

SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO COMO AMENIZANTE DE SOLOS CONTAMINADOS COM CÁDMIO E CHUMBO⁽¹⁾

Enio Tarso de Souza Costa⁽²⁾, Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽³⁾,
Nilton Curi⁽³⁾, Luiz Carlos Alves de Oliveira⁽⁴⁾, Elton Luiz Visioli⁽⁵⁾
& Guilherme Lopes⁽⁵⁾

RESUMO

A poluição do solo com elementos-traço tem sido motivo de preocupação nos últimos anos, o que justifica melhor conhecimento da disponibilidade desses elementos no ambiente, visando amenizar seus efeitos em áreas contaminadas. Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de um subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com Cd e Pb. Foram utilizados um Neossolo Quartzarênico (930 g kg⁻¹ de areia, 20 g kg⁻¹ de silte e 50 g kg⁻¹ de argila) e um Latossolo Vermelho (360 g kg⁻¹ de areia, 100 g kg⁻¹ de silte e 540 g kg⁻¹ de argila) contendo 15 % de solo contaminado com Cd e Pb. Foram feitas cinco repetições testando-se o efeito da aplicação do subproduto *in natura* a 0; 0,25; 0,50; 1,00; e 2,00 %. Para comparação, utilizaram-se calcário, silicato e turfa a 0,25; 0,50; e 2,00 %, respectivamente, e cada um dos solos sem contaminação. Cultivou-se *B. decumbens*, fazendo coletas de lixiviado e determinando o pH e a CE. As concentrações de Cd e Pb foram avaliadas no lixiviado não-filtrado e filtrado (0,45 µm). Avaliaram-se a produção de matéria seca de raízes (MSR) e da parte aérea (MSPA) e as quantidades de Cd e Pb em ambas após digestão nitroperclórica. Os amenizantes contribuíram para aumentar o pH dos lixiviados do Neossolo Quartzarênico e do Latossolo Vermelho, tendo este último apresentado menores valores de condutividade eletrolítica quando comparado ao primeiro. Os teores de Cd nos lixiviados filtrados (fração solúvel) foram os mesmos dos lixiviados não-filtrados, enquanto os de Pb apresentaram diferenças. As produções de MSR e MSPA aumentaram com o aumento das taxas de aplicação do subproduto, e a quantidade de Cd na MSPA da *B. decumbens* foi maior que a de Pb.

Termos de indexação: elementos-traço, remediação, lixiviado, matéria seca.

⁽¹⁾ Extraído da Dissertação de Mestrado apresentada pelo primeiro autor ao Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras – UFLA. Financiado pela CAPES e ALCOA. Recebido para publicação em abril de 2008 e aprovado em setembro de 2008.

⁽²⁾ Doutorando do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras (MG). Bolsista da FAPEMIG. E-mail: eniotarso@yahoo.com.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. Bolsista do CNPq. E-mails: guilherm@ufla.br; niltcuri@ufla.br

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Química, UFLA. Bolsista do CNPq. E-mail: luizoliveira@ufla.br

⁽⁵⁾ Alunos de Iniciação Científica do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. Bolsista CNPq. E-mails: eltonvisioli@yahoo.com.br; guilhermlopes@yahoo.com.br

SUMMARY: ALUMINUM INDUSTRY BY-PRODUCT AS AN AMENDMENT FOR CADMIUM AND LEAD-CONTAMINATED SOILS

*Soil pollution with trace elements has been of great concern in the last years due to the increase in contaminated areas, which calls for a better understanding of trace element availability and environmental remediation. This study evaluated the performance of an aluminum industry by-product as soil amendment in Cd- and Pb-contaminated soils. Samples of a sandy (50 g kg⁻¹ clay) and a clayey (540 g kg⁻¹ clay) soil were mixed with polluted soil (15 %) with high Cd and Pb concentrations and then treated with increasing doses: 0, 0.25, 0.50, 1.00, and 2.00 % (dry weight basis) - of an Al industry by-product. Additional treatments for comparison purposes consisted of: lime, a silicate by-product and turf, at rates of 0.25, 0.50, and 2.00 % respectively, as well as the non-contaminated soils. Plant and soil parameters were evaluated as follows: i) root and shoot dry matter production of *Brachiaria decumbens* and the respective Cd and Pb concentrations; and, ii) soil Cd and Pb concentrations, as well as the pH and the electrolytic conductivity (EC) of soil leachates. Cadmium and lead concentrations were measured in both unfiltered and 0.45 µm- filtered leachates, and Cd and Pb amounts in the plant roots and shoots were measured after nitric-perchloric digestion. Metal analysis were performed by either flame or graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. Increasing the application rates of the Al industry by-product caused an increase in pH of the leachates and yielded higher EC values in the sandy than in the clayey soil. Unlike Cd, the Pb concentration differed between filtered and non-filtered soil leachates. The Al industry by-product favored the root and shoot dry matter production of *B. decumbens* and reduced Cd concentrations in the latter (mg kg⁻¹) while the Pb concentration was not significantly altered.*

Index terms: trace elements, remediation, leachate, dry matter.

INTRODUÇÃO

A poluição do solo com elementos-traço tem sido motivo de preocupação nos últimos anos, devido ao aumento dos registros de áreas contaminadas. Essas áreas podem colocar em risco a sustentabilidade do ambiente por serem alguns desses elementos persistentes, acumulativos e maléficos aos organismos vivos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

A mobilidade desses elementos-traço e, conseqüentemente, a sua toxicidade estão relacionadas à capacidade do solo de mantê-los retidos em sua fase sólida, tornando-os indisponíveis para serem absorvidos pelas plantas, erodidos e, ou, lixiviados (McBride, 1994). A grande complexidade e heterogeneidade dos solos resulta em uma gama de parâmetros que interagem entre si, exigindo estudos bastante criteriosos para a tomada de decisões com relação à reabilitação de determinada área.

Várias são as técnicas empregadas na remediação de áreas contaminadas (vitrificação, lavagem do solo, cobertura do solo, escavação e fitorremediação) (Accioly & Siqueira, 2000, Mulligan et al., 2001). Na avaliação dessas áreas, deve-se considerar uma série de fatores não só relacionados à técnica em si, mas também à área e às exigências dos órgãos ambientais (Vangronsveld & Ruttens, 1999). Uma técnica, por si só, muitas vezes, não é eficaz, devendo ser associada a outra para a obtenção de melhores resultados. Na

fitorremediação, tem sido muito estudado o emprego de plantas tolerantes em associação com amenizantes numa técnica mista denominada fitoestabilização (Vangronsveld & Ruttens, 1999; Accioly & Siqueira, 2000). Dentre os amenizantes mais utilizados, podem ser citados o calcário, o gesso, o fosfato, os óxidos de Fe e Al, compostos orgânicos, a beringita, e as cinzas (Mulligan et al., 2001; Lombi et al., 2002a,b; Ciccuc et al., 2003; Accioly et al., 2004; Lombi et al., 2004; Bertocchi et al., 2006; Friesl et al., 2006; Pérez-de-Mora et al., 2007).

A remediação de áreas contaminadas com elementos-traço utilizando-se os mais diversos subprodutos tem sido considerada como uma alternativa promissora em função de uma eficiência já comprovada de muito desses subprodutos e também da grande relação benefício/custo decorrente de seu uso (Friesl et al., 2006; Pérez-de-Mora et al., 2007).

Vários estudos foram feitos com o intuito de avaliar o uso de diferentes resíduos e, ou, subprodutos nos solos visando reduzir a concentração de elementos-traço na solução do solo e minimizar o impacto gerado pela deposição de grande quantidade de rejeitos em áreas isoladas (Gupta & Sharma, 2002; Lombi et al., 2002b). Segundo Gupta & Sharma (2002), um dos subprodutos industriais derivados do processamento do alumínio tem sido utilizado como eficiente adsorvente de elementos-traço – a lama da mineração de Al, também conhecida como lama vermelha, ou

“red mud”, ou resíduo da bauxita (Lombi et al., 2002a,b; Ciccu et al., 2003; Lombi et al., 2004). Rico em óxidos de ferro, esse subproduto apresenta alto potencial em fixar tais elementos e, por isso, tem despertado o interesse em ser testado como amenizante do solo. Porém, há poucas informações quanto à eficácia e à longevidade de seu uso, mormente em condições tropicais.

Não há na literatura estimativa da quantidade da lama da mineração de Al gerada no Brasil, mas podem ser feitas considerando alguns trabalhos e os resultados de estatísticas do Brasil referentes a 2005, que constam no Anuário Mineral Brasileiro (DNPM, 2006), realizadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). A produção bruta do minério com um teor de 35,30 % de Al_2O_3 foi de 31,19 milhões de toneladas, resultando em cerca de 11,01 milhões de toneladas do metal. Considerando que 1 t de alumínio extraído resulta em 1,5 t de lama (Brunori et al., 2005), estima-se que a produção de lama no Brasil, em 2005, foi de aproximadamente 16,52 milhões de toneladas. Considerando a reserva lavrável, o potencial de geração do rejeito é de 3,24 bilhões de toneladas. Esse material vem sendo depositado em barragens de rejeitos com fundo impermeabilizado, inutilizando grandes áreas para sua construção. Esses depósitos constituem um passivo ambiental para a empresa, além do risco associado ao enorme volume de material armazenado (Brunori et al., 2005), e a solução de estocagem economicamente não recomendada devido aos custos para construção e manutenção.

