido na fração Superf.Ox. no LVwf e no LAd, respectivamente. A elevação do pH atribuída ao uso de CaCO_3 resulta na transferência dos metais para formas moderadamente lábeis, as quais apenas estão presentes em valores de pH elevados, tais como na fração carbonato (Hamon et al., 2002). Entretanto, graças às formas de Zn predominantes no tratamento com CaCO_3 , a possível reacidificação posterior poderá resultar na disponibilização do Zn para solução.

Em seguida ao CaCO_3 , o tratamento HA (pH 6) foi o que ocasionou maior redução na percentagem de Zn retido na forma trocável. Após a adição da HA-pH 6, cerca de 12 e 40 % do Zn total estavam retidos na fração Troc. no LVwf e no LAd, respectivamente. As demais frações não sofreram alterações após adição dos condicionadores. Boisson et al. (1999) observaram que o uso da HA foi capaz de reduzir os teores trocáveis dos metais em solos contaminados para valores inferiores aos encontrados em amostras-controle (não contaminadas). Esse efeito foi mais acentuado para Zn e Cd do que para o Cu. Isso, provavelmente, se deveu ao fato de o raio iônico do Cd (0,097 nm) ser mais próximo ao do Ca (0,094 nm), o que pode ter favorecido a substituição isomórfica entre esses cátions

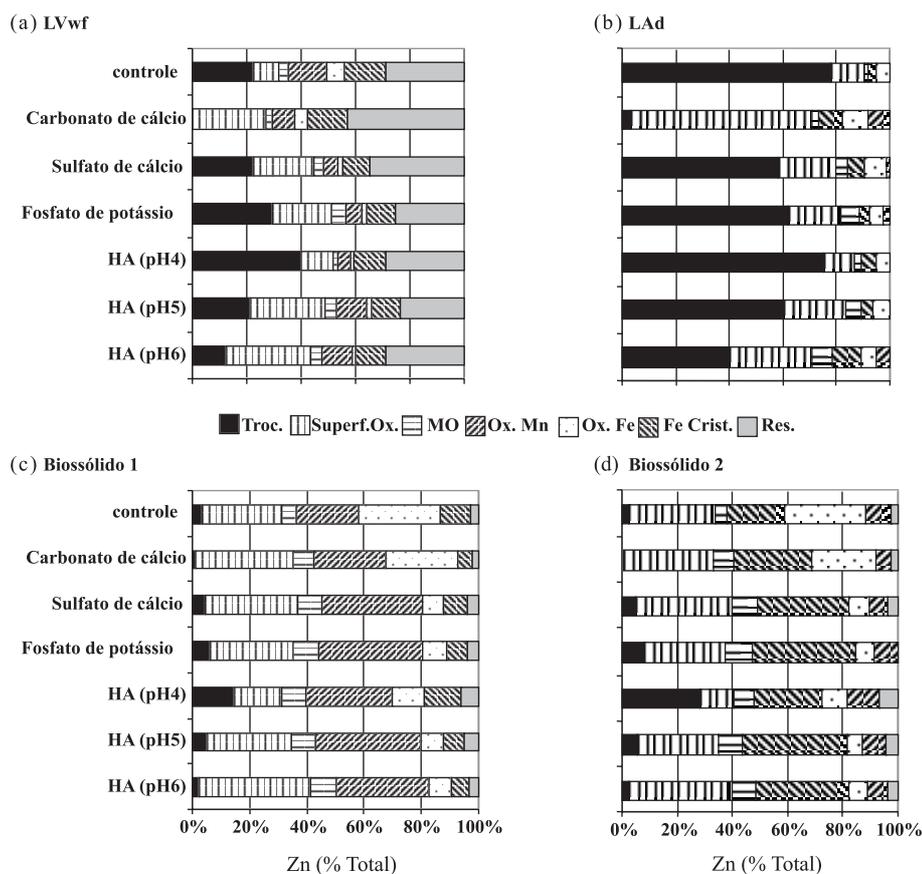


Figura 4 Distribuição das formas de zinco nas amostras de solo e biossólido após os equilíbrios nas câmaras duplas de difusão. LVwf: Latossolo Vermelho acriférrico; LAd: Latossolo Amarelo distrófico; Biossólido 1: biossólido equilibrado com LVwf; Biossólido 2: biossólido equilibrado com LAd; Troc.: trocável; Superf. Ox.: superfície de óxidos; MO: matéria orgânica; Ox. Mn: óxidos de Mn; Ox. Fe: óxidos de Fe mal cristalizados; Fe Crist.: óxidos de Fe cristalinos; Res.: residual.

