

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

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE  
CONTAMINAÇÃO DE DOIS SOLOS AGRÍCOLAS  
COM LODO DE ESGOTO ENRIQUECIDO COM  
CÁDMIO, CHUMBO E ZINCO**

*Clarice de Oliveira*

SEROPÉDICA - RJ

OUTUBRO - 1998

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

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE  
CONTAMINAÇÃO DE DOIS SOLOS AGRÍCOLAS  
COM LODO DE ESGOTO ENRIQUECIDO COM  
CÁDMIO, CHUMBO E ZINCO**

*Clarice de Oliveira*

Sob a Orientação do Professor  
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

Co-orientação: Ary Carlos Xavier Velloso

*Tese submetida como requisito parcial  
para obtenção do grau de  
**Philosophiae Doctor** em Agronomia,  
Área de Concentração Ciência do Solo*

SEROPÉDICA - RJ  
OUTUBRO - 1998

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE  
CONTAMINAÇÃO DE DOIS SOLOS AGRÍCOLAS  
COM LODO DE ESGOTO ENRIQUECIDO COM  
CÁDMIO, CHUMBO E ZINCO**

*Clarice de Oliveira*

APROVADA EM: 02/10/1998

Prof. Nelson Moura Brasil do  
Amaral Sobrinho  
Depto de Solos - UFRRJ

Prof. Ary Carlos Xavier Velloso  
UENF

Prof. Nelson Mazur  
Depto de Solos - UFRRJ

Prof. Eduardo Lima  
Depto de Solos - UFRRJ

Dr. Ogenis Magno Brilhante  
ENSP - FIOCRUZ

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, pela orientação, encorajamento, ajuda na organização e discussão deste trabalho, com profundo reconhecimento.

Ao Professor Ary Carlos Xavier Velloso pelo apoio, co-orientação e amizade nas minhas atividades durante o curso de Pós-Graduação.

Ao Professor Nelson Mazur, pelo valioso auxílio e sugestões na condução e organização deste trabalho.

A Professora Edna Rienke de Souza pelo incentivo e colaboração durante a redação da tese.

Aos laboratoristas do Departamento de Solos da UFRRJ, Denizia Victorina de Souza, Jorge Luiz Moreira da Silva, Iranir Victorina de Souza, Helena de Castro Soares e Anselmo Eulacier Amorim Boechat pela colaboração na execução dos experimentos e análises.

Aos colegas Valter dos Santos Marques e Juremi de Oliveira Carvalho pela cooperação e companhia na condução dos experimentos.

Ao pesquisador do CNPS, Wilson Santana de Araújo pelo auxílio nas análises químicas.

Aos Bolsistas Aline Alcantara Mesquita, Fabiana Soares dos Santos e Cláudia Caldeira pela dedicação e ajuda nas várias etapas do trabalho de tese.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro pela oportunidade de realizar o Curso de Pós-Graduação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Sra Maria Pereira da Silva e Ana Cristina Ramos pelo otimismo e valiosa ajuda.

*Um agradecimento muito especial ao meu esposo Segundo Urquiaga-Caballero e às minhas filhas Bárbara, Maria Clara e à que em breve trará ainda mais felicidade à nossa família, Ana Alice.*

## **BIOGRAFIA DA AUTORA**

Clarice de Oliveira nasceu em 17 de Abril de 1960, na cidade de Tupi Paulista, situada no interior do Estado de São Paulo. Graduou-se em Química Industrial na Universidade Metodista de Piracicaba, em Fevereiro de 1983. Ingressou no curso de Pós-graduação em Ciência do Solo da UFRRJ no ano de 1985, tendo obtido o grau de Magister Scientiae, em Outubro de 1989. Iniciou, em 1991, o Doutorado em Ciência do Solo e, após concurso público, realizado em Abril de 1996, passou a integrar o Quadro de professores do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, onde vem desenvolvendo suas atividades de Doutorado.

# Índice

1. INTRODUÇÃO .....	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 Lodo de Esgoto - Conceito e Origem.....	11
2.1.1 Obtenção do lodo de esgoto pelo tratamento das águas residuais .....	11
2.1.1.1 Tratamento Primário .....	12
2.1.1.2 Tratamento Secundário .....	13
2.1.1.2.1 Processo por Lodo Ativado.....	13
2.1.1.2.2 Processo por filtro biológico.....	14
2.1.2 Obtenção do lodo de esgoto por meio de lagoas de estabilização.....	14
2.2 Produção mundial de lodo de esgoto .....	15
2.3 Composição geral do lodo de esgoto .....	16
2.4 Concentração de metais pesados no lodo de esgoto .....	17
2.5 Contribuição do lodo de esgoto para a carga de metais pesados nos solos. ....	20
2.6 Alterações da matéria orgânica provenientes do lodo de esgoto nos solos .....	27
2.7 Propriedades do solo que afetam a disponibilidade de metais pesados para os organismos.....	28
2.7.1 Efeito do pH.....	28
2.7.2 Efeito da matéria orgânica.....	29
2.7.3 Efeito dos óxidos hidróxidos.....	31
2.7.4 Efeito dos carbonatos .....	31
2.8 Comportamento químico de elementos contaminantes nos solos.....	32
2.8.1 Cádmio .....	32
2.8.2 Chumbo .....	38
2.8.3 Zinco.....	42
2.9 Biodisponibilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto.....	47
2.10 Alterações na disponibilidade de metais pesados nos solos agrícolas tratados com lodo durante o período residual.....	50
2.10.1 Os metais pesados e a atividade microbiana do solo.....	52

2.11 Movimento de metais pesados dentro dos perfis de solos tratados com lodo e riscos de contaminação do lençol freático.....	55
2.11.1 Métodos analíticos para metais pesados nos solos.....	58
2.11.1.1 Formas de combinação de metais pesados em solos.....	61
2.11.1.2 Extratores .....	65
2.11.1.2.1 Água .....	67
2.11.1.2.2 Sais simples.....	67
2.11.1.2.3 Ácido acético.....	68
2.11.1.2.4 Acetatos.....	69
2.11.1.2.5 EDTA.....	69
2.11.1.2.6 Hidroxilamina hidrocloreídrica.....	71
2.11.1.2.7 Peróxido de hidrogênio .....	72
2.11.1.2.8 Ácido nítrico.....	72
2.11.1.2.9 Ácido clorídrico.....	73
2.11.1.2.10 Ácidos fortes .....	73
2.11.2 Considerações gerais .....	74
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	76
3.1 Lodo de esgoto.....	76
3.2 Enriquecimento do lodo de esgoto com Cd, Pb e Zn.....	79
3.3 Solos.....	80
3.3.1 Incorporação do lodo de esgoto enriquecido aos solos.....	82
3.4 Determinações dos teores de Cd, Pb e Zn, nos solos tratados com lodo.....	82
3.4.1 Extração seqüencial. ....	82
3.4.2 Extrações simples. ....	83
3.4.2.1 Extração com ácido acético.....	83
3.4.2.2 Extração com EDTA .....	84
3.4.2.3 Extração com ácidos fortes diluídos (Mehlich-1) .....	84
3.5 Experimento em casa de vegetação .....	85
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
4.1 Alterações nas propriedades dos solos decorrentes da aplicação do lodo de esgoto ...	88
4.2 Avaliação do comportamento do cádmio no solo.....	93
4.2.1 Extração seqüencial de cádmio. ....	93



4.2.2 Extração simples de cádmio .....	101
4.3 Avaliação do comportamento do chumbo .....	109
4.3.1 Extração seqüencial de chumbo .....	109
4.3.2 Extração simples de chumbo .....	116
4.4 Avaliação do comportamento do zinco.....	122
4.4.1 Extração seqüencial de zinco.....	122
4.4.2 Extração simples de zinco .....	129
4.5 Alterações na dinâmica do Cd, Pb e Zn nos solos tratados com lodo de esgoto enriquecido provocadas pelo cultivo de arroz. ....	135
4.6 Avaliação dos efeitos da aplicação do lodo de esgoto enriquecido com Cd, Pb e Zn na cultura do arroz.....	145
4.6.1 Descrição dos sintomas morfológicos e produção de matéria seca.....	145
4.6.2 Concentração e acúmulo de Cd pelas plantas de arroz.....	148
4.6.3 Concentração e acúmulo de Pb pelas plantas de arroz.....	152
4.6.4 Concentração e acúmulo de Zn pelas plantas de arroz. ....	156
4.7 Diagnóstico da biodisponibilidade de metais pesados no solo. ....	162
4.7.1 Resposta da planta à disponibilidade de metais pesados no solo.....	162
5. CONCLUSÕES.....	170
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	173

## Índice de Figuras

Figura 1. Esquema da extração seqüencial de Keller e Védý modificado.....	87
Figura 2. Efeito do tempo de incubação e das doses de lodo de esgoto no pH dos solos LV e PV, tratados com diferentes doses de lodo de esgoto. ....	92
Figura 3 Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração seqüencial de cádmio nos solos LV. . ....	97
Figura 5. Teores de Cd extraídos com ácido acético , EDTA e Mehlich-1 nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto, em diferentes tempos de incubação.....	103
Figura 6. Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração seqüencial de chumbo nos solos LV. . ....	113
Figura 7 Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração seqüencial de chumbo nos solos PV. . ....	114
Figura 8. Teores de Pb extraídos com ácido acético, EDTA e Mehlich-1 nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto, em diferentes tempos de incubação. ....	119
Figura 10. Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração seqüencial de zinco nos solos PV. ....	125
Figura 11. Teores de Zn extraídos com ácido acético, EDTA e Mehlich-1 nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto, em diferentes tempos de incubação. ....	130
Figura 12. Distribuição percentual de Cd nas frações solúvel em água, trocável, ligado a Mn, ligado a Fe, ligado a matéria orgânica e residual, nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto, antes e depois do cultivo do arroz em casa de vegetação. ....	137
Figura 13. Distribuição percentual de Pb nas frações solúvel em água, trocável , ligado a Mn, ligado a Fe, ligado a matéria orgânica e residual, nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto, antes e depois do cultivo do arroz em casa de vegetação. ....	138
Figura 14. Distribuição percentual de Zn nas frações solúvel em água , trocável, ligado a Mn, ligado a Fe, ligado a matéria orgânica e residual, nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto, antes e depois do cultivo do arroz em casa de vegetação. ....	139
Figura 15. Produção de matéria seca das folhas, grãos, raízes e total das plantas de arroz cultivado nos solos LV e PV.....	147

Figura 16. Teores de Cd nas folhas, grãos e raízes do arroz, cultivado nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação.....	149
Figura 17. Cd acumulado nas folhas, grãos, raízes e total na planta de arroz, cultivada nos solos LV e PV, tratados com diferentes doses de lodo de esgoto, sob condições de casa de vegetação. ....	152
Figura 18. Teores de Pb nas folhas, grãos e raízes do arroz cultivado nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação.....	153
Figura 19. Pb acumulado nas folhas, grãos, raízes e total na planta de arroz, cultivado nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação.....	155
Figura 20. Teores de Zn nas folhas, grãos e raízes do arroz cultivado nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação.....	157
Figura 21. Zn acumulado nas folhas, grãos, raízes e totalna planta de arroz nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação.....	159

## Índice de Quadros

Quadro 1. Concentrações típicas de metais pesados em lodo de esgoto .....	19
Quadro 2. Concentrações máximas de metais pesados permitidas no solo, estabelecido pela regulamentação de diferentes países. Padrões baseados no conteúdo total de metais pesados no solo. ....	24
Quadro 3. Algumas propriedades químicas do lodo de esgoto.....	78
Quadro 4. Extração sequencial da amostra de lodo de esgoto utilizada no experimento .....	78
Quadro 5. Concentrações iniciais, adicionadas e finais de Cd, Pb e Zn no lodo de esgoto. ....	80
Quadro 6. Algumas características físico-químicas da camada arável dos solos em estudo. ....	81
Quadro 7. Análise química das amostras de solo após três meses de incubação com lodo de esgoto.....	90
Quadro 8. Distribuição das frações de cádmio, nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20, 40 e 80 $\text{t ha}^{-1}$ de lodo de esgoto, na 160 <sup>a</sup> semana de incubação.....	99
Quadro 9. Distribuição média das frações de cádmio nos solos LV e PV, tratados com diferentes doses de lodo de esgoto.....	100
Quadro 10. Teores de cádmio extraídos com ácido acético, EDTA e Mehlich-1, nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80 $\text{t ha}^{-1}$ de lodo de esgoto, na 160 <sup>a</sup> semana de incubação.....	104
Quadro 11 Teores médios de cádmio extraídos com ácido acético, EDTA e Mehlich-1, nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80 $\text{t ha}^{-1}$ de lodo de esgoto.....	106
Quadro 12. Distribuição média das frações de chumbo nos solos LV e PV, tratados com diferentes doses de lodo de esgoto. ....	112
Quadro 13. Distribuição das frações de chumbo, nos solos LV e PV, tratados com as doses 0, 20, 40 e 80 $\text{t ha}^{-1}$ de lodo de esgoto, na 160 <sup>a</sup> semana de incubação.....	115
Quadro 14. Teores de chumbo extraídos com ácido acético, EDTA e Mehlich - 1, nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80 $\text{t ha}^{-1}$ de lodo de esgoto, na 160 <sup>a</sup> semana de incubação .....	118