Considerando-se o potencial de utilização de resíduos como amenizantes de solos contaminados, este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de um subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com Cd e Pb.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados dois solos com textura, teor de matéria orgânica e mineralogia contrastante: um Neossolo Quartzarênico (RQ), contendo 930 g kg^{-1} de areia, 20 g kg^{-1} de silte e 50 g kg^{-1} de argila, e um Latossolo Vermelho (LV), contendo 360 g kg^{-1} de areia, 100 g kg^{-1} de silte e 540 g kg^{-1} de argila. Os teores de matéria orgânica (dag kg^{-1}) do RQ e do LV foram de 1,2 e 2,8, respectivamente. Com base no resultado do ataque sulfúrico, o teor de óxidos (g kg^{-1}) do RQ foi de 30,6 de SiO_2 , 35,8 de Al_2O_3 , 11,0 de Fe_2O_3 , 4,7 de TiO_2 e 0,0 P_2O_5 ; e do LV foi de 93,2 de SiO_2 , 258,4 de Al_2O_3 , 95,1 de Fe_2O_3 , 19,9 de TiO_2 , e 0,8 de P_2O_5 . Adicionou-se a esses solos outro contaminado com elementos-traço restante de atividades de mineração. O solo contaminado foi misturado a cada um não-contaminado, a fim de se obterem teores elevados de elementos-traço no substrato final, sem comprometer o desenvolvimento das plantas. A proporção usada foi

1,5 kg de solo contaminado para 8,5 kg de solo não-contaminado, resultando em um solo com 15 % de contaminação.

Utilizaram-se, como testemunhas, os dois tipos de solo sem contaminação e os solos contaminados sem nenhum tipo de amenizante. Para comparação, foram também utilizados dois amenizantes inorgânicos (calcário na proporção de 0,25 % e um silicato a 0,50 %) e um orgânico (turfa a 2,00 %). A lama da mineração de Al foi usada nas proporções de 0,25, 0,50, 1,00 e 2,00 %, com base em peso, correspondendo a 5, 10, 20 e 40 t ha^{-1} . Essas proporções foram feitas, considerando que o amenizante será incorporado ao solo em uma profundidade de 0,20 m. Os solos e os amenizantes usados foram previamente secos ao ar e passados em peneira com malha de 2 mm de diâmetro.

A lama da mineração de Al é um material alcalino que apresenta pH em água (1:2,5) igual a 10,00 ($\pm 0,00$). Com base no resultado do ataque sulfúrico, o teor de óxidos da lama da mineração de Al (g kg^{-1}) foi de 157,6 de SiO_2 , 316,8 de Al_2O_3 , 155,3 de Fe_2O_3 , 30,6 de TiO_2 , 2,0 de P_2O_5 . As concentrações semitotais de Cd e Pb na lama da mineração de Al extraídas usando a metodologia USEPA 3051A foram de $19,92 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $69,39 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (USEPA, 1998). Mais detalhes da caracterização desse material encontram-se em Costa et al. (2008).

As abreviações que identificam os tratamentos usados e suas respectivas descrições são as seguintes: RQ: Neossolo Quartzarênico, LV: Latossolo Vermelho, SNC: solo não-contaminado, LMA: lama da mineração de Al, Cal: calcário, Sil: silicato, Tur: turfa. As abreviações foram dispostas colocando-se a abreviação do nome do solo seguida da dose e da abreviação do nome do amenizante. Os tratamentos estão identificados da seguinte forma: RQ SNC; RQ 0,00 LMA; RQ 0,25 LMA; RQ 0,50 LMA; RQ 1,00 LMA; RQ 2,00 LMA; RQ 0,25 Cal; RQ 0,50 Sil; RQ 2,00 Tur; LV SNC; LV 0,00 LMA; LV 0,25 LMA; LV 0,50 LMA; LV 1,00 LMA; LV 2,00 LMA; LV 0,25 Cal; LV 0,50 Sil; e LV 2,00 Tur.

Para a montagem do experimento, os vasos foram confeccionados com garrafas de polietileno tereftalato (PET), com 2 dm^3 de capacidade volumétrica. Elas foram cortadas aproximadamente ao meio, de modo a obter o vaso onde foi acondicionado o solo na parte superior e um coletor de lixiviados na parte inferior. As tampas das garrafas foram perfuradas e, antes de serem preenchidas com o solo, foi colocada uma lâ de vidro para possibilitar a coleta de um lixiviado com menor quantidade de materiais particulados. A quantidade de solo usada em cada vaso foi de 1,5 kg de Neossolo Quartzarênico e 1,1 kg de Latossolo Vermelho, ambos ocupando um volume de aproximadamente 1 dm^3 .

Após a mistura dos amenizantes nos solos, os vasos foram mantidos durante 15 dias com um nível de

umidade próximo do nível de capacidade de campo para que se processassem as reações dos amenizantes com os substratos. Esse período foi determinado em pré-experimento, em que quantidades de lama da mineração de Al foram adicionadas aos solos e as leituras de pH feitas a cada dois dias, consideradas estáveis quando as variações nas leituras foram inferiores a 0,2 unidade de pH. Encerrado o período de incubação, retiraram-se 20 cm³ do substrato e, em seguida, procedeu-se à sementeira da *Brachiaria decumbens*. As amostras simples contendo 20 cm³ do substrato coletadas dos cinco vasos pertencentes a cada tratamento foram homogeneizadas, de modo a se obter uma amostra composta. Essas amostras foram secas ao ar para posterior análise de fertilidade, segundo Vettori (1969) e Embrapa (1997), bem como para a determinação das quantidades semitotais de Cd e Pb pelo método USEPA 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998). Os resultados das análises de fertilidade e dos teores semitotais encontram-se nos quadros 1 e 2, respectivamente.

As leituras de Cd e Pb nos extratos foram feitas usando-se espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) de chama (leituras na faixa de concentração de mg L⁻¹), ou com forno de grafite (leituras na faixa de concentração de µg L⁻¹). O controle de qualidade das análises foi feito por meio de amostras de solo com concentrações de Cd e Pb conhecidas do *North American Proficiency Test Program* da *Soil Science Society of America*.

Para garantir uma germinação homogênea das sementes, procedeu-se à quebra da dormência (Brasil, 1992) para posterior sementeira. A escolha da *Brachiaria decumbens* ocorreu em função do seu crescimento bastante agressivo, proporcionando uma rápida cobertura do solo. Após a germinação, foram feitos desbastes, deixando-se seis plantas por vaso.

Após a sementeira, nos primeiros 10 dias, as irrigações foram feitas com solução de sulfato de cálcio (CaSO₄ 2H₂O) 10⁻⁴ mol L⁻¹, para estimular o desenvolvimento de raízes, e depois com água deionizada, procurando-se manter um fluxo

Quadro 1. Atributos químicos dos solos antes da sementeira

Identificação	Atributos químicos ⁽¹⁾														
	pH	P	K	Na	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	SB	t	T	V	m	ISNa	MO
	mg dm ⁻³⁽²⁾				cmol _c dm ⁻³⁽²⁾					%		dag kg ⁻¹⁽²⁾			
Neossolo Quartzarênico															
RQ SNC	5,6	137,7	114	25,8	1,2	0,2	0,2	1,9	1,8	2,0	3,7	48,6	10	5,61	1,0
RQ 0,00 LMA	5,9	145,3	142	27,6	1,2	0,4	0	1,5	2,1	2,1	3,6	58,1	0	5,77	1,3
RQ 0,25 LMA	5,9	149,3	162	114,1	1,4	0,6	0	1,7	2,9	2,9	4,6	63,1	0	17,05	1,2
RQ 0,50 LMA	6,1	137,7	172	187,7	1,8	0,8	0	1,3	3,9	3,9	5,2	74,8	0	21,14	1,3
RQ 1,00 LMA	6,5	149,3	172	496,8	2,0	1,3	0	1,0	5,9	5,9	6,9	85,5	0	36,61	1,2
RQ 2,00 LMA	7,2	149,3	172	874,0	2,7	0,8	0	0,8	7,7	7,7	8,5	90,6	0	49,10	1,3
RQ 0,25 Cal	6,7	137,7	156	36,8	2,5	1,0	0	1,3	4,1	4,1	5,4	75,7	0	3,94	1,2
RQ 0,50 Sil	6,5	149,3	151	29,4	1,4	0,9	0	1,3	2,8	2,8	4,1	68,4	0	4,53	0,5
RQ 2,00 Tur	5,5	175,7	156	31,3	1,8	1,3	0	1,9	3,6	3,6	5,5	65,7	0	3,74	2,1
Latossolo Vermelho															
LV SNC	4,9	0,9	25	46,0	0,4	0,2	0,8	5,0	0,9	1,7	5,9	14,7	48	12,05	2,9
LV 0,00 LMA	5,7	2,8	33	44,2	0,9	1,2	0	3,6	2,4	2,4	6	39,7	0	8,11	2,7
LV 0,25 LMA	6,0	3,4	34	276,0	0,8	1,0	0	3,2	3,1	3,1	6,3	49,1	0	38,83	2,7
LV 0,50 LMA	6,3	3,7	42	478,4	0,9	0,8	0	2,9	3,9	3,9	6,8	57,3	0	53,47	2,7
LV 1,00 LMA	6,8	4,3	42	699,2	1,5	0,3	0	2,3	5	5	7,3	68,3	0	61,41	3,3
LV 2,00 LMA	7,3	4,6	55	956,8	1,8	0,7	0	1,5	6,8	6,8	8,3	81,9	0	61,18	2,7
LV 0,25 Cal	6,6	3,4	36	47,8	2,9	1,6	0	1,9	4,8	4,8	6,7	71,6	0	4,33	3,4
LV 0,50 Sil	6,6	2,8	31	44,2	1,3	0,4	0	3,2	2,0	2,0	5,2	38,1	0	9,76	2,9
LV 2,00 Tur	6,1	4,6	50	53,4	2,4	1,0	0	3,2	3,8	3,8	7,0	54	0	6,17	3,4