na hidroxiapatita em relação ao Zn (cujo raio iônico é próximo de 0,074 nm) e ao Cu (0,069 nm) (Boisson et al., 1999). O Ca serve como referência porque é o cátion na hidroxiapatita, podendo ser substituído por metais de tamanho semelhante. Corroborando esses resultados, Xu & Schwartz (1994) observaram que maiores quantidades de Cd eram retidas na HA em relação ao Zn. Porém, embora o Cd fosse retido em maior proporção, a quantidade de Zn desorvida foi menor, sugerindo que esse último metal foi retido mais fortemente na HA.

A adição de CaSO_4 , KH_2PO_4 e HA resultou em menor quantidade de Zn associado à fração Troc. apenas no LAd, em que a redução foi ao redor de 20 %, seguida de aumento médio de 70 % na fração Superf. Ox. (Figura 4). Já para o LVwf, não foi observada diferença na distribuição de Zn após adição de CaSO_4 , KH_2PO_4 e HA (pH 5), possivelmente pela participação da fração residual e ligada aos óxidos de Fe na retenção desse metal. O tratamento com KH_2PO_4 no LVwf promoveu ligeiro aumento na quantidade de Zn-Troc. de 22 para 30 % (amostra-controle e tratada, respectivamente). Resultados semelhantes foram

observados por Shuman (1988), o qual concluiu que a adição de KH_2PO_4 , nas doses de 30–60 mg kg^{-1} , era capaz de aumentar a quantidade do metal trocável em solos com pH próximos ao encontrado no LVwf.

A distribuição de Zn nos bio sólidos equilibrados com o LVwf ou com o LAd (Figura 4c,d) foi semelhante. A maior parte do metal ficou retida nas frações Superf. Ox. e Ox. Mn. O efeito dos condicionadores foi mais evidente no tratamento com CaCO_3 , o qual resultou na diminuição da fração Zn-Troc. (3 para 1 % do Zn total) (Figura 4c,d). Resultados semelhantes foram obtidos por Fang & Wong (1999) e Wong & Fang (2000). Os autores encontraram redução nos teores de Zn-trocável em amostras de bio sólido tratadas com CaCO_3 . Os demais tratamentos não alteraram a distribuição de Zn no bio sólido.

Distribuição de cobre na fase sólida

O Cu foi encontrado principalmente na fração residual no LVwf e adsorvido na superfície dos óxidos no LAd (Figura 5). Na amostra-controle do LVwf, cerca de 53 % do Cu total estava retido na fração Res. e 16 % na Ox. Mn. Já no LAd, 50 % do Cu total foi