Quadro 15. Teores médios de chumbo extraídos com ácido acético, EDTA e Mehlich - 1, nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80 $\text{tha}^{-1}$ de lodo de esgoto.....	120
Quadro 16. Distribuição das frações de zinco, nos solos LV e PV, tratados com as doses 0, 20, 40 e 80 $\text{tha}^{-1}$ de lodo de esgoto, na 160 <sup>a</sup> semana de incubação....	127
Quadro 17. Distribuição média das frações de zinco nos solos LV e PV, tratados com diferentes doses de lodo de esgoto.....	128
Quadro 18 Teores de zinco extraídos com ácido acético, EDTA e Mehlich-1, nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80 $\text{t ha}^{-1}$ de lodo de esgoto, na 160 <sup>a</sup> semana de incubação .....	132
Quadro 19. Teores médios de zinco extraídos com ácido acético, EDTA e Mehlich-1 , nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80 $\text{t ha}^{-1}$ de lodo de esgoto.....	133
Quadro 20. Distribuição das frações de Cd, nos solos LV e PV, tratados com de lodo de esgoto, no experimento em casa de vegetação antes e depois do plantio .....	142
Quadro 21. Distribuição das frações de Pb, nos solos LV e PV, tratados com de lodo de esgoto, no experimento em casa de vegetação antes e depois do plantio.....	143
Quadro 22. Distribuição das frações de Zn, nos solos LV e PV, tratados com de lodo de esgoto, no experimento em casa de vegetação antese depois do plantio ....	144
Quadro 23. Transferência percentual de Cd, Pb e Zn das frações solúvel em água e extraída com $\text{NaNO}_3$ para as plantas nas doses de 20, 40 e 80 $\text{t ha}^{-1}$ de lodo enriquecido.....	161
Quadro 24 Correlações simples entre os teores de Cd, Pb e Zn extraídos dos solos LV e PV pelos métodos ácido acético, EDTAe Mehlich-1 e concentração do elemento na planta, acúmulo total do elemento na planta. Probabilidade . ....	166
Quadro 25. Correlações simples entre os teores extraídos do solo pelo método EDTA e a concentração de Cd, Pb e Zn nas folhas; nos grãos; nas raízes; total na planta; matéria seca da folha; matéria seca do grão; matéria seca da raiz; matéria seca total (MSTO); acúmulo total nas folhas; acúmulo total nos grãos; acúmulo total nas raízes; acúmulo total na planta.....	167
Quadro 26 Teste t entre os teores extraídos do solo LV .....	168
Quadro 27. Teste t entre os teores extraídos do solo PV.....	169

## RESUMO

Os lodos de esgoto são materiais orgânicos ricos em nutrientes com alto potencial para o uso agrícola. A utilização deste material, no entanto, pode ser limitada pela presença de metais pesados na sua composição. Os metais pesados, quando adicionados ao meio ambiente, podem causar contaminação do solo, aquíferos e plantas cultivadas. Para controlar o risco potencial de contaminação destes elementos no solo e nas plantas, é necessário conhecer suas formas químicas e as interações no solo. Esta pesquisa teve por objetivo: (i) Avaliar a disponibilidade de Cd, Pb e Zn em dois tipos de solos tratados com lodo de esgoto enriquecido com esses metais; (ii) Verificar o efeito do tempo de contato nas mudanças da distribuição de Cd, Pb e Zn nas diferentes formas químicas de dois solos tratados com lodo de esgoto enriquecido com esses metais. (iii) Avaliar a distribuição de Cd, Pb e Zn em plantas de arroz crescidas nestes solos; (iv) Verificar a influência da fração inorgânica do lodo na dinâmica destes metais no solo. O enriquecimento do lodo de esgoto consistiu em adicionar  $1667 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd,  $6400 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb e  $8000 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn a um lodo de esgoto urbano produzido na Estação de Tratamento da Ilha do governador (ETIG), Rio de Janeiro (RJ). Após 20 dias de incubação, sob umidade constante ( $50\% \text{ g/g}$ ), o lodo enriquecido foi utilizado para a instalação de experimentos em amostras de dois solos:

Latossolo Vermelho Amarelo (LV) e Podzólico Vermelho Amarelo (PV). Em laboratório, as amostras dos solos foram incubadas com quantidades equivalentes a 0; 20; 40 e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto enriquecido. Nos tempos de contato solo-lodo enriquecido de 4, 12, 16 e 160 semanas, foram retiradas amostras de solos para determinação de pH e extrações seqüencial e simples de Cd, Pb e Zn. Para avaliar o efeito do Cd, Pb e Zn no crescimento de arroz foi conduzido um experimento em casa de vegetação, no qual a variedade de arroz IAC-47 foi cultivada por um período de 126 dias, em amostras dos solos LV e PV incubadas com o lodo de esgoto enriquecido, por um período de 90 dias. Avaliou-se quatro tratamentos de lodo (0, 20, 40 e 80 t ha<sup>-1</sup>) em dois solos (LV e PV), em quatro repetições, em arranjo fatorial (4x2x4), de acordo com o modelo estatístico de blocos ao acaso. Foram coletadas, separadamente, raízes, parte aérea e grãos e determinados a produção de matéria seca e teores de Cd, Pb e Zn nas diferentes partes da planta. Com aplicação do lodo de esgoto nos dois solos, observou-se, através da extração seqüencial, que compostos orgânicos solúveis formaram complexos, principalmente com cádmio e zinco, mantendo teores elevados destes elementos associados à fração solúvel em água. A incorporação de compostos inorgânicos de Fe e Mn, através do lodo de esgoto, permitiram que a maior parte do Cd, Pb e Zn se ligassem à fração extraível com hidroxilamina. Com o tempo de incubação, no entanto, observou-se decréscimo dessa fração com aumento da fração residual, indicando decréscimo na disponibilidade destes elementos. As elevadas doses de Cd, Pb e Zn aplicadas no solo, decorrentes da aplicação do lodo de esgoto enriquecido, não foram suficientes para alterar a produção de matéria seca das plantas de arroz. Na planta, os metais se concentraram, principalmente, nas raízes e este órgão comportou-se como um filtro natural,

diminuindo a passagem destes elementos para a parte aérea. Os elevados níveis de Cd ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e de Zn ( $833 \text{ mg kg}^{-1}$ ) encontrados na planta inteira e de Pb, nas raízes ( $80 \text{ mg kg}^{-1}$ ), mostram a alta tolerância do arroz a elevados teores de metais pesados. Independente do tipo de solo e das doses de lodo aplicadas, os extratores simples (ácido acético, EDTA e Mehlich-1) tiveram comportamentos similares na extração de Cd e Zn e, no caso do Pb, o EDTA foi o extrator mais eficiente. Observou-se correlação mais elevada entre as quantidades de Cd, Pb e Zn extraídas pelo EDTA e as concentrações na planta, indicando que, dos extratores testados, este parece ser o mais eficiente.

**Palavras chaves:** lodo de esgoto, metais pesados, Cd, Pb, Zn, arroz, extração seqüencial, extração simples.



## **SUMMARY**

The sewer muds are material organic rich in nutrients with high potential for the agricultural use. The use of this material, however, it can be limited by the presence of heavy metals in its composition. The heavy metals, when added to the environment, they can cause contamination of the soil, aqueousness and cultivated plants. To control the potential risk of contamination of these elements in the soil and in the plants, it is necessary to know its chemical forms and its interactions in the soil. This research had as objective: (i) to Evaluate the availability of Cd, Pb and Zn in two types of treated soils with sewer mud enriched with those metals; (ii) to Verify the effect of the time of contact in the changes of the distribution of Cd, Pb and Zn in the different chemical forms of two treated soils with sewer mud enriched with those metals. (iii) to Evaluate the distribution of Cd, Pb and Zn in grown plants of rice in these soils; (iv) to Verify the influence of the inorganic fraction of the mud in the dynamics of these metals in the soil. The

enrichment of the sewer mud consisted of adding  $1667 \text{ mg kg}^{-1}$  of Cd,  $6400 \text{ mg kg}^{-1}$  of Pb and  $8000 \text{ mg kg}^{-1}$  of Zn to a mud of urban sewer produced in the Station of Treatment of the governor's Island (ETIG), Rio de Janeiro (RJ). After 20 days of incubation, under constant humidity (50% g/g), the enriched mud was used for the installation of experiments in samples of two types of soils: Yellow Red Latosol (LV) and Yellow Red Podzolic (PV). In laboratory, the samples of the soils were incubated with equivalent amounts for 0; 20; 40 and  $80 \text{ t ha}^{-1}$  of mud of enriched sewer. In the times of contact enriched soil-mud of 4, 12, 16 and 160 weeks, they were retired samples of soils for pH determination and extractions sequential and simple, of Cd, Pb and Zn. To evaluate the effect of the Cd, Pb and Zn in the growth of rice, an experiment was driven at vegetation house, in which the variety of rice IAC-47 was cultivated by a period of 126 days, in samples of the soils LV and PV incubated with the mud of enriched sewer, for a period of 90 days. It was evaluated four mud treatments (0, 20, 40 and  $80 \text{ t ha}^{-1}$ ) in two soils (LV and PV), in four repetitions, in arrangement factorial ( $4 \times 2 \times 4$ ), in agreement with the statistical model of blocks to the maybe. They were collected, separately, roots, aerial part and grains and determined the production of dry matter and texts of Cd, Pb and Zn in the different parts of the plant. With application of the sewer mud in the two soils, it was observed, through the extraction sequential, that composed organic soluble they formed complex, mainly with cadmium and zinc, maintaining elevated texts of these elements associated to the soluble fraction in water. The incorporation of inorganic compositions of Faith and Mn, through the sewer mud, allowed that most of the Cd, Pb and Zn if they linked to the fraction extractable with hydroxylamyn. With the time of incubation, however, decrease of that fraction was observed with increase of

the residual fraction, indicating decrease in the readiness of these elements. The high doses of Cd, Pb and Zn applied in the soil, current of the application of the mud of enriched sewer, they were not enough to alter the production of dry matter of the plants of rice. In the plant, the metals concentrated it, mainly, in the roots and this organ behaved as a natural filter, decreasing the passage of these elements to the aerial part. The high levels of Cd ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and of Zn ( $833 \text{ mg kg}^{-1}$ ) found in the whole plant and of Pb, in the roots ( $80 \text{ mg kg}^{-1}$ ), they show the high tolerance of the rice to high texts of heavy metals. Independent of the soil type and of the applied mud doses, the simple extractors (acetic acid, EDTA and Mehlich<sup>1</sup>) they had similar behaviors in the extraction of Cd and Zn and, in the case of Pb, EDTA was the most efficient extractor. Higher correlation was observed among the amounts of Cd, Pb and extracted Zn by EDTA and the concentrations in the plant, indicating that, of the tested extractors, this seems to be the most efficient.

Key words: sewer mud, heavy metals, Cd, Pb, Zn, rice, extraction sequential, simple extraction.

## 1. INTRODUÇÃO

O destino do lodo de esgoto constitui, hoje, um dos grandes problemas da sociedade moderna, especialmente nos grandes centros urbanos. A concentração da população e indústrias em grandes centros urbanos tem agravado de modo sensível a produção de resíduos, passando estes a constituírem-se, não somente de sobras alimentares, dejetos e resíduos da atividade agrícola, mas também de um complexo de produtos orgânicos e inorgânicos que passaram a se acumular em quantidades proporcionais ao crescimento urbano. Desta forma, a ação natural passou a não dar conta de reciclar os produtos lançados a rios, oceanos, ar ou solo e estes passaram a causar um grande impacto ambiental, levando ao surgimento de uma prática ampla e sistemática de coleta comunitária, tratamento e disposição do lodo de esgoto.

Como resíduo do tratamento das águas residuais, o lodo representa uma aglomeração dos poluentes originalmente presentes nestas águas. Embora o volume de lodo nas águas residuais não seja extraordinariamente grande, o custo do transporte deste material é alto e sua disposição segura tem sido um assunto de grande preocupação. As alternativas para a disposição deste material tem sido: aplicação ao solo, despejo no mar, colocação em aterros sanitários e incineração. Com o aumento da pressão por parte da sociedade e legislações, em muitos países, o despejo deste resíduo no mar tem sido limitado (UK MAFF-Department of the Environment, 1993). Somando-se ainda a redução de áreas disponíveis para a construção de aterros próximos às grandes cidades e os custos elevados na construção e operação de usinas para a incineração, constata-se, hoje, a existência de grandes pressões para a disposição do lodo de esgoto no solo.