⁽¹⁾ Atributos químicos: pH: pH em água (relação 1: 2,5); P (fósforo), K (potássio), Na (sódio): extrator Mehlich-1; Ca (cálcio), Mg (magnésio), Al (alumínio): extrator KCl 1 mol L⁻¹; H + Al (hidrogênio + alumínio): extrator SMP; SB (soma de bases trocáveis); t (capacidade de troca catiônica efetiva); T (capacidade de troca catiônica em pH 7,0); V (índice de saturação de bases); m (índice de saturação de alumínio); ISNa (índice de saturação de sódio); MO (matéria orgânica): oxidação: Na₂Cr₂O₇ 0,67 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 5 mol L⁻¹. Atributos como: pH, P, K, Na, Ca, Mg, Al e H + Al foram feitos conforme Embrapa (1997), MO segundo Vettori (1969).

⁽²⁾ Os valores são referentes a uma amostra composta obtida de cinco amostras simples retiradas das cinco parcelas de cada tratamento após incubação de 15 dias, com os solos mantidos com umidade próxima à capacidade de campo. RQ: Neossolo Quartzarênico, LV: Latossolo Vermelho, SNC: solo não-contaminado, LMA: lama da mineração de Al, Cal: calcário, Sil: silicato, Tur: turfa e 0,00; 0,25; 0,50; 1,00; e 2,00: proporção em porcentagem dos amenizantes aplicados correspondendo a 0, 5, 10, 20, e 40 t ha⁻¹.

Quadro 2. Teores semitotais de cádmio e chumbo dos tratamentos antes da semeadura

Tratamento	Determinação ⁽¹⁾	
	Cd	Pb
	mg kg ⁻¹	
	Neossolo Quartzarênico	
RQ SNC	0,33	1,75
RQ 0,00 LMA	14,11	114,27
RQ 0,25 LMA	14,55	132,73
RQ 0,50 LMA	12,69	95,03
RQ 1,00 LMA	17,23	98,81
RQ 2,00 LMA	13,49	109,96
RQ 0,25 Cal	13,32	96,75
RQ 0,50 Sil	14,71	106,17
RQ 2,00 Tur	13,63	101,11
	Latossolo Vermelho	
LV SNC	0,02	8,95
LV 0,00 LMA	17,30	128,18
LV 0,25 LMA	16,36	120,99
LV 0,50 LMA	17,56	117,26
LV 1,00 LMA	16,26	121,01
LV 2,00 LMA	17,34	137,88
LV 0,25 Cal	15,75	120,09
LV 0,50 Sil	17,71	128,66
LV 2,00 Tur	17,54	128,66

⁽¹⁾ Determinações das quantidades semitotais de metais pelo método USEPA 3051A (USEPA, 1998) de uma amostra composta obtida de cinco amostras simples retiradas das cinco parcelas de cada tratamento, após incubação de 15 dias e com os solos mantidos com umidade próxima à capacidade de campo. RQ: Neossolo Quartzarênico, LV: Latossolo Vermelho, SNC: solo não-contaminado, LMA: lama da mineração de Al, Cal: calcário, Sil: silicato, Tur: turfa e 0,00; 0,25; 0,50; 1,00 e 2,00: proporção em porcentagem dos amenizantes aplicados correspondendo a 0, 5, 10, 20 e 40 toneladas por hectare.

descendente para evitar que houvesse uma concentração de sais na superfície devido à evaporação, o que poderia impedir a germinação das sementes e o desenvolvimento das plantas.

Foram feitas três adubações via fertirrigação, sendo a primeira aos 10 dias após a semeadura e as outras duas com 22 e 35 dias. Foram realizadas também duas aplicações foliares de sulfato ferroso amoniacal $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ na dose de 1 g L^{-1} , devido aos sintomas de deficiência de ferro. As doses de nutrientes aplicadas foram as seguintes: 300 de N, 200 de P, 300 de K, 75 de Ca, 30 de Mg, 50 de S, 0,5 de B, 1,5 de Cu, 5 de Fe, 10 de Mn e 0,1 de Mo (valores em mg dm^{-3}). Com exceção de N e K, que foram parcelados em três aplicações, os outros nutrientes foram aplicados todos na primeira adubação.

Antes da coleta das plantas (45 dias após a semeadura), aplicou-se uma irrigação com uma lâmina excessiva de água para coleta de lixiviado. Mediram-se os volumes coletados, procedendo-se, em seguida, às leituras de pH e de condutividade eletrolítica (CE). Uma alíquota do lixiviado foi filtrada em $0,45 \mu\text{m}$ (fração solúvel) e outra simplesmente

retirada para leitura de Cd e Pb (fração total), usando-se EAA de chama e, ou, com forno de grafite.

Na coleta das plantas, 45 dias após a semeadura, separou-se a parte aérea das raízes e ambas foram lavadas com água deionizada. A parte aérea e as raízes foram secas em estufa com circulação forçada de ar, em temperatura de, aproximadamente, $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a secagem, ambas as partes foram pesadas separadamente, para a avaliação da produção de matéria seca de raiz e parte aérea e, logo em seguida, a parte aérea foi triturada para determinação de Cd e Pb pela digestão nitroperclórica (Malavolta et al., 1989). Nos extratos da digestão, as leituras de Cd e Pb foram feitas utilizando-se EAA de chama (mg L^{-1}) ou com forno de grafite ($\mu\text{g L}^{-1}$). Ressalta-se que não foi feita a digestão das raízes, devido à baixa produção de matéria seca em alguns tratamentos e ao foco do trabalho estar direcionado à avaliação de um amenizante, não sendo o principal alvo a acumulação do elemento pelas plantas e sim a redução de sua fitotoxicidade para a produção de matéria seca para cobertura da área remediada.

O experimento foi composto de um fatorial do tipo 2:9 (dois solos e nove categorias de amenizantes). O delineamento foi inteiramente casualizado, com cinco repetições para cada tratamento, perfazendo um total de 90 parcelas. Para análise estatística dos resultados, utilizou-se o programa Sisvar, no qual processou-se a análise de variância e dos contrastes para as comparações e regressões.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito dos amenizantes sobre o pH e a CE dos lixiviados de solo

O pH dos lixiviados (Figura 1) dos tratamentos com Neossolo Quartzarênico e Latossolo Vermelho, contaminado com Cd e Pb e amenizado com a lama da mineração de Al apresentou comportamento quadrático atingindo valores máximos de 8,5 e 7,9, respectivamente, com a maior dose do amenizante (2,00 %). Esses resultados evidenciam a capacidade do amenizante em alterar o pH do solo e do eluente. Resultados semelhantes foram encontrados em um experimento utilizando colunas de lixiviação, nos quais os valores de pH dos lixiviados encontrados por Ciccu et al. (2003) situaram-se entre 5 e 6 para a coluna que continha somente solo contaminado com $12.245 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb, 3.366 mg kg^{-1} de Zn, 444 mg kg^{-1} de Cu e 25 mg kg^{-1} de Cd, e acima de 8 quando tratou esse solo com cinzas e lama da mineração de Al.

A lama da mineração de Al aplicada a 1,00 e 2,00 % foi superior aos demais amenizantes (calcário, silicato e turfa) e ao solo não-contaminado para o Neossolo Quartzarênico e somente a 2,00 % para o Latossolo Vermelho. Os tratamentos contendo o Neossolo

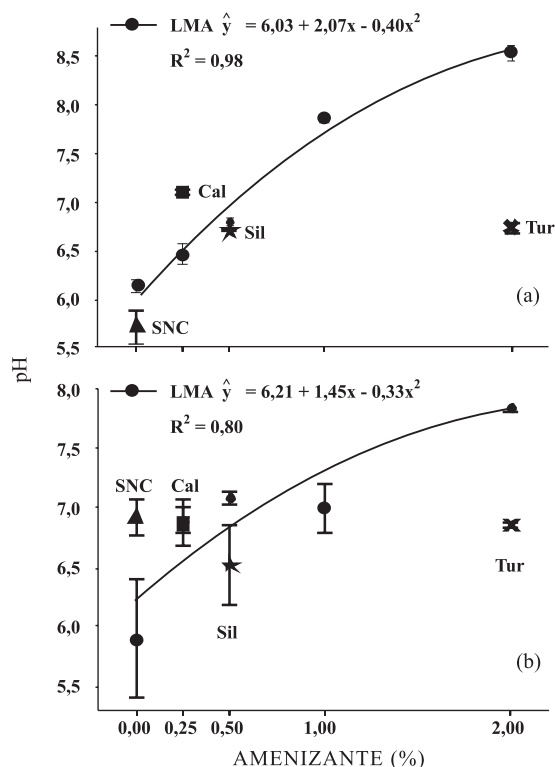


Figura 1. Valores médios de pH nos lixiviados do Neossolo Quartzarênico (a) e do Latossolo Vermelho (b) contaminados com Cd e Pb coletados no término do experimento. LMA: lama da mineração de Al, SNC: solo não-contaminado, Cal: calcário, Sil: silicato, e Tur: turfa.