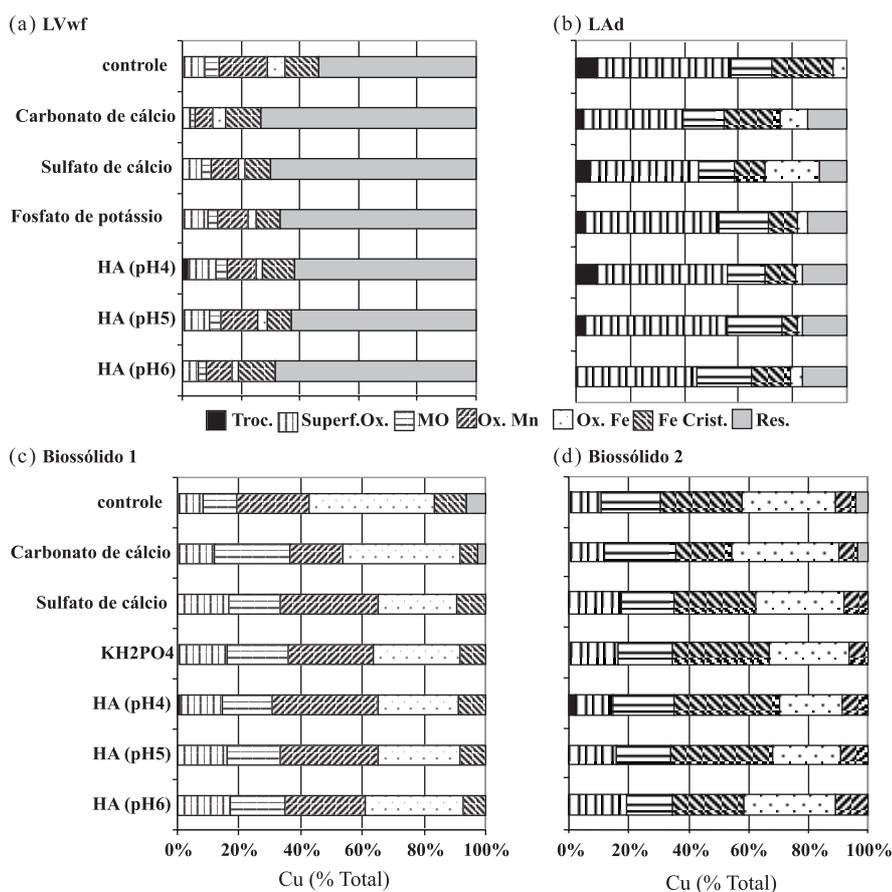


Figura 5. Distribuição das formas de cobre nas amostras de solo e bio sólido após os equilíbrios nas câmaras duplas de difusão. LVwf: Latossolo Vermelho acriférico; LAd: Latossolo Amarelo distrófico; Bio sólido 1: bio sólido equilibrado com LVwf; Bio sólido 2: bio sólido equilibrado com LAd; Troc.: trocável; Superf. Ox.: superfície de óxidos; MO: matéria orgânica; Ox. Mn: óxidos de Mn; Ox. Fe: óxidos de Fe mal-cristalizados; Fe Crist.: óxidos de Fe cristalinos; Res.: residual.

encontrado na fração Superf. Ox. e 23 % na Ox. Mn. Morera et al. (2001) encontraram distribuição de Cu semelhante à encontrada no LAd, ou seja, cerca de 56 % do Cu estava retido na fração Superf. Ox. A maior importância da fração residual na retenção de Cu no LVwf deveu-se ao maior teor de argila (Quadro 1), a qual é predominantemente caulinítica (resultados não apresentados).

A adição dos condicionadores não alterou a distribuição de Cu no LVwf, o que ocorreu, provavelmente, porque o Cu encontrava-se em formas pouco móveis nas amostras-controle. Nessa situação, o efeito dos condicionadores foi menos acentuado. Em contrapartida, as quantidades de Cu associadas à fração residual foram aumentadas no LAd após a adição dos condicionadores (ausência de Cu na fração residual na amostra-controle comparado com 10–17 % do Cu total nas amostras tratadas com condicionadores). Em geral, a disponibilidade de Cu parece pouco alterada pelas variações do meio (Smith, 1994a), tais como a adição de condicionadores, graças à elevada afinidade dos colóides em adsorvê-lo (Morera et al., 2001; Silveira et al., 2002). Nos biossólidos, o Cu estava retido principalmente nas frações Ox. Fe, Ox. Mn, Superf.

Ox. e MO (Figura 5c,d). Não houve alteração na distribuição de Cu com a adição dos condicionadores.