O lodo de esgoto, por apresentar quantidades apreciáveis de N, P, K e matéria orgânica, é um fertilizante valioso para muitas culturas, podendo melhorar, inclusive, as propriedades físicas do solo. A reciclagem do lodo no solo proporciona, aos agricultores, a oportunidade de reduzir os custos com fertilizantes inorgânicos e a solução para a disposição deste material, pelos órgãos municipais. Apesar dos efeitos benéficos do lodo, este pode apresentar, também, uma série de elementos potencialmente tóxicos, comumente referidos como metais pesados, tais como: zinco, níquel, chumbo, cádmio e mercúrio. Alguns desses elementos são micronutrientes essenciais para plantas e animais, outros não têm nenhuma função biológica conhecida. As concentrações e tipos de metais pesados no lodo, são determinadas pela atividade e tipo de desenvolvimento urbano e industrial da área que abastece a

estação de tratamento. Os metais pesados aplicados aos solos se acumulam e persistem por períodos longos de tempo. Eles têm se mostrado, em algumas circunstâncias, não somente fitotóxicos mas, também, prejudiciais para processos microbianos vitais na ciclagem de nutrientes. Para o uso racional e sustentável do lodo de esgoto na agricultura, espera-se que estes resíduos devam proteger os processos microbiológicos e a fertilidade do solo.

Grande parte da pesquisa tem reconhecido que os metais são pouco solúveis e ocorrem, predominantemente, adsorvidos ou como parte de compostos inorgânicos insolúveis ou orgânicos. Devido à sua baixa solubilidade, o movimento de metais pesados nos solos, geralmente, tem sido considerado como mínimo. O solo atua, portanto, como um dreno de metais (e outros contaminantes) e, também, como filtro, protegendo o lençol freático da entrada de metais pesados, contribuindo significativamente para a diminuição dos riscos de contaminação ambiental.

Atualmente, ainda não estão bem definidos os níveis de tolerância de metais pesados que podem ser aplicados nos solos. Existe pouca concordância na estratégia de implementação da prática de disposição de lodo nos solos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América tem promulgado leis padronizando o uso e disposição final do lodo, quando este é aplicado ao solo, comercializado, aterrado ou incinerado, mas o limite máximo permissível proposto é bem diferente dos permitidos pelos países da Comunidade Européia e outros países, refletindo diferenças na filosofia de estabelecimento dos limites de carga de poluentes e a complexidade da questão técnica relacionada ao destino e transporte de poluentes. No caso do Brasil, no Estado de São Paulo, já existe uma Comissão, coordenada pela

Companhia Estadual de Tratamento de Esgoto e Saneamento Básico (CETESB), que está estudando normas para regulamentar a aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas, considerando níveis críticos de metais pesados no solo e nos lodos (Melo, 1997). Apesar das divergências existentes entre as instituições que estudam os critérios para aplicar o lodo de esgoto no solo, prevalece o reconhecimento de que o solo é um recurso agrícola não renovável e que, sendo a contaminação por metais pesados tão persistente, as decisões que definem o destino do lodo no solo precisam ser tomadas com grande cuidado e prudência.

Este trabalho tem como objetivos:

- (I) AVALIAR A DISPONIBILIDADE DE Cd, Pb E Zn EM DOIS TIPOS DE SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO ENRIQUECIDO COM ESSES METAIS;
- (II) VERIFICAR O EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NAS MUDANÇAS DA DISTRIBUIÇÃO DE Cd, Pb E Zn NAS DIFERENTES FORMAS QUÍMICAS DE DOIS SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO ENRIQUECIDO COM ESSES METAIS.
- (III) AVALIAR A DISTRIBUIÇÃO DE Cd, Pb E Zn EM PLANTAS DE ARROZ CRESCIDAS NESTES SOLOS;
- (IV) VERIFICAR A INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO INORGÂNICA DO LODO NA DINÂMICA DESTES METAIS NO SOLO.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Lodo de Esgoto - Conceito e Origem**

O lodo de esgoto é o resíduo insolúvel resultante do tratamento de águas residuais com a finalidade de torná-las o menos poluídas possível e permitir seu retorno ao ambiente sem que se tornem agentes de poluição significativa.

A composição química e biológica do lodo pode variar, de acordo com os vários processos que lhe deu origem nas etapas de descontaminação das águas residuais e tratamentos subsequentes.

#### **2.1.1 Obtenção do lodo de esgoto pelo tratamento das águas residuais**

A recuperação de águas residuais é, em geral, feita em usinas de tratamento de lodo de esgoto, através de sucessivas etapas:



### **2.1.1.1 Tratamento Primário**

A primeira etapa, comumente denominada de tratamento primário, tem por objetivo a remoção dos sólidos grosseiros e sedimentáveis, empregando-se: grades, caixas de areia, decantadores primários, digestores anaeróbios e leitos de secagem. Com as grades são removidas as impurezas grosseiras, como: pedaços de madeira, papelão, latas, restos de cozinha, animais mortos, pedaços de pano, etc. Dependendo do volume, esses materiais podem ser enterrados ou incinerados. Nas caixas de areia depositam-se, além da areia, outros materiais com granulometria semelhante. Tratam-se de canais longos, de concreto, em que a velocidade de deslocamento do esgoto é suficientemente baixa ( $0,30 \text{ ms}^{-1}$ ) para permitir o processo de decantação. Os materiais decantados são removidos mecanicamente, dispostos em áreas apropriadas e cobertos com terra, constituindo-se em aterros sanitários. Nos decantadores primários ocorre a deposição de sólidos, que são bombeados aos digestores anaeróbios. O tempo de retenção do esgoto nesses tanques varia em torno de 2 horas. O líquido sobrenadante, que é vertido pelas partes superiores do equipamento, dependendo de sua composição, ou é lançado nos cursos de água ou é encaminhado aos tanques de aeração, dando prosseguimento ao processo de tratamento. Os digestores anaeróbios têm por finalidade receber os sólidos decantados no fundo dos decantadores primários, também denominados de lodo bruto, e transformá-los em um material com menor teor de matéria orgânica, maior grau de mineralização e reduzida carga de organismos patogênicos, passando o resíduo a ser denominado de lodo digerido.

Os leitos de secagem são equipamentos para a remoção da água presente no lodo, através de evaporação e, principalmente, de drenagem. São constituídos de caixas de concreto, com drenos no fundo, e camadas de cascalho, pedra britada e areia.

Outra opção de tratamento primário é o eletrolítico, o qual procede à separação dos sólidos por emersão, através da produção do gás hidrogênio, o qual arrasta a matéria orgânica floculada à superfície. A produção de  $H_2$  decorre da passagem de corrente elétrica através do esgoto contido em tanques dotados de eletrodos especiais. Os sólidos emergentes são separados por meio de um rastelo, constituindo o chamado lodo de esgoto, cujo destino será objeto de discussão nos itens a seguir. O tratamento do efluente se completa através da passagem da fração líquida por filtros de areia com diferentes granulometrias, em ordem decrescente, seguindo-se a cloração da fração líquida resultante.

### **2.1.1.2 Tratamento Secundário**

A segunda etapa, considerada como tratamento secundário dos esgotos, ocupa-se em tratar o efluente líquido, que verte pela parte superior do decantador primário, de tal forma que o mesmo torne-se límpido e estável a ponto de poder ser lançado em curso de água sem causar qualquer prejuízo ao ambiente. Entre os processos empregados para o tratamento secundário destacam-se os denominados lodo ativado e filtro biológico.

#### **2.1.1.2.1 Processo por Lodo Ativado**

No processo por lodo ativado o líquido efluente dos decantadores primários é conduzido a tanques de aeração, onde ocorre o fornecimento

contínuo de oxigênio através da injeção de ar comprimido ou por aeração superficial mecânica. Neste processo ocorre a multiplicação de microrganismos, os quais passam a se constituir em uma massa ativa de sólidos sedimentáveis, que necessitam em torno de 3 horas de repouso nos decantadores, para que se aglomerem, formem flocos e se processe a sedimentação.

O material sobrenadante (efluente secundário) é removido do decantador e encaminhado a um curso de água. O material sedimentado, denominado lodo secundário, retorna ao processo através dos tanques de aeração.

#### **2.1.1.2.2 Processo por filtro biológico**

O processo por filtro biológico consiste em percolar o efluente do decantador primário através de uma camada de pedras britadas. A presença do efluente permite o desenvolvimento de microrganismos, que desempenham ação purificante, transformando substâncias orgânicas do efluente em substâncias mais simples e de maior estabilidade. O líquido proveniente dos filtros tem sua carga microbiana aumentada, sendo que a massa microbiana, da mesma forma que no processo de lodos ativados, constituir-se-á em material sedimentável, que será removido nos decantadores secundários.

#### **2.1.2 Obtenção do lodo de esgoto por meio de lagoas de estabilização**

Uma outra forma de recuperação de águas residuais é por meio de lagoas de estabilização. As lagoas de estabilização atuam como reservatório com o objetivo de reter os esgotos até que as substâncias orgânicas presentes

tornem-se mais simples e estáveis em decorrência da decomposição biológica. São características marcantes desse processo a simplicidade de operação e os baixos custos.

O processo constitui-se de duas lagoas interligadas e dispostas em série. A primeira lagoa tem profundidade média de 3 m e é projetada para reter os esgotos por um período de 5 dias. Nesta fase, não há oxigênio disponível, o líquido apresenta cor escura e o processo é o de fermentação anaeróbia, responsável pela redução de 50% na carga orgânica do esgoto, ocorrendo, também, a decantação de sólidos. O efluente dessa primeira lagoa (anaeróbia) é encaminhado à segunda (lagoa fotossintética), que tem profundidade média de 1 a 2 m e dimensões suficientes para que retenha os esgotos por um período entre 15 e 20 dias. Tendo o líquido baixos teores de sólidos em suspensão, torna-se possível a penetração de luz, o que viabiliza o desenvolvimento de algas e o estabelecimento de um processo simbiótico com as bactérias. Essas bactérias realizam a degradação aeróbia (respiração), mineralizam a matéria orgânica remanescente, e liberam nutrientes ao meio, favorecendo o desenvolvimento das algas.

## **2.2 Produção mundial de lodo de esgoto**

Segundo estimativa de Niagru & Pacyna (1988), a produção mundial de lodo de esgoto está em torno de  $20 \times 10^9$  t ano<sup>-1</sup>. Nos Estados Unidos são produzidos, anualmente, 5,3 milhões de toneladas de matéria de lodo e quantidades equivalentes são produzidas nos países da Europa Ocidental (Chang & Diaz, 1994). Uma significativa porção do lodo produzido nos EUA e Europa Ocidental é aplicada ao solo. Em um relatório publicado em 1993,

sobre a produção, uso e disposição de lodo de esgoto no Reino Unido, foi mencionado que a produção anual está na ordem de 1,0 milhão de toneladas (sólidos secos) dos quais 40% são espalhados em aproximadamente 0,3% das terras agrícolas. O restante é despejado no oceano (30%), aterrado (13%), incinerado (7%) e desviado para outros usos benéficos (6%).

Segundo Chang & Diaz (1994), não tem sido encontrados registros da produção de lodo em outras partes do mundo

### **2.3 Composição geral do lodo de esgoto**

Em função da origem e do processo de obtenção utilizado, o lodo de esgoto apresenta uma composição muito variável, sendo, no entanto, um material essencialmente rico em matéria orgânica resistente (40-60%). Segundo Alloway & Jackson (1991), o lodo compreende um composto orgânico resistente (60% de matéria orgânica), contendo nitrogênio (3% de N), fósforo (2% de  $P_2O_5$ ), outros macronutrientes (0,5% de  $K_2O$ , 5% de  $CaO$ , 1,5% de  $MgO$ ) e uma ampla faixa de micronutrientes.

De acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América do Norte (USDA, 1980) um lodo de esgoto típico contém, em média,  $40 \text{ g kg}^{-1}$  de N, 20 de P; 4 de K e 250 de C-orgânico. Em lodo de esgoto, gerado na Grande São Paulo, Bettioli & Carvalho (1982) encontraram a seguinte composição: sólidos totais=398,7; matéria orgânica=317,4, N=12,6,  $P_2O_5$ =26,0,  $K_2O$ =3,0 ( $\text{g kg}^{-1}$ ), e Mg=6000, Zn=4151, Cu=1039, Fe=54400, Mn=400, Co=30, Cd=11, Pb=730, Ni=562, Cr=884 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Além da matéria orgânica e nutrientes essenciais aos vegetais, a composição do lodo de esgoto pode incluir, os chamados metais pesados não

essenciais, micropoluentes orgânicos, microorganismos e ovos de organismos parasitas. As concentrações de nutrientes para as plantas, existentes no lodo, principalmente N e P, torna-o útil como material fertilizante. Além disso, seus constituintes orgânicos determinam propriedades condicionantes benéficas ao solo. No entanto, eventualmente, as concentrações relativamente altas de metais pesados limitam não somente sua utilidade como fertilizante, mas também a sua disposição em terras agrícolas.