Quartzarênico resistiram menos à ação dos amenizantes em alterar o pH do eluente, devido ao menor poder tamponante desse solo, enquanto nos tratamentos em que foi usado o Latossolo Vermelho, essa resistência foi maior, pelo fato de o solo apresentar maior poder tamponante. Isso se deve ao fato do Latossolo Vermelho ser mais argiloso e, portanto, apresentar maior área superficial específica para a retenção de solutos, além de ser rico em minerais como os óxidos e apresentar maior conteúdo de matéria orgânica, quando comparado com o Neossolo Quartzarênico.

O poder alcalinizante do amenizante em estudo foi verificado também por Bertocchi et al. (2006) em trabalho realizado para avaliar, dentre outras variáveis, a capacidade de neutralizar os rejeitos de mina altamente ácidos. Para isso, montaram-se colunas de lixiviação e mediu-se o pH do lixiviado, que variou de 1,94 a 3,03 na coluna que continha o rejeito contaminado de mina, de 4,8 a 6,9 na coluna com rejeito de mina misturado com lama da mineração de Al, e de 5,7 a 7,6 na coluna com rejeito de mina com cinzas.

A condutividade eletrolítica (CE, em dS m^{-1}) dos lixiviados do Neossolo Quartzarênico e do Latossolo Vermelho contaminado com Cd e Pb e tratados com

lama da mineração de Al apresentaram comportamentos quadráticos (Figura 2). Vale ressaltar que a dificuldade na uniformidade do volume de lixiviado coletado pode dificultar na visualização dos efeitos dos tratamentos para diversas variáveis analisadas. Dentre estas, tem-se a condutividade eletrolítica, que, espera-se, em volume de lixiviado menor, dentro de determinado tratamento, apresente maior valor. Bertocchi et al. (2006) verificaram, em experimento com colunas de lixiviação, que a condutividade eletrolítica reduziu-se quando o volume da solução percolante aumentou. Os autores constataram variações de 11,13 a 0,6 mS cm^{-1} (o mesmo que dS m^{-1}) na coluna contendo rejeito contaminado de mina; 12,69 a 0,59 mS cm^{-1} na coluna com rejeito de mina misturado com lama da mineração de Al, e 6,63 a 0,15 mS cm^{-1} na coluna contendo rejeito de mina com cinzas.

Pode-se observar na figura 2 que as condutividades eletrolíticas nos lixiviados do Neossolo Quartzarênico apresentaram os maiores valores, em comparação com as do Latossolo Vermelho, que pode reter os íons, quando comparados com o Neossolo Quartzarênico,

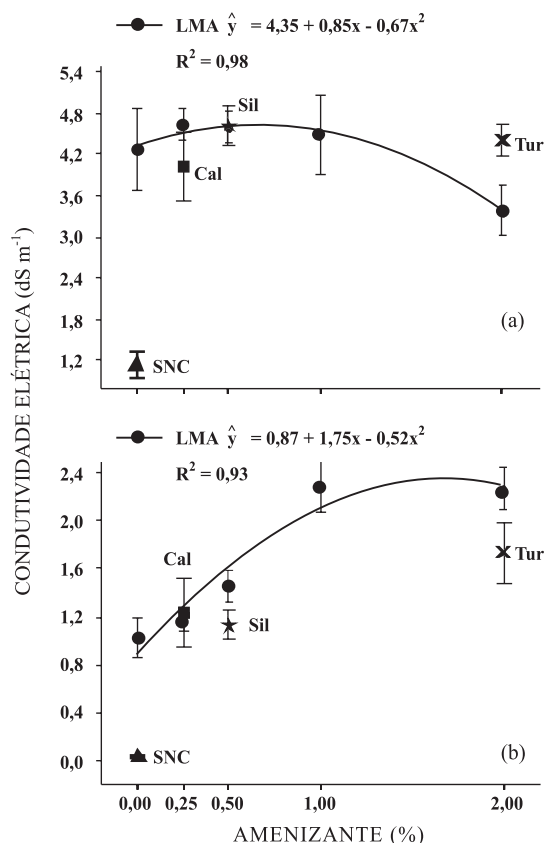


Figura 2. Condutividade eletrolítica (dS m^{-1}) nos lixiviados do Neossolo Quartzarênico (a) e do Latossolo Vermelho (b) contaminados com Cd e Pb coletados no término do experimento. LMA: lama da mineração de Al, SNC: solo não-contaminado, Cal: calcário, Sil - silicato e Tur: turfa.

devido ao seu maior teor de argila, maior área superficial específica, maior quantidade de óxidos e matéria orgânica.

A condutividade eletrolítica no lixiviado aumentou com a maior porcentagem de uso da lama da mineração de Al para o Latossolo Vermelho e para o Neossolo Quartzarênico, exceto para o tratamento a 2,00 % nesse último solo. Essa redução pode estar relacionada ao alto pH do lixiviado ($8,5 \pm 0,0$), o que pode ter contribuído para a precipitação de alguns íons, fazendo com que a condutividade neste caso seja menor. A condutividade eletrolítica de ambos os solos não-contaminados foi menor que a dos demais tratamentos. No Neossolo Quartzarênico, a condutividade eletrolítica do tratamento com a lama da mineração de Al foi semelhante à de outros amenizantes (calcário, silicato e turfa), no entanto, no Latossolo Vermelho, a 1,00 e 2,00 %, a CE foi superior. Devido ao maior poder de retenção do Latossolo Vermelho, somente quantidades maiores de amenizantes são requeridas para provocar alterações na condutividade do lixiviados, o que não ocorre para o Neossolo Quartzarênico.

Lombi et al. (2002b) avaliaram o efeito da lama da mineração de Al na redução da mobilidade e disponibilidade de elementos-traço, comparando-o ao do calcário e ao da beringita. Esses autores concluíram que a aplicação de 2 % de lama funcionou tão bem quanto a aplicação de 5 % de calcário, mas o tratamento com a lama causou um aumento na condutividade eletrolítica dos lixiviados devido ao NaOH neste material.

No experimento conduzido por Ciccu et al. (2003), mediu-se a condutividade eletrolítica em quatro colunas de lixiviação. Eles encontraram valores inicialmente iguais a $4,6 \text{ dS m}^{-1}$ na primeira coluna com solo contaminado com Zn, Cu, Cd e Pb; $6,7 \text{ dS m}^{-1}$ na segunda coluna com uma mistura de solo contaminado mais cinzas; $17,1 \text{ dS m}^{-1}$ na terceira coluna com uma mistura de solo contaminado mais cinzas e lama da mineração de Al; e $27,8 \text{ dS m}^{-1}$ na quarta com uma mistura de solo contaminado mais lama e gesso. Posteriormente, esses valores tenderam, em todos os casos, a diminuir rapidamente para 0,11; 0,16; 0,17; e $0,30 \text{ dS m}^{-1}$, respectivamente, nas mesmas colunas. Observa-se que os valores iniciais nos tratamentos que continham lama da mineração de Al ficaram acima daqueles encontrados neste estudo, embora essa comparação não tenha sido muito precisa, pois o amenizante foi aplicado individualmente e os solos apresentaram características distintas.

Efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd e Pb nos lixiviados de solo

As concentrações de Cd e Pb (mg L^{-1}) nos lixiviados não-filtrados e nos filtrados em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ estão representadas na figura 3. Não houve diferenças nas concentrações de Cd (Figura 3a) nos lixiviados filtrados e não-filtrados. O Pb (Figura 3b) apresentou

um comportamento diferente daquele do Cd, com maiores concentrações nos lixiviados não-filtrados no solo contaminado sem amenizante (RQ 0,00 LMA) e com a lama da mineração de Al a 2,00 % (RQ 2,00 LMA), no Neossolo Quartzarênico, e somente com aplicação da lama da mineração de alumínio a 2,00 % (LV 2,00 LMA) no Latossolo Vermelho. Isso se deve ao fato de o Pb, quando comparado com o Cd,