Distribuição de cádmio na fase sólida

Em ambos os solos, o Cd foi encontrado, sobretudo nas frações Superf. Ox. e Troc. (Figura 6a, b). No LVwf, a soma dessas frações correspondeu a cerca de 64 % do Cd total e, no LAd, ao redor de 96 %. O uso dos condicionadores reduziu as quantidades desse metal na forma trocável e aumentou, principalmente, a fração Superf. Ox. Isso pode representar uma redução na disponibilidade do metal às plantas, uma vez que, embora a fração Superf. Ox. possa ser solubilizada, ela é menos prontamente disponível do que a fração trocável. Quando comparado à amostra-controle, o tratamento com CaCO_3 , por exemplo, resultou na redução do Cd-Troc. de 45 % do total para zero no LVwf e de 82 % do total para 11 % no LAd. Embora apresentem eficiência menos marcante que o CaCO_3 , a HA, o CaSO_4 e o KH_2PO_4 também promoveram redução nas quantidades trocáveis de Cd. A HA (pH 6), por exemplo, reduziu as percentagens de Cd-Troc. em 42 e 28 % no LVwf e no LAd, respectivamente, em relação à amostra-controle. Isso significa que,

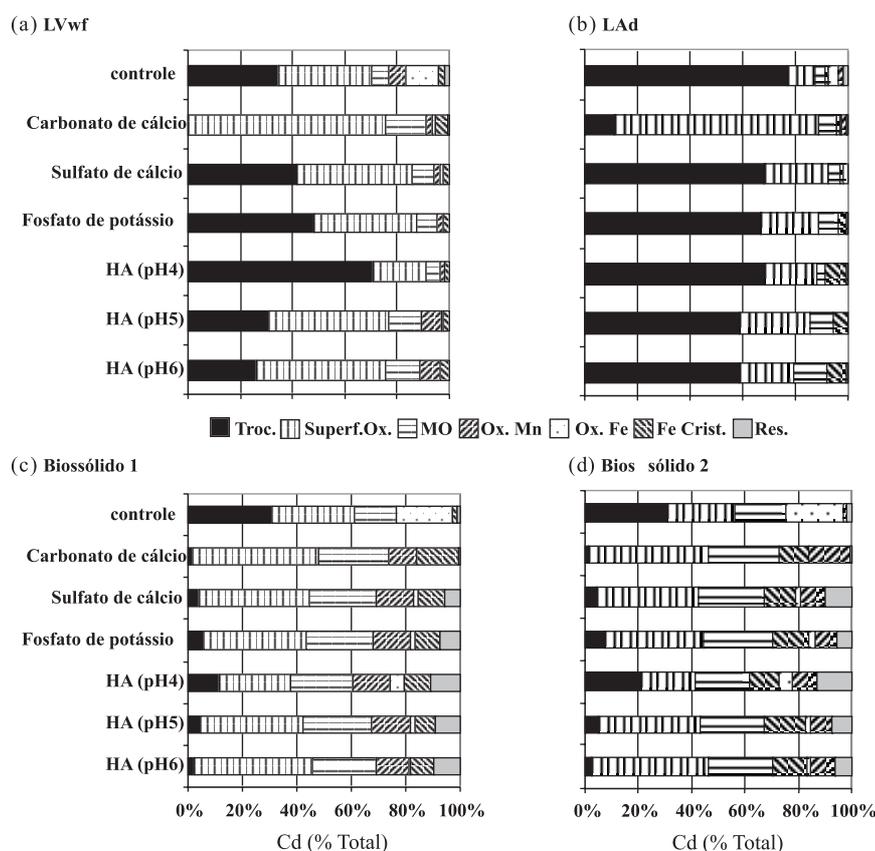


Figura 6. Distribuição das formas de cádmio nas amostras de solo e biossólido após os equilíbrios nas câmaras duplas de difusão. LVwf: Latossolo Vermelho acriférico; LAd: Latossolo Amarelo distrófico; Biossólido 1: biossólido equilibrado com LVwf; Biossólido 2: biossólido equilibrado com LAd; Troc.: trocável; Superf. Ox.: superfície de óxidos; MO: matéria orgânica; Ox. Mn: óxidos de Mn; Ox. Fe: óxidos de Fe mal cristalizados; Fe Crist.: óxidos de Fe cristalinos; Res.: residual.