#### **2.4 Concentração de metais pesados no lodo de esgoto**

O termo metal pesado, embora não seja facilmente definido na literatura, tem sido amplamente reconhecido e usado. Este inclui um grupo heterogêneo de elementos como os metais, semi-metais e não metais. É comum associar-se esses elementos com poluição do solo e toxidez aos organismos, mas neste grupo estão também incluídos elementos que, em baixas concentrações, são essenciais à vida dos organismos. O termo “metais tóxicos” é um termo alternativo para metais pesados, geralmente aplicável somente para elementos não essenciais como o Pb, Cd, Hg, As, Tl e V, e não apropriado aos elementos biologicamente essenciais como o Co, Cu, Mn, Se e Zn.

A classificação existente, atualmente usada, embora vaga, tem sido baseada na densidade atômica ( $> 6 \text{ g cm}^{-3}$ ). O termo *metais-traço*, que basicamente se refere a qualquer elemento que está presente em quantidade abaixo de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  na natureza, tem sido freqüentemente utilizado na literatura, ao invés de metais pesados (Alloway, 1995).

A principal preocupação, quanto à aplicação de lodo nos solos, tem sido determinar as quantidades de metais presentes em sua composição, visando-se preservar a saúde humana. Um dos principais problemas em realizar este cálculo de risco é que o período de acompanhamento da maioria dos experimentos de campo com lodo tem, no máximo, poucas décadas. Mesmo em lugares na Europa, comumente denominados de “fazendas de lodo” (farm sewage), onde o lodo tem sido depositado há séculos, têm pouco valor para estudos a longo prazo, visto que, em muitos desses locais têm havido aplicações regulares de lodo fresco.

O lodo contém uma ampla faixa de concentrações de muitos elementos-traço, como pode ser visto no Quadro 1. Sua composição é determinada, em parte, pelos efluentes que são descarregados nas usinas. Em áreas residenciais, os metais são derivados, principalmente, de excreções humanas e águas residuais provindas da limpeza e cozinhas. As descargas industriais originam lodo que diferem muito na composição e podem variar, consideravelmente, com o tempo, dependendo, principalmente, da intensidade das atividades industriais e das condições climáticas. Quando resíduos industriais contribuem significativamente para o fluxo de águas residuais, o conteúdo de metais no lodo pode chegar a  $41000 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr,  $12000 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu,  $26000 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb,  $62000 \text{ mg Kg}^{-1}$  de Zn e  $1500 \text{ mg Kg}^{-1}$  de Cd, todos calculados a base de peso seco (Alloway & Jackson, 1991).

Quadro 1. Concentrações típicas de metais pesados em lodo de esgoto  
(mg kg<sup>-1</sup>, peso seco)

Elemento	Faixa
Ag	< 930
As	3-30
Au	0,25-7
B	6-680
Ba	9-1004
Cd	<1-3410
Co	1-260
Cr	8-40600
Cs	0,45-2.9
Cu	50-8000
Hg	0,1-55
La	6,4-380
Mn	60-3900
Mo	1-40
Ni	6-5300
Pb	29-3600
Sb	3-44
Se	1-10
Sn	40-700
U	0,8-3,3
V	20-400
W	0.9-99,6
Zn	91-4900
Zr	4,8-319

(Adaptado de: Kabata-Pendias & Pendias, 1992)

Nos últimos anos, tem sido grande a pressão sobre as indústrias no sentido da redução da concentração de metais em seus efluentes, pela



introdução de novas tecnologias de purificação e de reciclagem. Conseqüentemente, a concentração média da maioria dos metais no lodo tem decrescido, reduzindo o potencial de poluição dos efluentes do tratamento de águas residuais.

## **2.5 Contribuição do lodo de esgoto para a carga de metais pesados nos solos.**

O solo é um componente muito característico na biosfera, não somente por ser uma fonte geoquímica de contaminantes, mas também por atuar como um tampão natural, controlando o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biosfera. Os elementos-traço, originados de várias fontes, podem alcançar a superfície do solo e seu novo destino vai depender das propriedades químicas e físicas desse solo. Embora a química dos contaminantes do solo venha sendo, recentemente, muito estudada, o comportamento dos elementos-traço poluentes na biosfera ainda não está totalmente esclarecido.

Segundo Alloway & Jackson (1991) os solos tratados com lodo apresentam características que diferem consideravelmente das suas originais. Os solos tratados com lodo tendem a ter:

- (i) concentrações superiores de matéria orgânica com variado estágio de decomposição;
- (ii) altas concentrações de macronutrientes;
- (iii) concentração maior de micronutrientes e elementos-traço não essenciais;
- (iv) pH aumentado ou diminuído; e

- (v) alterações na população e atividade dos microorganismos (Hansen & Chaney, 1984).

Os lodos também têm um efeito positivo no condicionamento na maioria dos solos. A melhora na aeração e na drenagem associadas às aplicações de lodo pode determinar efeitos indiretos pelos metais pesados nas relações solo-planta promovendo alterações no crescimento da planta, nodulação nas plantas leguminosas e outras propriedades (Keckman *et al.* 1986; 1987; Roberts *et al.*, 1988). No entanto, não é conhecido por quanto tempo o efeito do lodo no status da matéria orgânica e nas propriedades físicas dos solos persistirá sob diferentes manejos e regimes climáticos.

A persistência dos metais pesados nos solos é muito mais longa do que em qualquer outro componente da biosfera e, no caso da contaminação do solo por metais pesados, parece ser aparentemente permanente. O balanço de metais nos solos tem mostrado que as concentrações de metais na superfície estão provavelmente aumentando, em escala global, com o crescimento das atividades industriais e agrícolas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Há diversas indicações de que a composição da superfície pode ser influenciada não somente por contaminação local, especialmente quando a ela são adicionadas grandes quantidades de resíduos, incluindo o composto vegetal preparado com resíduos urbanos e/ou industriais contaminados, mas também por poluentes transportados de longas distâncias. Os metais pesados acumulados nos solos são perdidos lentamente por lixiviação, absorção pela planta e erosão. Iimura *et al.* (1977) determinaram a meia vida dos metais pesados no solo por técnicas lisimétricas. Os valores foram bastante variáveis: de 70 a 510 anos para o Zn; de 13 a 1000 anos para o Cd, de 310 a 1500 anos para o Cu e de 740 a 5900 anos para o Pb. É, portanto, consenso geral, que o

tempo de residência dos metais pesados poluentes nos solos situa-se na faixa de centenas e, até mesmo, milhares de anos dependendo do elemento e tipo de solo (Kabata-Pendias, 1992). Estas variações dependem principalmente das características dos elementos, tipo de solo e condições climáticas. Do adequado entendimento destas variáveis é que podem ser definidas as práticas mais eficientes para prevenir e/ou recuperar solos contaminados com metais pesados, ou determinar o adequado uso.

Devido à crescente produção mundial de lodo de esgoto tem havido uma preocupação com sua disposição segura. As alternativas para a disposição deste material residual tem sido: aplicação no solo, lançamento ao mar, aterramento ou incineração. Com o aumento da pressão para acabar com todo lançamento de lodo ao mar, a redução de áreas disponíveis para a construção de aterros sanitários próximos às grandes cidades e os elevados custos da incineração, tem havido um grande incentivo para a disposição do lodo no solo.

Em condições naturais é muito difícil encontrar áreas com problemas de poluição por elementos-traço. A maioria destes problemas aparece em áreas próximas às indústrias que descartam grandes quantidades de resíduos ricos nestes elementos e em áreas agrícolas que recebem ou tem recebido por longos períodos grandes quantidades de resíduos orgânicos (lodo de esgoto, composto de lixo urbano, etc...). Assim, a maior preocupação com estes elementos está centralizada no risco à saúde humana e animal provocado pela poluição dos solos agrícolas. Dentro disto, para o estabelecimento de níveis críticos de metais pesados no solo, a maioria dos trabalhos está baseada na experiência obtida em áreas que no passado, receberam grandes quantidades

de elementos-traço. Deve-se destacar que os resíduos orgânicos atualmente despejados nos solos, apresentam menor quantidade de elementos-traço do que no passado.

Na maioria dos países desenvolvidos os limites de metais pesados são fixados em função do conteúdo total de elementos-traço nos solos. Como estes limites são estabelecidos por leis, é muito mais simples estabelecê-los em termos de conteúdo total, do que em função de alguma fração biodisponível ou extraível. Embora tenha-se conhecimento de que a fração química possa ser mais importante, a justificativa que se faz é que a fração química na qual os metais pesados se apresentam no solo pode mudar com o tempo, sendo assim, melhor usar o teor total do metal.

Na Quadro 2 são apresentados os limites máximos permissíveis de metais pesados que podem ser aplicados nos solos agrícolas baseados no conteúdo total de metal no solo. Observa-se, em primeiro lugar grande discrepância entre os países. Isto dá uma idéia da dificuldade de equacionar adequadamente todas as variáveis envolvidas na disponibilidade dos elementos-traço no solo. Poderia se pensar que estas variações decorreriam das grandes diferenças na reação e outras características físico-químicas dos solos que afetam diretamente a solubilidade dos metais no solo, mas, na maioria destes países, os solos agrícolas não são muito diferentes.

Nos Estados Unidos da América, a Agência de Proteção Ambiental (USEPA) publicou, em 1993, o último regulamento (503) onde tem-se permitido que os limites de acumulação de metais no solo sejam uns dos mais altos do mundo (McBride, 1995). Ainda não está bem clara a fundamentação técnico-científica destas recomendações. Para estabelecer estes níveis, a

USEPA depende de dados de campo sobre a disponibilidade e absorção de metais por milho (*Zea mays* L.), o que pode ter levado essa agência a subestimar os limiares fitotóxicos aplicáveis para um grande número de outras culturas. Isto ocorreria, em parte, porque o milho enraíza mais profundamente e é bem tolerante aos elementos-traço. Também, a decisão de usar como critérios indicadores de fitotoxicidade, a redução do rendimento de produção em 50% e a concentração de metais pesados na parte aérea da planta em preferência à raiz, pode ter subestimado a toxicidade.

Quadro 2. Concentrações máximas de metais pesados permitidas no solo, estabelecido pela regulamentação de diferentes países. Padrões baseados no conteúdo total de metais pesados no solo. ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Metal	EUA USEPA-503	CCE	Reino Unido	Alemanha	Canadá
Cd	20	1-3	3	1,5	0,8
Cr	1500	100-150	400	100	110
Cu	750	50-140	135	60	75
Hg	8	1-1,5	1	1	0,4
Ni	210	30-75	75	50	18
Pb	150	50-300	300	100	54
Zn	1400	100-300	300	200	165

(Adaptado de : Kabata-Pendias & Pendias, 1992; McGrath *et al.*, 1994)

Vários autores (McGrath *et al.*, 1994) baseados em experimentos de campo durante várias décadas, têm indicado que mesmo em solos não ácidos, nas altas aplicações de metais com os lodos, em níveis equivalentes aos permitidos pela USEPA, eles podem permanecer suficientemente disponíveis, podendo causar danos às plantas e microrganismos. Tais autores mencionam que o impacto final dos metais tóxicos dos lodos aplicados no solo, a níveis próximos dos máximos propostos pela USEPA, é potencialmente perigoso.

Defensores deste regulamento acreditam que solos tratados com lodo devem manter a capacidade de imobilizar metais tóxicos na forma não disponível. De fato, Chaney & Ryan (1993) rejeitam os argumentos que a mineralização lenta da matéria orgânica do lodo poderia liberar metais em formas mais solúveis com o passar do tempo. Em vez disso, eles argumentam que o resíduo da decomposição do lodo pode manter, quase permanentemente, a solubilidade dos metais em baixos níveis. Este efeito tem sido chamado de “hipótese de proteção do lodo”. A observação de campo de que a absorção da planta alcança um máximo quando a aplicação de lodo aumenta é usada para apoiar essa hipótese. Há evidências de que uma fração da matéria orgânica, resistente à decomposição, poderia quelatar os metais, proporcionando proteção contra a absorção de metais pelas plantas, por décadas. Provavelmente, os resíduos inorgânicos presentes no lodo, tais como: fosfatos, silicatos, óxidos de Fe, Al e Mn, também sejam capazes de reter metais pesados por longo tempo.

Em experimentos de campo, os limites de concentração de metais pesados, estabelecidos pela USEPA 503 (Quadro 2), não têm sido alcançados, exceto em poucos casos, por somente alguns metais, o que reforça a idéia de que os níveis estabelecidos não oferecem perigo. A importante questão que precisa ser respondida, antes que limites, como os estabelecidos pelas USEPA, possam ser ambientalmente e agriculturalmente aceitáveis é: O que acontece com os metais tóxicos, depois de muito tempo após o término da aplicação do lodo? Embora a maioria dos pesquisadores acreditem que a química do solo seja muito importante no controle da solubilidade dos elementos-traço, ao longo do tempo, o regulamento da USEPA 503 considera, apenas, que o pH

seja mantido acima de 6,5, ignorando as demais características do solo. Esse regulamento baseia-se na eficácia dos materiais permanentes do lodo em imobilizar os metais. De qualquer forma devem ser realizados estudos para testar a hipótese de que a capacidade de adsorção do lodo possa ser suficiente para prevenir que metais pesados possam prejudicar a capacidade produtiva ou qualidade de culturas vegetais durante longos períodos de tempo.