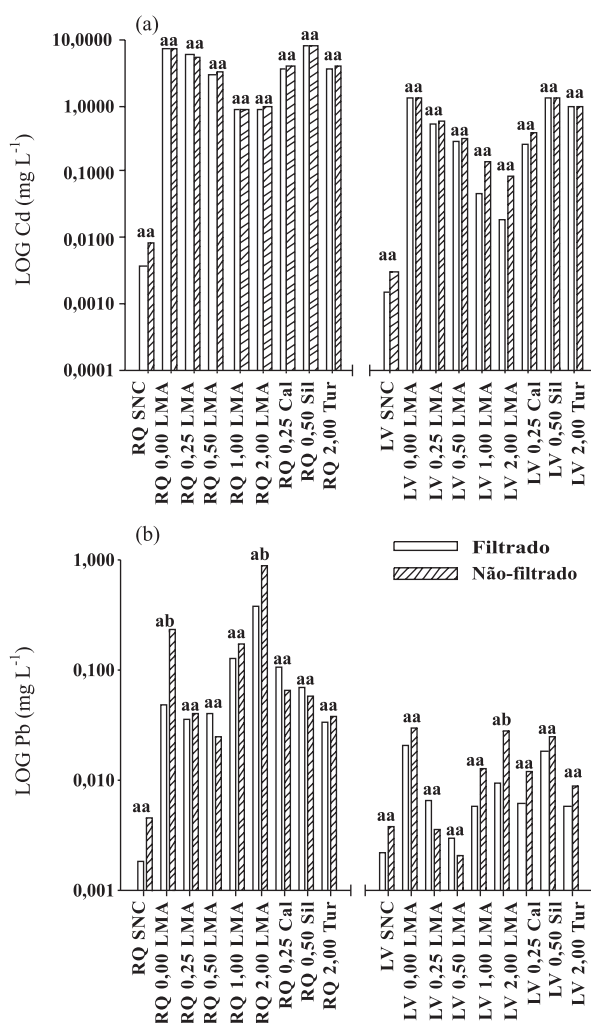


Figura 3. Função logarítmica da concentração de Cd (a) e de Pb (b) (mg L^{-1}) nos lixiviados do Neossolo Quartzarênico (RQ) e do Latossolo Vermelho (LV) contaminados com Cd e Pb e coletados no término do experimento. Os resultados se referem a leituras de Cd e de Pb feitas em uma alíquota de lixiviado filtrado em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e outra não-filtrada, ambas da mesma parcela. LMA: lama da mineração de Al, SNC: solo não-contaminado, Cal: calcário, Sil: silicato, Tur: turfa, e 0,00; 0,25; 0,50; 1,00 e 2,00: proporção em porcentagem dos amenizantes aplicados correspondendo a 0, 5, 10, 20 e 40 t ha^{-1} . As barras, dentro de cada tratamento, seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

apresentar maior afinidade para se ligar a partículas orgânicas e inorgânicas, ficando, neste caso, também presente na forma particulada. Os metais retidos em partículas orgânicas ou inorgânicas ficam retidos na membrana de 0,45 μm , no momento da filtragem, reduzindo, assim, suas concentrações no lixiviado filtrado. Como as amostras filtradas e não-filtradas são acidificadas com ácido nítrico concentrado (HNO_3) para tornar o meio impróprio ao desenvolvimento de fungos durante o armazenamento, os metais, na forma particulada presente no lixiviado que não foi filtrado, são liberados para a solução, resultando em maiores concentrações nas leituras por EAA. Esses resultados sugerem que pode ocorrer uma superestimativa quando se quer determinar os metais biodisponíveis em lixiviados não-filtrados ricos em materiais particulados. Esses metais particulados ficaram inativos até que ocorra no meio mudança que favoreça sua solubilização, quando, então, podem causar toxicidade.

Resultados semelhantes também foram verificados em um experimento em que utilizaram dois lodos do tratamento de água, duas lamas vermelhas e um gesso vermelho como amenizantes de solo contaminado com As e Cu. Lombi et al. (2004) sugerem que não é correto assumir que elementos-traço associados a colóides móveis estão biodisponíveis, e a não-labilidade pode ser importante de várias maneiras devido ao transporte de contaminantes e aos efeitos no ecossistema, porém é um assunto ainda pouco estudado. Se quantidades

significativas de elementos-traço associados a colóides não estiverem em equilíbrio com a solução do solo, então o transporte de metais por um meio reativo, como o solo, pode ser subestimado. Similarmente, os riscos de elementos-traço associados a colóides sobre a biota aquática podem ser superestimados, uma vez que uma quantidade significativa de metais medidos na solução está essencialmente na forma não disponível, desde que não ocorram mudanças na labilidade com o tempo. Os autores ainda relatam que os principais fatores que controlam as transformações dos elementos-traço associados a colóides móveis de formas não lábeis para as formas lábeis permanecem ainda não estudados.

Os teores semitotais de Cd e Pb encontrados nos solos estão descritos no quadro 2. As quantidades de Cd e Pb (mg kg^{-1}) no Neossolo Quartzarênico contaminado foram, em média, 14,22 e 106,85 e, no Latossolo Vermelho, 16,98 e 125,34. Com base nos valores usados para a referência de qualidade de solos, propostos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2005), de $< 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Cd e 17 mg kg^{-1} para o Pb, pode-se observar que os solos se encontram com quantidades acima daquelas usadas como referência da qualidade do solo. Embora os solos tenham sido contaminados intencionalmente pela mistura com um solo contaminado por atividade de mineração, essa comparação é feita somente com o intuito de orientar os valores que estão sendo usados neste estudo.

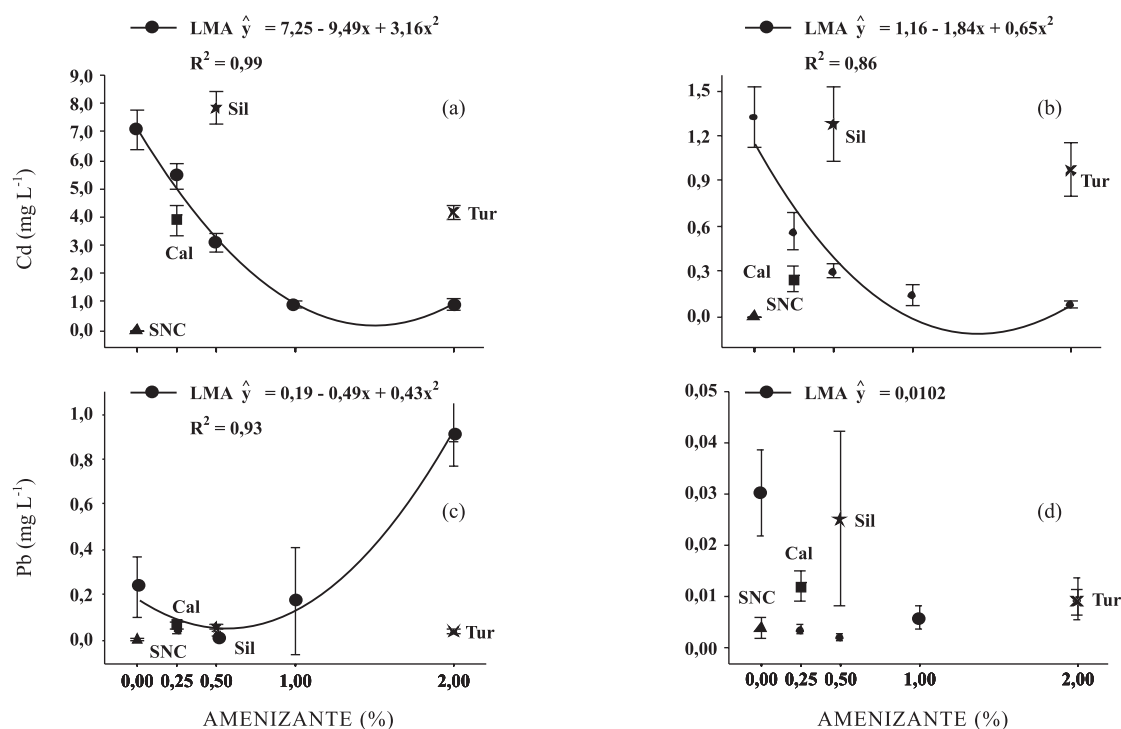


Figura 4. Concentração de Cd e de Pb (mg L^{-1}), respectivamente, no lixiviado do Neossolo Quartzarênico (a e c) e do Latossolo Vermelho (b e d) contaminados com Cd e Pb e coletados no término do experimento. LMA: lama da mineração de Al, SNC: solo não-contaminado, Cal: calcário, Sil - silicato e Tur: turfa.

As concentrações de Cd e Pb (mg L^{-1}) no lixiviado do Neossolo Quartzarênico e Latossolo Vermelho estão representadas na figura 4. As quantidades de Cd (Figura 4a) e Pb (Figura 4c) percoladas foram maiores nos lixiviados do Neossolo Quartzarênico, quando comparados com aqueles do Latossolo Vermelho, sendo as quantidades de Cd maiores que as de Pb. Vale lembrar que alguns atributos do Latossolo contribuem para reter os metais, como maior teor de argila, maior área de superfície, maior quantidade de óxidos, maior conteúdo de matéria orgânica, e podem contribuir para menor remoção por lixiviação. Estes metais, uma vez retidos na matriz do solo ou do amenizante, não são carregados pela solução percolante, a não ser que ocorra o arraste das próprias partículas orgânicas ou do solo.

Esses resultados corroboram os encontrados no experimento realizado por Silva et al. (2003), no qual avaliou-se a disponibilidade temporal de elementos-traço por meio do extrator Mehlich-1, em cinco tipos de solos incubados com diferentes doses de composto urbano. Foi constatado que a disponibilidade dos elementos-traço é afetada pelo teor de argila e de óxidos, além do pH. Este estudo revelou, ainda, que o Cr foi menos afetado que Co, Pb e Cd. No entanto, o comportamento do Co e do Cd foi inverso ao do Pb. Conforme esses autores, os metais Pb e Cr são menos solúveis, ao passo que Ni e Cd são relativamente mais móveis e disponíveis, o que implica maior risco ambiental. Em relação à textura dos solos, os mais tamponados resistem mais às perdas de metais pelo fato de sua adsorção iônica estar diretamente relacionada ao maior teor de argila.