dependendo do nível de contaminação dos solos e dos metais presentes, a escolha do condicionador pode ser realizada de acordo com o custo ou com as práticas de manejo adotadas na área, tal como a necessidade de calagem e, ou, correção com CaSO_4 . Assim como o observado por Xu & Schwartz (1994), nos valores mais elevados de pH, houve maior adsorção de Cd. No pH 5, não houve diferenças marcantes na distribuição de Cd nas amostras tratadas com HA, CaSO_4 ou KH_2PO_4 . Portanto, a redução do pH para 4 no tratamento com HA resultou em maior quantidade de Cd-Troc. em relação à amostra-controle, possivelmente pelo efeito do pH. Na amostra tratada com HA (pH 4), houve maior dissolução do biossólido em relação à amostra-controle e, conseqüentemente, maior quantidade de Cd foi disponibilizada do biossólido para solução. Nessas condições, o Cd foi retido nos solos, principalmente na forma trocável.

Apesar de os valores absolutos de Cd nos biossólidos não terem sido alterados com a adição dos condicionadores, sua distribuição foi afetada sensivelmente (Figura 6c,d). Assim como observado por Fang & Wong (1999), o tratamento com CaCO_3 promoveu redução na percentagem de Cd retido na fração trocável. Cerca de 10–12 % do Cd total na amostra-controle estava presente na fração Troc., enquanto esse valor diminuiu para 2 % na amostra tratada com CaCO_3 . A quantidade de Cd na fração Troc. foi superior à da amostra-controle apenas na amostra equilibrada com o LVwf que recebeu o tratamento HA (pH 4), sendo 12 % do Cd total na amostra-controle e 21 % na amostra tratada com HA (pH 4).

CONCLUSÕES

1. Os efeitos da adição de condicionadores de solo na remoção de Zn, Cu, e Cd da solução foram dependentes do metal e do tipo de solo.

2. Com exceção do tratamento que recebeu a HA (pH 4), os condicionadores de solo foram eficientes na remoção de Zn e de Cd solução. Em contrapartida, os efeitos da adição de condicionadores de solo na remoção de Cu solúvel foram pouco pronunciados graças à baixa concentração desse metal em solução. O CaCO_3 foi o condicionador mais eficiente na imobilização dos metais, seguido da hidroxiapatita ao pH 6.

3. A quantidade dos metais na fração trocável foi, em geral, diminuída, enquanto a fração dos metais ligados à superfície dos óxidos/carbonatos foi aumentada após adição dos condicionadores no solo, com exceção do tratamento que recebeu a HA (pH 4).

4. Para o LVwf, a adição de CaSO_4 e de KH_2PO_4 não reduziu as concentrações de Zn e Cd associadas à fração trocável desse solo. Entretanto, esses condicionadores foram eficientes na redução de Zn e Cd trocável no LAd.

5. O Cu foi retido em formas poucos móveis no solo e no biossólido (residual, óxidos de Fe e Mn), enquanto Zn e Cd encontraram-se em formas mais prontamente disponíveis (trocável e associado à superfície dos óxidos) em ambos os Latossolos.

LITERATURA CITADA

- BOISSON, J.; RUTTENS, A.; MENCH, M. & VANGRONVELD, J. Evaluation of hydroxiapatite 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. *Environ. Poll.*, 104: 225-233, 1999.
- BROWN, S.; CHRISTENSEN, B.; LOMBI, E.; MCLAUGHLIN, M.; MCGRATH, S.; COLPAERT, J. & VANGRONVELD, J. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Envir. Poll.*, 138: 34-45, 2005.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- CANDELARIA, L.M. & CHANG, A.C. Cadmium activities, solution speciation, and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate and sewage sludge-treated soil systems. *Soil Sci.*, 162:722-732, 1997.
- CERRI, C.E.P.; SPAROVEK, G.; BERNOUX, M.; EASTERLING, W.E.; MELILLO, J.M. & CERRI, C.C. Tropical agriculture and global warming: Impacts and mitigation options. *Sci. Agric.*, 64:83-99, 2007.
- CORNU, S.; NEAL, C.; AMBROSI, J.P.; WHITE HEAD, P.; NEAL, M.; SIGOLO, J. & VACHIER, P. The environment impact of heavy metals from sewage sludge in Ferrasols (São Paulo, Brazil). *Sci. Total Environ.*, 271:27-48, 2001.
- DePINTO, J.V. An experimental apparatus for evaluating kinetics of available phosphorus release from aquatic particulates. *Water Res.*, 16:1065-1070, 1982.
- FANG, M. & WONG, J.W.C. Effects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composting. *Environ. Poll.*, 106:83-89, 1999.
- FONTES, M.P.F. & ALLEONI, L.R.F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. *Sci. Agric.*, 63:589-608, 2006.
- GRIFFIN, R.A. & JURINAK, J.J. Estimation of ion activity coefficients from electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. *Soil Sci.*, 116:26-30, 1973.
- GUSTAFSSON, J.P. Visual MINTEQ, ver 2.32. Stockholm, Royal Institute of Technology, Department of Land and Water Resources Engineering, 2005. Disponível em: <<http://hem.bredband.net/b108693>>.