Recentemente pesquisadores ingleses têm criticado os limites estabelecidos pelo Reino Unido, em 1989. Segundo eles, os limites, mostrados no Quadro 2, foram fixados com o propósito de proteger a saúde dos seres humanos, dos animais, e a produção das culturas, entretanto, não há nenhuma evidência de preocupação com a proteção dos organismos do solo. Observam ainda que, os limites de concentração de metais pesados no solo deveriam ser reduzidos para proteger importantes processos biológicos, como o da fertilidade do solo a longo prazo (UK MAFF-Departament of the Environment, 1993). Em experimento de longa duração, feitos na Inglaterra, foram detectados efeitos adversos de metais pesados, contidos no lodo, na biomassa microbiana do solo, na fixação de  $N_2$  por cianobactérias e na eficiência da simbiose Trevo-*Rhizobium* (McGrath *et al.*, 1994). Deve-se também mencionar que algumas pesquisas realizadas em outros países da Europa não mostraram efeitos adversos dos metais contidos no lodo sobre a fixação de  $N_2$  pelo *Rhizobium* em simbiose com leguminosas, exceto com o *Rhizobium*-Trevo. É possível que neste caso, apesar dos solos terem recebido altas doses de metais, não tenham sido alcançadas as concentrações causadoras de efeitos adversos aos *Rhizobia*. Outra explicação poderia ser

devido às diferenças genéticas, quanto à tolerância pelos metais, entre as espécies de *Rhizobium* utilizadas.

## **2.6 Alterações da matéria orgânica provenientes do lodo de esgoto nos solos**

Considerando os elevados teores de material orgânico existentes no lodo, a natural decomposição desse material determina o enriquecimento do solo com os metais pesados dele liberados. Nos solos tratados com lodo ocorre semelhante processo, sendo de grande importância o conhecimento do grau de estabilidade ou taxa de decomposição desse material orgânico, a longo prazo.

McGrath et al (1994) fazem referência a experimentos de longo prazo, em Worburn (Inglaterra), onde diferentes combinações de resíduos culturais, esterco e lodo de esgoto foram aplicados a solos agrícolas, em quantidades equivalentes a 34 ou 64 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, durante 10 anos. Nove anos depois da última aplicação, observou-se que apenas 63% da matéria orgânica aplicada no tratamento de 34 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de lodo de esgoto permaneceram no solo, e no caso do tratamento de 64 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> ficou, como resíduo, apenas 55%. Quando foram usados: composto produzido a partir de resíduo de culturas e lodo de esgoto, 74% da matéria orgânica permaneceram nove anos após a última aplicação no tratamento de 34 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> e 60%, no tratamento de 64 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>.

Johnston *et al.* (1989) constataram que a taxa de decomposição de esterco e de lodo de esgoto no solo pode ser adequadamente descrita como um decaimento exponencial. Esses autores constataram em um experimento conduzido por quarenta anos em Worburn, a meia-vida do carbono como



sendo de 20,1 anos. Em Rothamstead, em pousio, a meia vida do carbono foi de 10,1 anos. Como é de consenso geral, as taxas de decomposição e meia-vida do material orgânico no solo são, não só fortemente dependentes das condições climáticas e edáficas, como também, do manejo agrícola empregado. Outros fatores como: pH do solo, conteúdo e qualidade da argila, temperatura e umidade também afetam a taxa de decomposição do lodo de esgoto aplicado ao solo.

## **2.7 Propriedades do solo que afetam a disponibilidade de metais pesados para os organismos**

### **2.7.1 Efeito do pH**

A biodisponibilidade da maioria dos metais em solos decresce com o aumento do pH, quer seja pela aplicação de calagem ou de lodo calcário (lodo tratado com cal).

Jackson & Alloway (1992) encontraram que a calagem em 18 solos, contaminados com altos teores de metais pesados pela aplicação de lodo, elevou o pH a 7,0, reduzindo o conteúdo de Cd em couve em torno de 43% e, em alface de 41%. Christensen & Tjell (1984) mostraram que a adsorção de Cd por solos arenosos e francos aumentou de um fator de 3 para cada unidade de pH, aumentada entre pH 4,0 e 7,7. Alloway *et al.* (1991) mostraram que o pH foi um dos fatores críticos, juntamente com a matéria orgânica e os óxido hidróxidos, no controle da adsorção de Cd em diferentes solos. Garcia-Miraga & Page (1978) observaram que, na faixa de pH 6 a 7, os solos com alto conteúdo de matéria orgânica ou óxidos hidróxidos de Fe adsorveram mais Cd do que aqueles com grande quantidade de argilas 2:1. Tem-se demonstrado

que a quantidade de Cd adsorvido por óxi-hidróxidos de Mn aumenta, quase que, linearmente, com o pH até um valor máximo, sendo este processo de adsorção dependente de pH e linearmente reversível.

Segundo Fiskell & Martin (1985), a calagem aumenta a absorção de metais em *Lolium multiflorum* como um resultado do aumento da produção de matéria seca, o qual pode ser resultado do efeito da calagem na melhoria das propriedades físico-químicas favoráveis ao crescimento das plantas.

Embora os resultados encontrados não sejam de todo consistentes, na maioria dos casos, a manipulação do pH do solo é considerado o método mais efetivo e rápido para controle da biodisponibilidade de metais pesados nos solos contaminados. Há amplo consenso sobre a necessidade de se manter o pH dos solos contaminados em valores próximos da neutralidade. (Jackson & Alloway, 1992; UK MAFF-Departament of the Environment, 1993).

Nos solos tropicais ácidos, como é o caso da maioria dos solos do Brasil, a aplicação de calagem para manter o pH próximo à neutralidade e controlar a biodisponibilidade dos metais pesados é uma prática de fundamental importância. Deve-se acrescentar, também, que os metais que ocorrem nos solos na forma de quelatos orgânicos como o Cu, o Zn e o Cr (Yamada et al., 1984; Neal & Sposito, 1986), podem tornar-se facilmente solúveis, após aplicação de calcário.

### **2.7.2 Efeito da matéria orgânica**

A importância da matéria orgânica se fundamenta na diminuição da solubilidade dos metais pesados. Sob condições extremamente ácidas, o colóide exibe baixa carga negativa e, assim, tem pequena capacidade

adsortiva. Sob condições alcalinas, a capacidade adsortiva do húmus excede consideravelmente, a da maioria das argilas silicatadas.

Além da matéria orgânica atuar como um dreno de metais em solos contaminados, as moléculas orgânicas solúveis de baixo peso molecular produzidas durante a decomposição microbiana do resíduo orgânico no solo, formam complexos solúveis (quelatos) com os metais pesados. Vinculados à molécula orgânica, os metais ficam protegidos de reações com os componentes inorgânicos do solo, o que os tornariam indisponíveis para absorção pelos vegetais. Esse mecanismo de quelação ocorre com mais frequência com ferro, zinco cobre e manganês. Os complexos formados são mais móveis, menos prováveis de serem adsorvidos e, possivelmente, menos disponíveis para as plantas do que na forma de íons metais livres (Yamada *et al.*, 1984; Neal & Sposito, 1986).

O lodo de esgoto, mesmo com elevados teores de metais pesados, tem se mostrado um material bastante promissor para recuperação de áreas contaminadas. Ele difere da maioria dos outros poluentes de metais pesados por ser fonte importante de materiais adsortivos (matéria orgânica, Fe e Mn). Enquanto as propriedades adsortivas de Fe e Mn dependem de sua conversão para óxido-hidróxidos, a matéria orgânica do lodo tem uma alta capacidade adsortiva desde o momento em que é adicionada ao solo (Hooda & Alloway, 1993). King & Dunlop (1982) encontraram que o efeito adsortivo da matéria orgânica substituiu o efeito do pH em uma certa extensão, no controle da biodisponibilidade de metais do solo. Eles concluíram que o lodo poderia ser aplicado mesmo a solos orgânicos contaminados que tinham valores de pH mais baixo do que o especificado de pH 6,5.

Entre as recomendações da adição de resíduos orgânicos como prática de recuperação de áreas contaminadas por metais pesados, o suprimento de matéria orgânica tem sido considerado o mais importante. Embora, como mencionado anteriormente, a calagem possa substituir alguns atributos dos resíduos orgânicos, o suprimento de matéria orgânica no solo é altamente benéfico para o estabelecimento da vegetação e, portanto, de um sistema biológico viável.

### **2.7.3 Efeito dos óxidos hidróxidos**

Os óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de Fe e Mn são importantes adsorventes de metais nos solos. Alloway *et al.*, (1985), mostraram que um solo alagado, freqüentemente com menores conteúdos de óxidos, hidróxidos, óxi-hidróxidos de Fe e Mn do que solos livremente drenados, tem menor capacidade adsortiva e concentrações mais elevadas de cádmio disponível, relativamente, superiores. Kuo *et al.* (1985) encontraram que o conteúdo de óxidos hidróxidos de Fe (além do pH e do conteúdo total de metal) foi um parâmetro importante para predizer a absorção de metal por beterraba suíça. Brown *et al* (1989) encontraram que um decréscimo no potencial redox, ocorrido em um curto período de tempo de alagamento, levou a considerável aumento na disponibilidade de Ni e Cd em solos minerais enriquecidos naturalmente, mas tais aumentos não ocorreram no solo tratado com lodo, presumivelmente devido à complexação orgânica dos metais.

### **2.7.4 Efeito dos carbonatos**

Diversos autores têm mostrado que a mobilidade e biodisponibilidade de Cd são restritas em solos calcários (Davis, 1984; Clide & O'Conner, 1984;

Homann & Sazoski, 1987). Este efeito foi atribuído a uma combinação de quimiosorção (Papadopoulos & Rovell, 1988), precipitação de  $\text{CdCO}_3$  (Christensen & Tjell, 1984) e competição com íons  $\text{Ca}^{2+}$  por sítios de adsorção nas raízes das plantas. Este processo ajuda explicar o decréscimo na mobilidade e a disponibilidade para as plantas, normalmente encontrados quando solos ácidos recebem calagem.

## **2.8 Comportamento químico de elementos contaminantes nos solos.**

Há considerável variação nos níveis de solubilidade dos elementos contaminantes nos solos. Essa variação deve-se, principalmente, às características intrínsecas dos elementos e a interação destes com o solo.

### **2.8.1 Cádmio**

O cádmio é um metal relativamente raro, sendo o 67º em ordem de abundância elementar no solo. Ele não tem uma função biológica essencial, mas sob determinadas condições pode acumular-se em algumas espécies de plantas, principalmente nos tecidos vegetativos, em níveis prejudiciais aos seres humanos e animais. As concentrações normalmente encontradas na natureza não causam toxidez aguda. O principal perigo do Cd para a saúde humana é a sua acumulação crônica na córtex dos rins, onde concentrações acima de  $200 \text{ mg Kg}^{-1}$  de peso fresco podem causar disfunção. deste órgão. O alimento é a principal via pela qual o Cd ingressa no corpo humano. A FAO e Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda, como dose de tolerância máxima por ingestão, o valor de  $70 \text{ } \mu\text{g dia}^{-1}$  de Cd.

De maneira geral, as contribuições relativas de Cd das principais fontes antropogênicas têm sido estimadas em 54-58% para fertilizantes fosfatados; 39-41% para deposição atmosférica, e 2-5% para lodo de esgoto. No entanto, em locais próximos de usinas metalúrgicas que emitem Cd ou em solos onde tenha sido aplicado lodo de esgoto, as concentrações podem ser muito superiores.

A concentração média de cádmio no solo está na faixa de 0,06-1,1 mg kg<sup>-1</sup>, com uma média mundial calculada ao redor de 0,53 mg kg<sup>-1</sup>. (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O estudo da especiação do cádmio tem mostrado que, na solução do solo, a espécie predominante é Cd<sup>2+</sup>, mas o metal também pode formar os íons complexos como: CdCl<sup>+</sup>, CdOH<sup>+</sup>, CdHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CdCl<sup>3-</sup>, CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cd(OH)<sup>3-</sup> e Cd(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> junto com complexos orgânicos. Os íons Cd<sup>2+</sup> são os mais prováveis de serem adsorvidos na superfície dos sólidos do que as outras espécies. A concentração e especiação de um metal, como o Cd, na solução do solo dependerá parcialmente da concentração dos ligantes na solução do solo e da constante de estabilidade dos complexos ligante-metal.

As espécies predominantes de Cd solúveis, em solos poluídos com diferentes origens, foram fracionadas por Tills & Alloway (1983) usando uma combinação de íon trocável e cromatografia fase-reversa. Eles encontraram que o íon Cd<sup>2+</sup> livre predominou, com espécies neutras, tais como CdSO<sub>4</sub> ou CdCl<sub>2</sub>, presentes em quantidades crescentes, quando o pH foi maior que 6,5. A proporção de Cd organicamente ligado, na solução do solo, foi relativamente pequena.