De forma geral, os valores de Cd no lixiviado foram maiores que os de Pb. Esses resultados podem ser explicados pela maior mobilidade do Cd em relação ao Pb decorrente de sua adsorção ou da dessorção que ocorre em função de sua menor afinidade com a superfície adsorvente do solo. Isso tem implicação no tipo de ligação (específica ou não-específica) e sua interação com os atributos químicos (pH, CTC, matéria orgânica) e mineralógicos (óxidos de Fe e Al) (Costa et al., 2007; Pierangeli et al., 2001a,b, 2003, 2005, 2007).

Pode-se observar, no Neossolo Quartzarênico (Figura 4a) e no Latossolo Vermelho (Figura 4b), que a quantidade de Cd diminui com o aumento da adição da lama da mineração de Al, apresentando, ambos os solos, comportamento quadrático. A lama da mineração de Al a 1,00 e 2,00 % no Neossolo Quartzarênico foi mais eficiente em reduzir a concentração de Cd que os outros amenizantes (calcário, silicato e turfa); no Latossolo Vermelho, foi mais eficiente que o silicato e a turfa, e não diferiu do calcário. No caso do Pb (Figura 4c), embora seu modelo também tenha sido polinomial quadrático, seu comportamento foi inverso daquele apresentado pelo Cd, ou seja, ocorreu uma redução seguida de um aumento de sua concentração no lixiviado com as maiores quantidades da lama da mineração de Al aplicada. A aplicação desse amenizante a 1,00 % não

diferiu dos outros amenizantes (calcário, silicato e turfa), no entanto a concentração de Pb no lixiviado superou os demais na taxa de aplicação de 2,00 % (RQ 2,00 LMA). Este fato se deve provavelmente ao maior valor de pH e, conseqüentemente, à maior dispersão do solo e solubilização da matéria orgânica, provocando o arraste principalmente do Pb por esse elemento apresentar maior afinidade com os colóides inorgânicos e orgânicos quando comparado ao Cd (McBride, 1994). Embora não tenha sido quantificado, ficou evidente pela turbidez que os lixiviados dos tratamentos com maiores valores de pH apresentaram maior concentração desses colóides solúveis (cor amarelada). No Latossolo Vermelho, as concentrações de Pb não diferiram entre os tratamentos. Vale ressaltar que o lixiviado analisado não foi filtrado e que parte das quantidades de Cd e Pb determinadas pode estar na forma não disponível por encontrarem-se adsorvidos a partículas, caso não ocorra nenhuma mudança que altere sua labilidade. Este fato já foi discutido anteriormente, com base na figura 3 e nos resultados encontrados no trabalho realizado por Lombi et al. (2004).

Solos contaminados com metais e tratados com lama da mineração de Al e cinzas em colunas de lixiviação já foram estudados por Ciccu et al. (2003) quanto ao comportamento de metais em eluentes. Foi observado que as quantidades de metais nos eluentes foram maiores no início e tenderam a diminuir rapidamente nos primeiros dias. O efeito dessa redução foi atribuído à natureza alcalina dos materiais (como lama da mineração de Al e cinzas) e devido a constituintes potenciais capazes de adsorver os elementos-traço. Resultados semelhantes foram evidenciados por Bertocchi et al. (2006), ao trabalharem também com colunas de lixiviação. Pelos teores de metais no lixiviado, estes autores puderam concluir que a lama da mineração de Al mostrou-se eficiente em remover As, Pb e Zn, provavelmente devido à sua melhor capacidade de se adaptar aos rejeitos de mina altamente ácidos usados no experimento.

Efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd e Pb na planta e no desenvolvimento da *Brachiaria decumbens*

As produções de matéria seca da parte aérea (MSPA) e de raízes (MSR), respectivamente no Neossolo Quartzarênico (Figura 5a,c) e no Latossolo Vermelho (Figura 5b,d), aumentaram com a adição crescente da lama da mineração de Al. De maneira geral, as produções de matéria seca de parte aérea e raiz foram inferiores nos tratamentos aplicados ao Neossolo Quartzarênico em relação aos tratamentos aplicado ao Latossolo Vermelho. A maior produção de matéria seca do Latossolo, quando comparados com o Neossolo, se deve à maior capacidade do Latossolo em reter os metais, reduzindo suas concentrações na solução do solo e possibilitando, assim, melhor desenvolvimento de plantas. Carneiro et al. (2002) avaliaram o

comportamento de espécies herbáceas em relação ao excesso de Cd e Zn em Latossolo Vermelho ácrico típico coletado na profundidade de 0–0,20 m e contaminado pela mistura em diferentes proporções com um solo antropogênico de uma área de deposição de rejeitos industriais. Eles constataram que a maioria das espécies apresentou redução no crescimento com o aumento da concentração desses elementos no solo (teor máximo de Cd nesse solo extraído pelo Mehlich-1 igual a 85 mg dm^{-3}).

Observou-se que o amenizante reduziu a disponibilidade do Cd e do Pb, sendo os melhores resultados obtidos nas produções de matéria seca de raiz e da parte aérea, quando foi utilizado o subproduto a 1,00 % em ambos os solos. Na dose 2,00 %, houve uma pequena redução, o que pode ser atribuído, provavelmente, ao sódio e ao maior valor de pH, por indisponibilizar alguns nutrientes. As produções de matéria seca de parte aérea e raiz do Neossolo Quartzarênico com a lama da mineração de Al aplicada a 1,00 e 2,00 % não diferiram daquela dos outros amenizantes (calcário, silicato e turfa). Já no Latossolo Vermelho, essas mesmas doses não diferiram no amenizante turfa, e foram superiores ao silicato e inferiores ao calcário. Vale ressaltar que todos os amenizantes testados em ambos os solos tiveram suas produções inferiores à do solo não-contaminado. No entanto, ficou comprovada a eficiência dos amenizantes em reduzir a disponibilidade de elementos-traço, tornando o

ambiente mais favorável ao desenvolvimento de plantas. Estudo semelhante a esse foi conduzido em um experimento no qual utilizaram-se diferentes doses de carbonato, gesso, vermicomposto, serragem e solomax, em solo contaminado com Zn, Cd, Cu e Pb. Foi possível constatar alterações na disponibilidade dos metais no solo devido aos efeitos diferenciados dos tratamentos e também que o carbonato foi o material mais eficaz em reduzir a disponibilidade dos metais, especialmente de Cd e Zn, para *Mimosa caesalpiniaefolia* (Ribeiro-Filho et al., 2001).

Com relação à redução da toxicidade dos metais nos tratamentos contendo o Neossolo Quartzarênico, deve-se considerar o teor de P desse solo (Quadro 1). Os maiores valores desse elemento podem estar contribuindo para a redução da toxidez dos metais através da formação de formas insolúveis (Paim et al., 2006). Outra forma de redução da disponibilidade dos metais pelo fósforo seria através da disponibilização de grupos fosfatos de superfície nos quais os cátions poderiam ser adsorvidos formando complexos ternários (McBride, 1994; Guilherme & Anderson, 1998) ou através do aumento do balanço líquido de carga negativa promovido pela adsorção do fósforo na superfície dos minerais (McBride, 1994). A primeira hipótese é considerada mais provável, porque há concentração molar de P disponível no Neossolo Quartzarênico ($4,8 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$) superior às concentrações semitotais de Cd ($0,4 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e Pb ($1,5 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$), sendo as quantidades de P suficientes

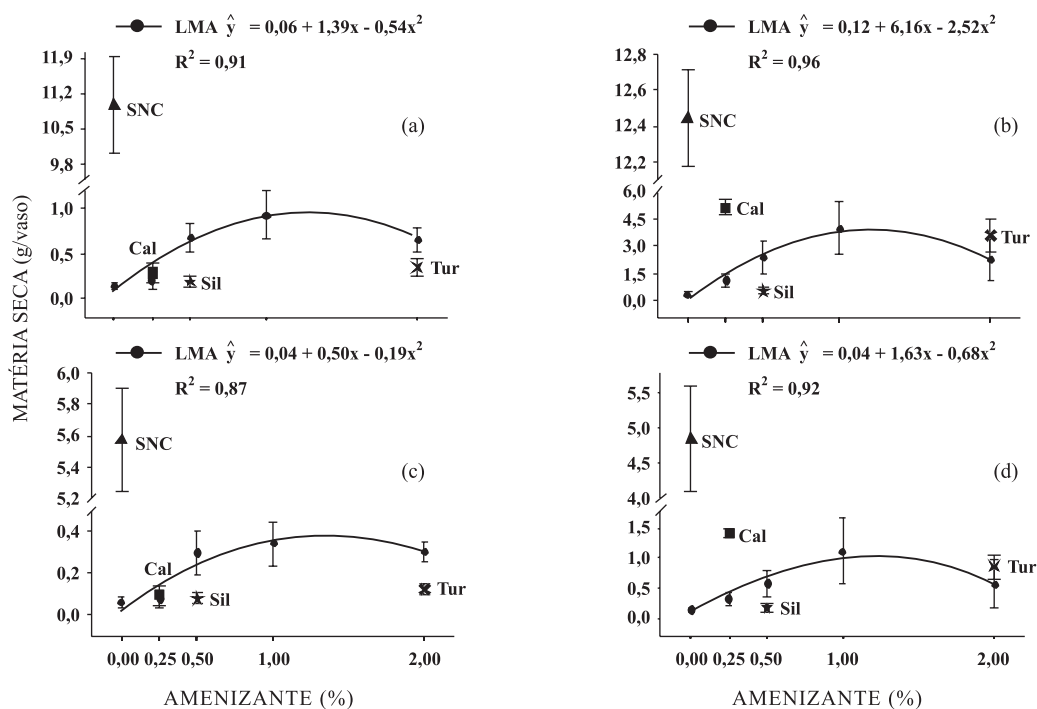


Figura 5. Valores médios da matéria seca da parte aérea (MSPA) e raiz (MSR) de *Brachiaria decumbens* (g/vaso), respectivamente, do Neossolo Quartzarênico (a e c) e do Latossolo Vermelho (b e d) contaminados com Cd e Pb. LMA: lama da mineração de Al, SNC: solo não-contaminado, Cal: calcário, Sil - silicato e Tur: turfa.