- HAMON, R.E.; McLAUGHLIN, M.J. & COZENS, G. Mechanisms of attenuation of metal availability *in situ* remediation treatments. *Environ. Sci. Technol.*, 36:3991-3996, 2002.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, CRC Press, 1987. 315p.
- KANABO, I.A.K. & GILKES, R.J. The role of soil pH in the dissolution of phosphate rock fertilizers. *Fert. Res.*, 12:165-173, 1987.
- KELLER, A.; STEIGER, B.V.; van der ZEE, S.E.A.T. & SCHULIN, R. A stochastic empirical model for regional heavy-metal balances in agroecosystems. *J. Environ. Qual.*, 30:1976-1989, 2001.
- MA, Q.Y.; TRAINA, S.J. & LOGAN, T.J. *In situ* lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.*, 27:1803-1810, 1993.
- MA, Q.Y.; TRAINA, S.J.; LOGAN, T.J. & RYAN, J.A. Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni and Zn on Pb immobilization by hydroxiapatite. *Environ. Sci. Technol.*, 28:1219-1228, 1994.
- MORERA, M.T.; ECHEVERRÍA, J.C.; MAZKIARÁN, C. & GARRIDO, J.J. Isotherms and sequential extraction for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environ. Poll.*, 113:135-144, 2001.
- RHOADES, J.D. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. In: SPARKS, D.L., eds. *Methods of soil analysis – part 3, chemical methods*. Madison, Soil Science Society of America, 1996. p.417-435.
- ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soil-plant systems. In: ROSS, S.M., ed. *Toxic metals in soil-plant system*. Chichester, John Wiley, 1994. p.63-152.
- SALAM, A.K. & HELMKE, P.A. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. *Geoderma*, 83:281-291, 1998.
- SHUMAN, L.M. Effect of phosphorus level on extractable micronutrients and their distribution among soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:136-141, 1988.
- SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A. & CHANG, A.C. Heavy metal sequential extraction methods – A modification for tropical soils. *Chemosphere*, 64:1929-1938, 2007b.
- SILVEIRA, M.L.; CHANG, A.C.; ALLEONI, L.F.R.; O'CONNOR, G.A. & BERTON, R. Metal-associated forms and speciation in biosolids-amended Oxisols. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 38:851-869, 2007a.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. & GUILHERME, L.R.G. Biosolids and heavy metals in soils. *Sci. Agric.*, 60:793-806, 2003.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. & CAMARGO, O.A. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 33:3581-3592, 2002.
- SMITH, S.T. Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. *Environ. Poll.*, 85:321-327, 1994a.
- SMITH, S.T. Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. II. Cadmium uptake by crops and implications for human dietary intake. *Environ. Poll.*, 86:5-13, 1994b.
- USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices (compact disc). Washington, 1996.
- WONG, J.W. & FANG, M. Effects of lime addition on sewage sludge composting process. *Water Res.*, 34:3691-3698, 2000.
- XU, Y. & SCHWARTZ, F.W. Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxyapatite surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 28:1472-1480, 1994.