Não se conhece, com profundidade, as reações químicas do cádmio nos solos. No entanto, sabe-se que a absorção desse elemento pela planta é, em geral, reduzida pela presença de matéria orgânica, argilas silicatadas, hidróxidos de ferro e alumínio e pela condição de redução do solo.

O equilíbrio dinâmico entre o Cd na solução do solo e o adsorvido na fase sólida do solo depende do pH, da natureza química das espécie do metal, da estabilidade dos complexos de Cd, da energia de ligação dos grupos funcionais, da força iônica das soluções e da presença de íons competidores (Alloway, 1995). A adsorção de qualquer metal no solo é, raramente, uma simples interação entre seu coeficiente de distribuição e as propriedades do solo, porque ocorre, normalmente, mais do que uma espécie de cada metal na solução do solo, como resultado da formação de complexos orgânicos e inorgânicos. Alguns aspectos do comportamento químico do Cd, nos solos, pode ser explicado pelo princípio de Lewis de base fraca e ácido forte. De acordo com esse princípio, os ácidos fortes preferem reagir ou complexar base forte e, ácidos fracos tem maior afinidade com base fraca. O termo forte indica alta afinidade, baixa polarizabilidade e pequeno raio iônico e o termo fraco indica o oposto destas características. O cádmio é um ácido fraco, de acordo com esse princípio, tendendo a reagir mais rapidamente com bases fracas, tais como grupos cloreto e hidróxido.

O Cd tende a ser mais móvel em solos e, portanto, mais disponível para as plantas do que outros metais pesados. Segundo Alloway (1995), os processos de adsorção, preferencialmente aos de precipitação, parecem controlar a distribuição de Cd entre as formas solúveis e as retidas pelos

constituintes do solo. No entanto, em concentrações extremamente elevadas de Cd, podem ser formados precipitados de fosfatos e carbonatos de Cd.

O pH afeta diretamente a dinâmica do Cd no solo. Christensen (1977) mostrou que a adsorção de Cd, por solos arenosos e francos, aumentou por um fator de 3 para cada unidade de pH aumentada, entre pH 4,0 e 7,7. Observações semelhantes de aumento de pH foram feitas em dois oxissolos; um Andisol e um Alfissolo por Naidu *et al.* (1994) o qual foi atribuído ao aumento na superfície de cargas positivas.

A competição com outros íons metálicos, tais como: Ca, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, pode inibir a adsorção de Cd. Christensen (1984) observou que com o aumento da concentração de Ca, por um fator de 10 ( $10^{-3}$  para  $10^{-2}$  M), a capacidade de adsorção de Cd de um solo franco arenoso fica reduzida em 67%. Cowan *et al.* (1991) explicaram o forte efeito competitivo observado entre Cd e Ca, por adsorção aos óxidos hidróxidos de Fe, como decorrente do efeito da ação de massa nos sítios adsortivos.

A adsorção na calcita é outro fator que influi no comportamento do Cd nos solos. Segundo Alloway (1995), a presença de  $\text{CaCO}_3$  livre nos solos pode adsorver Cd e reduzir a sua biodisponibilidade. A adsorção de Cd pela calcita tem sido estudada por McBride (1989) e Papadopoulos & Rowell (1988). Estes encontraram que a calcita tem alta afinidade por Cd e obtiveram uma isoterma de adsorção linear, em baixas concentrações de Cd ( $< 1 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). A quimiosorção de Cd foi atribuída à substituição de Ca pelo Cd, na superfície dos cristais da calcita.



Os ligantes orgânicos, presentes na solução do solo, complexam Cd e afetam as quantidades adsorvidas. Farrah & Pickering (1978) encontraram que o EDTA impede a adsorção de Cd, na faixa de pH de 3 a 11.

Baham *et al.* (1978) encontraram que o Cd, em soluções de ácidos fúlvicos extraídos de lodos de esgotos, esteve somente fracamente ligado ou seja, menos fortemente do que Ni e Zn. No entanto, podem ocorrer variações em função dos diferentes ácidos fúlvicos derivados de lodo. Stevenson (1976) determinou a constante de estabilidade dos complexos de Cd com ácidos húmicos usando titulações potenciométricas. O Cd foi mais fracamente ligado do que Pb e Cu, especialmente em valores baixos pH. Disto foi concluído que os grupos carboxílicos e fenólicos estavam envolvidos nas ligações de todos os metais. Fletcher & Beckett (1987) encontraram que a matéria orgânica solúvel do lodo digerido tem dois grupos de sítios trocáveis: um que liga Ca, Mg, Zn, Ni, Co, Mn, Cd, Pb e Fe(III) e o outro que liga somente Cu, Pb e H<sup>+</sup>.

O Cd forma compostos bastantes estáveis com o íon cloreto. Diversos autores mencionam decréscimo na adsorção ou aumento na mobilização nos solos, quando ocorrem elevadas concentrações de íon Cl solúvel em água, tais como em solos salinos e solos irrigados com água salina. Evan *et al.* (1991) encontraram que a redução na adsorção do metal, na presença de Cl, foi: Zn<Pb<Cd<Hg e isto está diretamente relacionado com a capacidade dos metais em formar complexos com Cl.

Holmgren *et al.* (1993), pesquisando solos agrícolas contaminados, nos EUA, concluíram que a contaminação de Cd no solo não constitui um grande problema, apesar de, em muitos países, áreas relativamente grandes de solos podem ter sido, ou serão, contaminadas por várias fontes, como: as emissões

atmosféricas, lodos de esgoto ou fertilizantes fosfatados ricos em Cd. Mesmo que os níveis de Cd no solo não alcancem valores alarmantes, o metal permanecerá em uma forma potencialmente disponível, por muitos anos. Do ponto de vista de pesquisa, há a necessidade de monitorar o comportamento do Cd e outros metais, por um período indefinido. A maioria dos trabalhos publicados neste assunto somente relata períodos de até 10 anos. Estes autores cinquenta anos é um período de tempo muito curto em relação à persistência dos metais no solo, e, portanto, estes locais de experimentos, a longo prazo, precisam ser conservados e monitorados.

As áreas de contaminação aberta, ao redor de velhas minas e complexos indústrias abandonados, têm se mostrado simples de serem manejadas, e se caracterizam por terem menos probabilidade de afetar culturas agrícolas do que as de disposição de lodo. Nessas terras altamente contaminadas, que geralmente estão abandonadas, as opções são: remoção completa do solo contaminado e disposição deste em aterros, com subsequente, substituição por solo não contaminado ou cobertura do solo contaminado com uma camada, normalmente menor que 1 metro de espessura, de solo não contaminado. Nesta última opção, freqüentemente, coloca-se uma camada protetora sobre o solo contaminado subterrâneo, para evitar subida de poluentes, pelo movimento dos solutos por capilaridade (Alloway, 1995).

Considerando os estudos e resultados obtidos acerca do comportamento do cádmio nos solos, parece óbvia a necessidade de realização de mais pesquisa, para a avaliação de solos contaminados por Cd. No entanto, a maneira mais segura parece ser a de se minimizar a entrada de Cd nos solos, e restringir a sua biodisponibilidade no sistema solo-planta-animal. Além de

jogar com essas diretrizes óbvias ao controle da poluição e a química do solo, o conhecimento da planta pode proporcionar contribuição vital, através da seleção não só de genótipos de plantas úteis ao homem que acumulem menos Cd e outros elementos potencialmente tóxicos, como, também de plantas acumuladoras de metal pesado, que possam ser úteis na limpeza de solos contaminados (Backer et al. 1994).

### **2.8.2 Chumbo**

O chumbo não é um elemento essencial nem benéfico para as plantas e animais. Ele é bem conhecido, entretanto, por ser venenoso aos mamíferos, podendo causar deficiência mental em crianças pequenas. Dados da literatura têm mostrado que a maior parte do Pb observado no solo, em muitas áreas, tem se originado de emissões antropogênicas. Este elemento forma liga com outros metais, como a liga Pb/Sb, usada na fabricação de baterias, em munição de espingardas, e em soldaduras. Uma das fontes de Pb, de grande importância nos solos, no entanto, tem sido derivada do escapamento de gases dos veículos de combustão interna.

Com o desenvolvimento do motor de combustão interna neste século, há um crescimento na demanda de combustível com taxas superiores de octano, para evitar combustão irregular nos cilindros do motor. No início de 1920, foi descoberto que álcalis de Pb (tetraetil e tetrametil de Pb), quando adicionados à gasolina, a ajudam superar o problema e, desde então, o uso deste componente, rapidamente, se tornou mundial. Cannon & Bowles (1962) demonstraram que a grama, dentro dos 152 m ao longo de uma rodovia em Denver (Colorado, EUA), estava contaminada com Pb devido à influência do

vento e que a relação entre o conteúdo de Pb e a distância era exponencial. Muitos países que têm reduzido e, até mesmo, retirado completamente o Pb da gasolina, têm observado que o conteúdo de Pb, nas pastagens, ao longo das estradas, está decrescendo.

Outra fonte de Pb, para o ambiente, tem sido a fumaça das indústrias que são levadas a longas distâncias. Na Noruega, Steinnes (1987) mostra que o conteúdo de Pb da superfície dos solos decresce na média de  $< 120 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ , no sul do país, para  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , no extremo norte. Ele atribui os menores valores à longa distância das indústrias dos países da Europa Ocidental

Nas rochas e solos, o  $\text{Pb}^{2+}$ , com raio iônico de  $124 \text{ pm}$ , substitui isomorficamente o  $\text{K}^+$  ( $133 \text{ pm}$ ), nos látices do silicato, ou o  $\text{Ca}^{2+}$  ( $106 \text{ pm}$ ), nos carbonatos e apatitas.

Nos solos, o chumbo apresenta-se acumulado naturalmente nos horizontes superficiais. Há poucas evidências de que o Pb possa ser perdido do perfil do solo, por lixiviação. Zimdahl & Koeppe (1977) demonstraram que os solos têm, preferencialmente, grande capacidade para a imobilização de Pb, e que a fração orgânica é grandemente responsável pela fixação observada do metal. Korte *et al.* (1976) avaliaram a lixiviação de Pb no solo, usando uma solução contendo Pb e outros elementos-traço. O Pb foi imobilizado em todos os solos, exceto para uma classe, Ultissolo com textura franco-arenosa e CTC muito baixa ( $2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). Hoogliemstra-Tielbeek *et al.* (1983) estiveram empenhados em encontrar métodos para reduzir o conteúdo de Pb de superfícies de solos altamente contaminados e, assim, reduzir a quantidade de Pb disponível para ingestão direta, pelas crianças. Segundo esses autores, um

tratamento efetivo seria reduzir o pH para a faixa de 2,5 a 3,0 por lixiviação, com HCl 1M, mas esta prática é bastante cara e trabalhosa. A calagem tem sido uma prática importante para a redução da disponibilidade desse elemento, assim como, também, para a sua absorção pelos vegetais.

As determinações do Pb total no solo têm muito mais valor na identificação e descrição de áreas onde tem ocorrido contaminação. Mas, por analogia com o comportamento de elementos nutrientes, pode se afirmar que somente uma parte do Pb total está disponível para absorção pelas plantas. Os principais compartimentos para o Pb são: a solução do solo, a superfície de adsorção do complexo de troca argila-húmus, formas precipitadas, óxidos secundários de Fe e Mn e carbonatos de alcalinos terrosos, o húmus do solo e os látices dos silicatos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Tem sido proposto que o conteúdo normal de Pb em solos não contaminados seja ao redor de  $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (Davis, 1995).

Devido à importância do Pb de fontes antropogênicas tem-se estudado o destino do Pb no solo, quando introduzido como vários compostos inorgânicos. Por exemplo, Santillan-Medrano & Jurinak (1975) equilibraram soluções de acetato de chumbo com o solo. Eles concluíram, que a solubilidade de Pb, em solos não calcários, foi regulada por  $\text{Pb(OH)}_2$ ,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_2\text{OH}$  e, em solos calcários, por  $\text{PbCO}_3$ .

As formas químicas de Pb no solo têm sido identificadas através de vários procedimentos de fracionamento. Zindahl & Skogerboe (1977) avaliaram a fixação de Pb adicionada, ao solo, como  $\text{PbNO}_3$ . Foram necessárias em torno de 12 a 24 horas para que o Pb iônico se distribuísse entre os compartimentos dos solos, sendo que o processo não foi afetado pela

variação de temperatura entre 20 e 40° C. Da avaliação estatística dos dados, eles concluíram que o pH e a CTC foram as principais propriedades do solo envolvidas na imobilização do chumbo e que a adsorção matéria orgânica do solo foi mais importante neste processo do que a precipitação como carbonato ou adsorção pelos óxidos hidróxidos. Khan & Frankland (1984) adicionaram  $PbCl_2$  ou  $PbO$  em solos contaminados e notaram que estes levaram, apenas, cerca de uma hora, para que a maior parte do chumbo solúvel em água mudasse para uma forma menos solúvel (extraída com EDTA).