para formar precipitado. Já as duas últimas hipóteses são consideradas menos prováveis, devido à quantidade de P e à granulometria e mineralogia do Neossolo Quartzarênico e ainda levando-se em conta os dados de Pierangeli et al. (2004), que verificaram efeito da adição de 1 g kg^{-1} ($32,3 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) de P no pré-tratamento de Latossolos somente para o Pb em amostras de horizontes B. No entanto, mesmo havendo essas possibilidades, vale lembrar que a quantidade de fosfato foi semelhante em todos os tratamentos com o Neossolo Quartzarênico e que, mesmo assim, foi evidente o efeito desses metais na produção da *Brachiaria decumbens*, o que foi comprovado pelas baixas produções de MSPA e MSR obtidas no tratamento com o solo contaminado sem amenizante (RQ 0,00 LMA). Dessa forma, embora o P possa estar contribuindo como um amenizante, deve-se considerar o efeito da lama da mineração de Al em reduzir a toxicidade desses elementos, proporcionando maior produção de matéria seca.

Estudo comparando a eficiência da lama da mineração de Al com o calcário e a beringita na redução da fitotoxicidade de elementos-traço foi conduzido para avaliar as respostas de um conjunto de indicadores biológicos, como crescimento de plantas, consumo de metais e o tamanho, a funcionalidade e a diversidade de comunidades microbianas dos solos (Lombi et al., 2002a). Os autores constataram que os três amenizantes reduziram a fitotoxicidade dos elementos-traço avaliados, aumentando a produção e diminuindo a concentração deles nas plantas. O calcário teve um efeito positivo na amenização da toxicidade dos metais, entretanto a longevidade desse efeito pode ser curta, quando comparada com a da lama e a outros materiais com óxidos de Fe e Al, nos quais o processo de fixação pode aumentar a retenção de metais com o tempo.

As concentrações de Cd (mg kg^{-1}) na matéria seca da parte aérea (Figura 6a,b) foram bem maiores que as de Pb (Figura 6c,d). Os efeitos dos amenizantes foram mais pronunciados para o Cd e Pb nos tratamentos usando Neossolo Quartzarênico (Figura 6a e c), quando comparados com os tratamentos usando o Latossolo Vermelho (Figura 6b,d). Os Neossolos, devido à sua constituição pobre em argilas, óxidos e matéria orgânica, apresentam menor capacidade de manter os metais retidos quando comparado com o Latossolo. Isso significa maior concentração dos metais na solução do solo e, conseqüentemente, maior fitodisponibilidade. Portanto, neste solo, o efeito do amenizante foi mais evidente, dadas as suas próprias características oxidica e alcalina. Estes efeitos foram parcialmente mascarados no Latossolo, devido à sua constituição já naturalmente oxidica.

Resultados semelhantes foram também observados em experimento conduzido para se avaliar o efeito de Cd e Zn no crescimento de arroz em dois solos que receberam doses crescentes de lodo de esgoto enriquecido com metais (Oliveira et al., 2005). Foi

constatado que a produção de matéria seca total em todas as doses aplicadas, ou mesmo na ausência de lodo, se manteve superior no Latossolo Vermelho-Amarelo, quando comparado com o Argissolo Vermelho-Amarelo. Os autores atribuíram este fato aos maiores teores de argila, de óxidos e de matéria orgânica no Latossolo, que, provavelmente, permitiram que quantidade maior de Cd fosse adsorvida especificamente, diminuindo a disponibilidade e os riscos de toxidez desses elementos para as plantas.

Os tratamentos com amenizante lama da mineração de Al ao Neossolo Quartzarênico reduziram as concentrações de Cd (mg kg^{-1}) na matéria seca da parte aérea, seguindo um modelo quadrático (Figura 6a). No Latossolo Vermelho, não houve diferenças entre as concentrações de Cd com as doses do amenizante (Figura 6b). As concentrações de Cd na matéria seca da parte aérea quando a lama da mineração de Al foi aplicada a 1,00 e 2,00 % foram menores que os demais amenizantes (calcário, silicato e turfa) no Neossolo Quartzarênico. No Latossolo, não foram observadas diferenças entre os amenizantes. Em ambos os solos, as concentrações de Cd na matéria seca foram superiores às do solo não-contaminado, embora tenha sido observado para a cultura do arroz, que o Cd e Zn se concentraram nas raízes das plantas, apresentando baixa translocação para as folhas (Oliveira et al., 2005).

O efeito de doses crescentes de Cd sobre o crescimento e a nutrição mineral de mudas de duas espécies de eucalipto foi avaliado em um experimento com solução nutritiva (Soares et al., 2005). Verificou-se um efeito negativo acentuado no crescimento das duas espécies, com o aumento das doses de Cd na solução, o que também inibiu o desenvolvimento de suas raízes. A dose crítica para reduzir 10 % na matéria seca da parte aérea foi baixa: 2,4 e 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para as espécies *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla*, respectivamente. Os níveis críticos de toxidez na parte aérea foram de 14,5 mg kg^{-1} em *E. maculata* e 10,8 mg kg^{-1} de Cd em *E. urophylla*. Foi também observado que o Cd reduziu a translocação de Cu em até 24 mg kg^{-1} para *E. maculata* e 10,8 mg kg^{-1} para *E. urophylla*, e a translocação de Fe caiu, em média, 36 % para as duas espécies. Embora esses autores tenham trabalhado com espécies arbóreas em solução nutritiva, resultados comprovam a toxidez do elemento Cd e, principalmente, sua interferência no transporte de Fe, elucidando uma das possíveis causas da deficiência desse elemento apresentada no estudo, no qual a concentração de Cd na MSPA foi mais elevada, alcançando valores de até 80 mg kg^{-1} no Neossolo Quartzarênico sem amenizante (RQ 0,00 LMA) (Figura 6a,b).

As concentrações de Pb (mg kg^{-1}) na MSPA reduziram-se com o aumento da quantidade do amenizante lama da mineração de Al no Neossolo Quartzarênico, seguindo um modelo quadrático

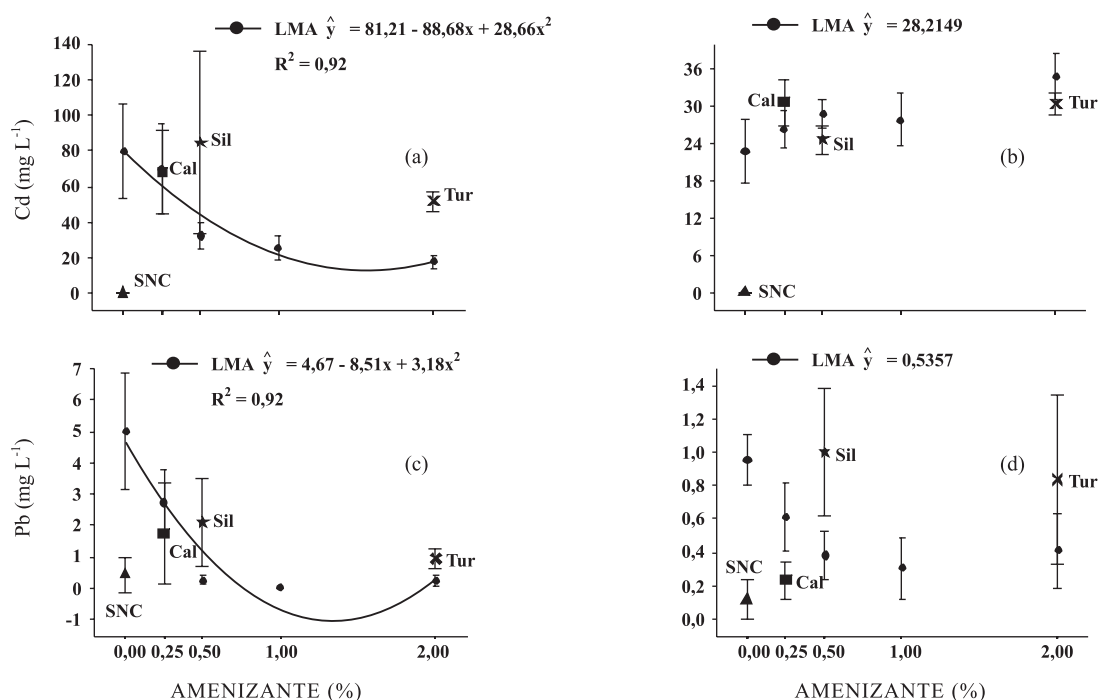


Figura 6. Concentração de Cd e de Pb na matéria seca da parte aérea (MSPA) de *Brachiaria decumbens* (mg kg⁻¹), respectivamente, no Neossolo Quartzarênico (a e c) e no Latossolo Vermelho (b e d) contaminados com Cd e Pb. LMA: lama da mineração de Al, SNC: solo não-contaminado, Cal: calcário, Sil: silicato e Tur: turfa.

(Figura 6c). No Latossolo Vermelho, não foram observadas diferenças entre as quantidades aplicadas de lama da mineração de Al. Nas quantidades aplicadas de 1,00 e 2,00 % da lama da mineração de Al no Neossolo Quartzarênico (Figura 6c), as concentrações de Pb não diferiram no amenizante turfa e foram menores que nos amenizantes calcário e silicato. No Latossolo Vermelho, essas mesmas doses não diferiram dos demais amenizantes. Ambos os solos não-contaminados foram semelhantes às quantidades de lama da mineração de Al a 1,00 e 2,00 %.

A toxidez de elementos-traço em solos contaminados pode impossibilitar o desenvolvimento de plantas. No entanto, a simples utilização de amenizantes, como o calcário e outros, pode possibilitar o desenvolvimento de plantas por meio da redução da toxicidade desses elementos. Accioly et al. (2004) constataram os efeitos do calcário sobre a disponibilidade de Cd e Zn, teores na parte aérea e crescimento das plantas, indicando o potencial desse corretivo como agente amenizante da toxidez de Cd e Zn em mudas de *Eucalyptus camaldulensis* em solos contaminados. Sucessivas aplicações de lodo de esgoto sobre o acúmulo de elementos-traço em plantas de cana-de-açúcar foram avaliadas por Oliveira & Mattiazzi (2001). Eles constataram que as concentrações de Cd, Cr, Ni e Pb nas amostras de plantas de cana-de-açúcar ficaram abaixo dos limites de determinação do método analítico empregado e, no caldo, a presença de Cd, Cr e Ni ficou abaixo de 0,02 mg kg⁻¹.

Um estudo foi conduzido em casa de vegetação para a determinação dos efeitos da lama da mineração de Al na labilidade e biodisponibilidade de metais em solo, na produção de biomassa e no consumo de metais (Friesl et al., 2004). Foi possível constatar, com base nos resultados, que a aplicação de lama da mineração de Al em solo contaminado com elementos-traço pode reduzir as frações de metal lábil no solo e, conseqüentemente, a acumulação de Cd, Ni e Zn nas plantas. Entretanto, a adição de lama em até 5 % com base em peso causou mais desvantagens que vantagens, pois reduziu a labilidade de Cd, Ni, Zn e Pb em solos e diminuiu a acumulação de Cd, Ni e Zn nas plantas de milho, porém aumentou a labilidade e solubilidade de As, Cu, Cr e V no solo. Os autores sugerem que as taxas de aplicação devem ser ajustadas de acordo com as condições de solo (por exemplo, pH) e, em alguns casos, a remoção de poluentes associados à lama da mineração de Al, usando colunas de lixiviação, pode ser necessária.

CONCLUSÕES

1. Os amenizantes contribuíram para aumentar o pH dos lixiviados do Neossolo Quartzarênico e do Latossolo Vermelho, tendo este último apresentado menor valor de condutividade eletrolítica quando comparado ao primeiro.

2. Os teores de Cd nos lixiviados filtrados (fração solúvel) foram os mesmos para os lixiviados não-filtrados, enquanto os de Pb foram inferiores nos lixiviados filtrados.

3. As quantidades de Cd nos lixiviados diminuíram com a aplicação do subproduto, tanto no Neossolo Quartzarênico quanto no Latossolo Vermelho, e as de Pb apresentaram comportamentos distintos em ambos os solos e doses.

4. As produções de matéria seca de raiz e parte aérea de *Brachiaria decumbens* foram maiores no Latossolo Vermelho do que no Neossolo Quartzarênico, e o aumento na taxa de aplicação do subproduto lama da mineração de Al em ambos os solos, até 1,00 %, tendeu a aumentar a produção de matéria seca.

5. As quantidades de Cd na matéria seca da parte aérea de *Brachiaria decumbens* foram mais elevadas que as de Pb.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG e à ALCOA, pela concessão de bolsa e financiamento do projeto.

LITERATURA CITADA

- ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O.; CURTI, N. & MOREIRA, F.M.S. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. R. Bras. Ci. Solo, 28:775-783, 2004.
- ACCIOLY, A.M.A. & SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V. H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1. p.299-352.
- BERTOCCHI, A.F.; GHIANI, M.; PERETTI, R. & ZUCCA, A. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. J. Hazard. Mater., 134:112-119, 2006.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Regras para análise de sementes. Brasília, CLAV/DNDV; SNAD/MA, 1992. 365p.
- BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V. & TORRICELLI, L. Reuse of a treated red mud bauxite waste: Studies on environmental compatibility. J. Hazard. Mater., 117:55-63, 2005.
- CARNEIRO, M.A.C.; SIQUEIRA, J.O. & MOREIRA, F.M.S. Comportamento de espécies herbáceas em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais pesados. Pesq. Agropec. Bras., 37:1629-1638, 2002.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 23 de novembro de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 21 maio 2006.
- COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A. & TEDESCO, M.J. Fracionamento seqüencial de cádmio e chumbo em solo. Ci. Rural, 37:1323-1328, 2007.
- COSTA, E.T.S.; GIULHERME, L.R.G.; CURTI, N.; OLIVEIRA, L.C.A.; LOPES, G. & VISIOLI, E.L. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. Química Nova, 2008. Aceito para publicação.
- CICCU, R.; GHIANI, M.; SERCI, A.; FADDA, S.; PERETTI, R. & ZUCCA, A. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. Miner. Eng., 16:187-192, 2003.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. Anuário mineral brasileiro - 2006. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em jul. de 2008.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FRIESL, W.; FRIEDL, J.; PLATZER, K.; HORAK, O. & GERZABEK, M.H. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: Batch, pot and field experiments. Environ. Pollut., 144:40-50, 2006.
- FRIESL, W.; HORAK, O. & WENZEL, W.W. Immobilization of heavy metals in soils by the application of bauxite residues: Pot experiments under field conditions. J. Plant Nutr. Soil Sci., 167:54-59, 2004.
- GIULHERME, L.R.G. & ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E.A., ed. Adsorption of metals by geomedia: Variables, mechanisms, and model applications. San Diego, Academic Press, 1998. p.209-228.
- GUPTA, V.K. & SHARMA, S. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. Environ. Sci. Technol., 36:3612-3617, 2002.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- LOMBI, E.; HAMON, R.E.; WIESHAMMER, G.; McLAUGHLIN, M.J. & McGRATH, S.P. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper- and arsenic-contaminated soil. J. Environ. Qual., 33:902-910, 2004.
- LOMBI, E.; ZHAO, F.J.; WIESHAMMER, G.; ZHANG, G. & McGRATH, S.P. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Biological effects. Environ. Pollut., 118:445-452, 2002a.

- LOMBI, E.; ZHAO, F.J.; ZHANG, G.; SUN, B.; FITZ, W.; ZHANG, H. & McGRATH, S.P. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Chemical assessment. *Environ. Pollut.*, 118:435-443, 2002b.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estudo nutricional das plantas: Princípios e aplicações. Piracicaba, POTAFOS, 1989. 210p.
- McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York, University Press, 1994. 406p.
- MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N. & GIBBS, B.F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation. *Eng. Geol.*, 60:193-207, 2001.
- OLIVEIRA, C.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MARQUES, V.S. & MAZUR, N. Efeitos da aplicação de lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco na cultura do arroz. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:109-116, 2005.
- OLIVEIRA, F.C. & MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. *Sci. Agric.*, 58:581-593, 2001.
- PAIM, L.A.; CARVALHO, R.; ABREU, C.M.P. & GUERREIRO, M.C. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em áreas de mineração. *Química Nova*, 29:28-33, 2006.
- PÉREZ-DE-MORA, A.; MADRID, F.; CABRERA, F. & MADEJÓN, E. Amendments and plant cover influence on trace element pools in a contaminated soil. *Geoderma*, 139:1-10, 2007.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; ANDERSON, S.J. & LIMA, J.M. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:377-384, 2004.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M. & FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:819-826, 2007.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M. & COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:523-532, 2005.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R. & LIMA, J.M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:269-277, 2001a.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N. & SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 38:737-745, 2003.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N. & SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 36:1077-1084, 2001b.
- RIBEIRO-FILHO, M.R.; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N. & SIMÃO, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:495-507, 2001.
- SILVA, F.C.; SILVA, C.A.; BERGAMASCO, A.F. & RAMALHO, A.L. Efeito do período de incubação e de doses de compostos de lixo urbano na disponibilidade de metais pesados em diferentes solos. *Pesq. Agropec. Bras.*, 38:403-412, 2003.
- SOARES, C.R.F.S.; SIQUEIRA, J.O.; CARVALHO, J.G. & MOREIRA, F.M.S. Fitotoxicidade de cádmio para *Eucalyptus maculata* e *E. urophylla* em solução nutritiva. *R. Árvore*, 29:175-183, 2005.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: SW-846. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods; Office of solid Waste. Washington, DC, 1998. p.1-20.
- VANGRONSVELD, J. & RUTTENS, A. In-situ reclamation techniques for heavy metal contaminated soils. In: SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S.; LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G.; FAQUIN, V.; FURTINI NETO, A.E. & CARVALHO, J.G., eds. *Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas*. Lavras, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, 1999. p.389-404.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura - Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7)