Hildebrand & Blum (citado por Davies, 1995) verificaram que o húmus do solo, especialmente os ácidos húmicos de alto peso molecular, contribuíram mais para a imobilização do Pb adicionado ao solo e que o Pb estava ligado, através de ligações coordenadas pelo pares de elétrons livres, mas a importância da matéria orgânica na imobilização de Pb ainda não está bem esclarecida. Harter (1979) concluiu, dos estudos de adsorção modelados pelas isotermas de Langmüir, que o conteúdo de matéria orgânica não tem relação significativa com a adsorção de Pb nos horizontes superficiais.

O chumbo, na solução do solo, é a fonte imediata para as raízes das plantas e pode-se considerar a existência de um equilíbrio dinâmico entre a solução do solo e as outras frações do solo. A concentração muito baixa de Pb, na solução do solo, determina dificuldades analíticas, o que tem limitado os estudos sobre este elemento.

Tills & Alloway (1983) usaram a cromatografia de troca iônica para determinar a especiação de Pb na solução do solo. Em solos ácidos, o Pb foi encontrado, principalmente, na forma catiônica e com alguma complexação orgânica. Em solos calcários neutros, os complexos foram dominantes,

associados com alguma espécie de chumbo catiônica. Similarmente, Gregson & Alloway (1984), analisando solos por cromatografia em géis, mostraram que em solos altamente poluídos, parte do chumbo está presente como um complexo Pb-orgânico de alto peso molecular, e que a proporção representada por esta forma é maior nos solos com pH mais alto.

O tempo de residência de Pb no solo é tão longo que ele pode ser considerado como permanente nos solos. Em muitas áreas ainda está se acumulando, e está disponível para a absorção pelas plantas. Felizmente, suas características de solubilidade, mobilidade, e, mesmo de biodisponibilidade, é baixa. Apesar disto, em vários ambientes, suas concentrações são suficientemente elevadas, a ponto de causar risco potencial à saúde, especialmente próximo à maioria das indústrias que usam chumbo, e nas grandes cidades, com grande número de carros movidos a combustíveis ricos em Pb.

### **2.8.3 Zinco**

O zinco é um elemento essencial para os seres humanos, animais e plantas, atuando principalmente como um componente catalítico e estrutural em muitas enzimas importantes ao metabolismo desses organismos. Na dieta humana, a dose diária recomendada desse elemento é  $15 \mu\text{g dia}^{-1}$ . Quando são ingeridos teores abaixo desse valor, aparecem vários sintomas, tais como: redução do crescimento, depressão, lesões na pele, entre outros.

As plantas superiores absorvem Zn, predominantemente na forma de cátion bivalente ( $\text{Zn}^{2+}$ ). O conteúdo de Zn varia, consideravelmente, em

função dos diferentes solos, fatores climáticos e, também, do genótipo da planta.

O conteúdo médio de Zn total da litosfera está estimado, aproximadamente, em  $80 \text{ mg kg}^{-1}$ . A fonte abundante de zinco são os minerais: ZnS (esfalerita ou blenda) e wurtizita e em menor frequência, minerais como:  $\text{ZnCO}_3$  (smithsonita),  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (willenita), ZnO (zincita),  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (franklinita) e  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (hopeite). As rochas sedimentares, principalmente os argilitos e sedimento argilosos, apresentam conteúdos mais elevados de Zn ( $80\text{-}120 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Nos solos, o conteúdo total de zinco é amplamente dependente da composição do material de origem. Segundo Kabata- Pendias *et al.* (1992), a faixa comum de concentrações totais de zinco nos solos é de 10 a  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo o valor médio de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ .

De acordo com Viets (1962), a quantidade total de zinco nos solos está distribuída em frações mais ou menos distintas. Este autor distinguiu cinco "pools" de Zn no solo:

- (i) solúvel em água (íons livres  $\text{Zn}^{2+}$  e complexos de Zn-orgânico na solução do solo);
- (ii) trocável (íons adsorvidos e trocáveis nas partículas do solo por cargas elétricas);
- (iii) adsorvido, quelatado ou complexado (metais ligados a ligantes orgânicos);
- (iv) minerais de argilas secundárias e óxidos metálicos insolúveis e
- (v) minerais primários, sendo consideradas, como biodisponíveis, as frações que são solúveis ou podem ser solubilizadas.



É, portanto, necessário distinguir entre as quantidades totais e as quantidades que podem ser transferidas para formas mais solúveis. Segundo Alloway (1995), a distribuição de Zn entre essas formas é determinada pelas constantes de equilíbrio das reações correspondentes, nas quais o Zn esteja envolvido. As reações em questão são:

- (i) precipitação e dissolução;
- (ii) complexação e descomplexação;
- (iii) adsorção e
- (iv) dessorção.

As interações deste elemento, no solo, dependem de parâmetros como:

- (i) concentração do  $Zn^{2+}$  e outros íons na solução do solo;
- (ii) espécie e quantidade de sítios de adsorção associados com a fase sólida do solo;
- (iii) concentração de todos os ligantes capazes de formarem complexos orgânicos de zinco e
- (iv) pH e potencial redox do solo.

A mudança de um ou mais desses parâmetros resultará em alteração do equilíbrio global e ocorrerá a transferência de Zn de uma forma para outra, até que novo equilíbrio seja atingido. Tais deslocamentos de equilíbrio podem ocorrer devido à absorção pela planta, perdas por lixiviação, entrada de Zn de diferentes vias, mudança no conteúdo de umidade do solo, mudanças de pH, mineralização da matéria orgânica e mudança do estado redox do solo.

A concentração de zinco na solução do solo é muito baixa quando comparada com o conteúdo médio total de Zn nos solos ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Kabata-Pendias & Pendias (1992) mencionam que os teores de Zn na solução do solo estão na faixa de 4 a  $270 \mu\text{g l}^{-1}$ , dependendo do solo e da técnica usada

para a obtenção da solução. Em solos muito ácidos ( $\text{pH} < 4$ ) foram encontradas concentrações de Zn, na solução do solo, na faixa de  $7137 \mu\text{g l}^{-1}$ .

O pH da solução do solo é um parâmetro importante, nas reações de Zn. Tem sido observado que em pH 7,7, o  $\text{Zn}^{2+}$  é a espécie predominante, enquanto que, em valores acima desse pH, prevalece o  $\text{ZnOH}^+$ . Em solução com valores de pH acima de 9,1, as espécies neutras  $\text{Zn(OH)}_2$  predominam e as espécies  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  nunca são as principais espécies solúveis, na faixa de pH normal dos solos. Além disso, pode ser calculado que, em pH 5, a atividade de  $\text{Zn}^{2+}$  nas soluções está ao redor de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ( $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), enquanto que, em pH 8, esta decresce para cerca de  $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,007 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

O zinco pode formar complexos com cloretos, fosfatos, nitrato e sulfato. Os complexos  $\text{ZnSO}_4^0$  e  $\text{ZnHPO}_4^0$  são os mais abundantes e podem contribuir significativamente para o Zn total na solução, sendo que as espécies  $\text{ZnHPO}_4^0$  podem contribuir mais para o Zn em solução, particularmente nos solos neutros e alcalinos, dependendo da atividade do fosfato. Em geral, as espécies de Zn, que contribuem significativamente para o Zn total inorgânico em solução, podem ser representadas como:

$$[\text{Zn inorg.}] = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnSO}_4^0] + [\text{Zn(OH)}_2^0] + [\text{ZnHPO}_4^0] \text{ (Kiekens, 1995).}$$

O Zn também pode estar presente na solução do solo como espécies orgânicas. O Zn solúvel total apresenta, deste modo, frações de Zn orgânico e inorgânico. De acordo com Hodgson *et al.* (1966), o Zn na fração inorgânica pode ser estimado pela extração do solo, na presença ou ausência de carvão, o qual absorve complexos orgânicos de Zn.

A adsorção de Zn pelos solos e seus constituintes tem sido extensivamente estudada. Argilas e matéria orgânica podem adsorver Zn fortemente e, aparentemente, dois mecanismos de adsorção de Zn ocorrem: um, em condições ácidas, relacionado a sítios de troca catiônica e, outro, em condições alcalinas, que é considerado como de quimiosorção, sendo esta, altamente afetada pelos ligantes orgânicos.

A substâncias húmicas contém um número relativamente grande de grupos funcionais OH, COOH, SH, e C=O, havendo grande afinidade para íons metálicos, como o  $Zn^{2+}$ . Muitos autores, estudando as interações entre substâncias húmicas e Zn, revelaram que os ácidos fúlvicos apresentam seletividade junto ao íon metálico, o qual pode ser comprovado pelas constantes de estabilidade dos complexos e quelatos de ácido fúlvico e metal. Em solos extremamente lixiviados, os ácidos húmicos podem ter peptisado o Zn e moverem-se para cima ou para baixo, no perfil, dependendo do regime de água que prevaleça.

Finalmente, deve ser enfatizado que compostos orgânicos simples, como os aminoácidos e também ácidos fosfóricos, são efetivos complexantes ou agentes quelantes para Zn, o que aumenta a solubilidade e mobilidade desse metal nos solos.

Resumindo, pode ser concluído que a matéria orgânica do solo é um importante fator que afeta o comportamento do Zn nos solos. A fração ácido fúlvico e ácidos orgânicos de baixo peso molecular formam, principalmente, complexos solúveis e quelatos com Zn, aumentando sua mobilidade. Devido à sua natureza coloidal, os humatos de Zn podem ser considerados como um “pool” orgânico de armazenamento para o Zn.

O lodo de esgoto, com alto conteúdo de matéria orgânica, comporta-se, não somente como uma fonte importante de Zn, mas, também, como um agente que afeta, sensivelmente, a dinâmica desse metal no solo.

## **2.9 Biodisponibilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**

Diversos fatores podem controlar as quantidades de metais pesados absorvidos pelos organismos no solo. Segundo Alloway (1995), esses fatores são:

- (i) concentração e especiação do metal na solução do solo;
- (ii) movimento do metal do interior do solo para a superfície da raiz;
- (iii) transporte do metal da superfície da raízes para o interior delas;
- (iv) translocação do metal da raiz para a parte aérea.

A absorção de íons presentes na solução do solo é, em grande parte, determinada pela quantidade total deste íon no solo, mas no caso de íons fortemente adsorvidos, a absorção é mais dependente da quantidade de raízes existentes. No caso de plantas micorrizadas, a área de absorção da raiz pode ser efetivamente maior, na absorção de íons nutrientes, tais como ortofosfatos e micronutrientes. As raízes possuem CTC considerável devido, em grande parte, à presença de grupos carboxílicos, o que pode explicar o mecanismo de mobilização dos íons através da parte mais externa das raízes para o plasmalema, onde ocorre a absorção ativa.

O mecanismo de absorção pode variar para os diferentes íons metálicos, mas os que são absorvidos, pelos mesmos mecanismos, têm mostrado que competem entre si. Por exemplo, a absorção de Zn é inibida por  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{H}^+$ ,

mas não pelo Fe e Mn; a absorção de Cu é inibida por Zn,  $\text{NH}_4^+$ , Ca e K (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Barber, 1984).

A rizosfera recebe quantidades apreciáveis de material orgânico das raízes, incluindo exudados, mucilagem, células, etc... . Estes compostos orgânicos intensificam a atividade microbiana e bioquímica dessa região, impossibilitando que as raízes mobilizem alguns dos metais que estão fortemente adsorvidos nos solos devido à acidificação, mudanças redox ou formação de complexos orgânicos (Marschner, 1986).

A absorção de metais dos solos é maior em plantas desenvolvidas em potes de solo mantidos em casa de vegetação do que no mesmo solo sob condições de campo. De Vries & Tiller (1978) encontraram que a absorção de Cd pela alface e cebola crescidas em potes foi de 6 a 25 vezes maior, respectivamente, do que crescidas no mesmo solo em condições de campo. Isto tem sido atribuído a diferenças no microclima e umidade do solo e à exploração máxima exercida pelas raízes das plantas, num volume pequeno de solos contaminados, enquanto que, as plantas crescidas no campo podem alcançar solos menos contaminados nas partes mais profundas do perfil.

Uma vez que os íons tenham sido absorvidos através das raízes ou folhas e transportados para os vasos do xilema, há a possibilidade de ocorrência de movimento por toda a planta, dependendo do metal, órgão e idade da planta. Chaney & Giordano (1977) classificaram Mn, Zn, Cd, B, Mo e Se como elementos de translocação rápida para o topo da planta; Ni, Co e Cu são intermediários, e Cr, Pb e Hg como de capacidade de translocação menor.

Os alguns trabalhos revisados sobre a disponibilidade de metais nos solos que receberam lodo, mostraram que os metais permaneceram disponíveis para a absorção, causando elevadas concentrações de metais nos órgãos das plantas, por muitos anos após a aplicação (Burrige & Berrow, 1984). Outros encontraram que a disponibilidade permaneceu aproximadamente a mesma (Chang *et al.*, 1982; McGrath, 1987); enquanto que terceiros mencionaram decréscimos na absorção, após a última aplicação de lodo (Bidwell & Dowdy, 1987).

Kim *et al.* (1988) encontraram que para 12 diferentes culturas, crescendo em casa de vegetação em 6 solos tratados com lodo, a concentração de Cd nas folhas variou de 7 a 19 vezes e o conteúdo de Zn, de 6 a 20 vezes. Davis & Carlton-Smith (1980) mostraram que, para diversas culturas, crescidas em solos tratados com lodo, as espécies que acumularam mais Cd foram: tabaco > alface > espinafre > aipo > repolho; para Pb, foram: couve > aipo; para Cu: beterraba > algumas variedades de cevada, para Ni: beterraba > ryegrass > abóbora > nabo; e para Zn: beterraba > abóbora > nabo. Em geral, o cádmio tende a acumular-se nas folhas e, assim, é mais arriscado produzir vegetais folhosos em solos contaminados do que culturas que produzem sementes ou raízes.

Chumbley & Unwin (1982) encontraram correlações altamente significativas entre o conteúdo total de Cd dos solos tratados com lodo e os conteúdos de Cd em alfaces e repolhos. Lund *et al.* (1985) também apresentaram correlações significativas entre o Cd do solo e as concentrações de Cd, nas folhas de diversas espécies de culturas. No caso de sementes, Hornberg & Brummer (citado em Kabata-Pendias & Pendias, 1992)

observaram que as concentrações de Cd nos grãos de trigo correlacionaram linearmente com o conteúdo de Cd total do solo, mas os teores de Cd nas sementes foram muito baixos.

Segundo Alloway *et al.* (1985), a origem do Cd no solo pode também afetar sua biodisponibilidade. Estes autores encontraram que, nos solos contaminados de fontes inorgânicas, tais como minas metalíferas e fundições, houve tendência mais rápida de acumulação de Cd nas porções comestíveis dos vegetais, do que nos solos tratados com lodo de esgoto.

Diversos pesquisadores têm publicado que as culturas, crescidas nos solos onde se adicionou sais de Cd, absorvem mais Cd do que aquelas crescidas nos solos contendo quantidade equivalente de Cd na forma de lodo de esgoto. Korcak & Fanning (1985) mostraram que a absorção pelo milho foi de 5 a 18 vezes maior, nos solos onde adicionou-se  $\text{CdSO}_4$ , comparado com quantidades equivalentes de Cd, no lodo. Através dos experimentos de Mahler *et al.* (1980), onde adicionou-se sais  $\text{CdSO}_4$  em solos tratados com lodo e em solos sem lodo, foi mostrado que o Cd ficou menos disponível nos solos tratados com lodo.

## **2.10 Alterações na disponibilidade de metais pesados nos solos agrícolas tratados com lodo durante o período residual**

Num experimento em que se aplicou lodo de esgoto a um solo McGrath (1987) encontrou conteúdos anormalmente altos de Zn, Cu, Ni, Cd e Cr do lodo de esgoto persistindo no horizonte superficial desse solo por mais de 40 anos. Devido à extração pelas culturas algum decréscimo tinha ocorrido,

tanto na concentração total quanto na fração extraível do metal do solo das parcelas tratadas.

As aplicações de lodo de esgoto adicionam: metal e materiais adsorventes de metais para os solos. Corey *et al.* (1987) realçaram que, em altas taxas de aplicação, o próprio lodo torna-se maior fator determinante da biodisponibilidade dos metais presentes no lodo do que as propriedades do solo. Jing & Logan (1992) mostraram que a absorção de Cd do lodo de esgoto pela planta foi fortemente correlacionada com o conteúdo de Cd do lodo e com as taxas Cd-P nos solos. Hooda & Alloway (1993) encontraram que a absorção de Cd por cevada, de uma mistura solo-lodo com 50 t ha<sup>-1</sup> e 150 t ha<sup>-1</sup> de lodo foi superior, nos níveis baixos de lodo. Isto implica em que, embora a taxa superior de lodo tenha contribuído com mais Cd e outros metais para o meio de crescimento, a maior quantidade de matéria orgânica e outros adsorventes levaram à menor disponibilidade desses metais, nos tratamentos com níveis altos de lodo.

A biodisponibilidade de metais nos solos tratados com lodo durante o período residual está sujeita a variações de pH. Como a matéria orgânica é mineralizada, o solo torna-se cada vez mais ácido, aumentando a disponibilidade de alguns metais pesados. Solos tratados com lodo calcário residual, em pH 7,0, leva à redução na absorção de Cd pelas culturas. Jackson & Alloway (1992) encontraram que a calagem de 18 solos diferentes tratados com altas doses de lodo, a pH 7,0, reduziu o conteúdo de Cd, na abóbora, em média de 43% e, na alface de 41%. Ryan *et al.* (1982) calcularam que a manutenção de solos tratados com lodo, a pH 7,0, permitiu que quase três



vezes mais Cd fosse aplicado nos solos usados para produção de cultura alimentícia, do que seria esperado para solos ácidos.

Além da redução do pH, a mineralização da matéria orgânica também decresce a capacidade de adsorção de Cd, especialmente nos solos arenosos, os quais têm baixo conteúdo de adsorventes inorgânicos. Alloway (1995) encontrou evidências disto em solos arenosos tratados com lodo, em um campo experimental no Sudeste da França, o qual tinha um conteúdo de matéria orgânica de somente 1,8% e uma elevada proporção de Cd solúvel. No entanto, McGrath (1994) não observou tendência de aumento na biodisponibilidade de Cd, no solo de textura média arenosa, 30 anos após cessar as aplicações de lodo. Neste caso, cabe considerar que o clima foi diferente e não foi tão adequado para a oxidação da matéria orgânica como no Sudeste da França. Hooda & Alloway (1993) mostraram que, ambos, pH e conteúdo de matéria orgânica nas misturas solo-lodo, decresceram depois de um período de 2 anos, após a incorporação. Este declínio foi relativamente rápido, durante os primeiros dois anos, sendo subseqüentemente mais gradual. As mudanças no clima global, nos próximos 40 anos, devido ao “efeito estufa” terão, provavelmente, efeitos significativos no conteúdo de matéria orgânica dos solos. Conseqüentemente, é provável que a biodisponibilidade do Cd e outros metais nos solos poluídos, em muitas áreas, deva mudar durante este tempo, incrementando-se significativamente.

### **2.10.1 Os metais pesados e a atividade microbiana do solo**

Considerando o papel vital dos microrganismos na ciclagem de carbono, nitrogênio e outros nutrientes através da decomposição do litter, formação do

húmus, fixação de nitrogênio e participação em outros processos, a atividade microbiana nos solos tratados com lodo tem sido extensivamente estudada (UK MAFF-Department of the Environment, 1993; McGrath *et al*, 1988,1989, 1994). Está reconhecido que altas concentrações de Cu e Zn nos solos ao redor de fundições metálicas e refinarias afetam adversamente várias espécies de microrganismos do solo, resultando na redução da decomposição da matéria orgânica, além de outros efeitos, que podem repercutir negativamente no crescimento das plantas (Hutchinson, 1979).

A sensibilidade dos microrganismos a metais pesados varia amplamente. Alguns podem sobreviver a concentrações muito altas e, realmente, serem importantes na recuperação de metais de materiais extremamente poluídos (Gadd & White, 1993, citado por UK MAFF-Department of the Environment, 1993). A capacidade de sobrevivência à toxidez por metais pode ser devida a características inerentes ao organismo, especialmente de sua parede celular, destacando-se a complexação extracelular ou exclusão, ou de sua capacidade de interagir com os metais que entram na célula, através de sistemas de transporte modificado, ligações intracelulares, compartimentização ou transformação (Gadd, 1993).

Por outro lado, tem sido encontrado que concentrações relativamente altas de metais presentes nos solos, que têm recebido aplicações fortes de lodo, têm acarretado um efeito inibitório na biomassa microbiana. Tem-se constatado um efeito muito pronunciado em *Rhizobium leguminosum* bv *trifolii*, o qual tem mostrado ser mais susceptível à toxicidade de Cd. Por outro lado, apesar do Cd ser mais tóxico para os microrganismos do que o Zn, em muitos solos tratados com lodo, o alto conteúdo de Zn causa maiores

problemas de toxicidade do que o Cd que está, freqüentemente, presente em menores concentrações. A ordem de toxicidade foi encontrada em  $Cu > Cd > Ni > Zn$ .

Com relação aos efeitos de metais pesados decorrentes da aplicação de lodo de esgoto e compostos de lixo urbano, os processos microbianos têm sido objeto de estudos mais aprofundados principalmente em caso em que participam uma faixa estreita de microrganismos específicos e especializados, como os referentes à fixação de nitrogênio e nitrificação, pois estes têm se mostrado mais sensíveis. Os efeitos deletérios sobre esses organismos causados por metais pesados potencialmente tóxicos poderiam prejudicar processos-chaves da ciclagem de nitrogênio nos solos (Gray & Willians, 1971; Barkay *et al.*, 1993). Outros processos microbianos do solo, onde participam uma ampla faixa de microrganismos, como a mineralização da matéria orgânica são menos sensíveis aos efeitos de metais potencialmente tóxicos.

A biomassa microbiana medida em sua totalidade ou como uma proporção do carbono orgânico (2-5% do carbono orgânico do solo), pode ser influenciada por flutuações periódicas da temperatura do solo, conteúdo de umidade e regime de cultivo. Esta, de um modo geral, aumenta, quando materiais orgânicos, tal como lodo de esgoto, são adicionados ao solo (Jenkinson & Ladd, 1981, citado por UK MAF-Departament of the Environment, 1993). A biomassa microbiana do solo, influenciada pelas excreções orgânicas produzidas pelas raízes das plantas, tem um papel muito importante na disponibilidade de nutrientes, fixação biológica de nitrogênio e tolerância a doenças.

As observações, feitas em áreas da Inglaterra, Suécia e Alemanha que receberam, durante longo período, adições de lodo de esgoto, têm mostrado que a menor biomassa microbiana está associada à concentração total de metais nos solos onde se aplicou este material, quando comparados com solos controle ou que receberam apenas adubo orgânico e inorgânico. Embora haja problemas na identificação de quais metais são críticos, estas concentrações de metais nos solos são indícios das concentrações limites, associadas com efeitos deletérios sobre a biomassa microbiana.

Vários autores têm mencionado que a mineralização do nitrogênio orgânico é menos sensível aos efeitos dos metais pesados do que a nitrificação (Bääth, 1989; Smith, 1991). Isto tem sido explicado pela grande diversidade de organismos que participam nos processos de liberação de nitrogênio orgânico como consequência da mineralização da matéria orgânica.

### **2.11 Movimento de metais pesados dentro dos perfis de solos tratados com lodo e riscos de contaminação do lençol freático.**

Estudos da distribuição de metais, em profundidade, nos perfis de solos tratados com lodo, têm mostrado que, em curto tempo, ocorre relativamente pouco movimento de metais abaixo da camada arável ou da camada de incorporação do lodo (Hemkes & Kemp, 1983).

De acordo com Alloway (1995), o Cd se encontra normalmente concentrado no horizonte superficial devido a esta região do solo conter teor superior de matéria orgânica, e os íons metais permanecem retidos fortemente neste material. O material orgânico chega à superfície do solo como resultado

da ciclagem, através da vegetação ou de aplicações de fertilizantes e esterco contendo Cd, ou pela deposição atmosférica.

Williams *et al.* (1987), trabalhando na Califórnia com solos francos, encontraram que, mesmo após aplicação de lodo em até  $1.800 \text{ t ha}^{-1}$  (peso seco), Cd, Zn, Ni, Co e Fe tenderam a permanecer na zona de incorporação, por um período acima de 9 anos. Um dos dois lodos usados neste experimento causou progressiva acidificação, o que aumentou a disponibilidade de metais, mas não ocasionou maior movimento dentro do perfil. Em solos de pastagem, Davis *et al.* (1988) encontraram que o Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn se movimentaram da superfície até os primeiros 10 cm do perfil, mas 87%, em média, dos metais (faixa de 60 a 100%) permaneceram nos primeiros 5 cm. A partir deste trabalho estes autores sugerem que a profundidade mais apropriada para tomar amostras, em solos de pastagens tratados com lodo, deva ser de 0-5 cm ou de 0-7,5 cm, para evitar efeito de diluição.

Em solos florestais, Fiskell *et al.* (1984) encontraram que a maioria dos metais se encontraram nos primeiros 7 cm do perfil de um solo arenoso, embora algum movimento em profundidade tenha sido observado entre 6 e 30 meses. Harris & Urie (1986) observaram que uma grande proporção dos metais nos solos tratados com lodo sob florestas de Aspen, foi imobilizada na camada de húmus e que no solo abaixo desta camada, não há ciclagem ou estocagem de metais significativa, pelo menos 5 anos após a aplicação de lodo. Por outro lado, alguns autores encontraram um maior grau de movimento de metais em profundidade, em perfis de solos que receberam lodo. Darmody *et al.* (1983) observaram que após a aplicação de 150 a  $300 \text{ t ha}^{-1}$  (peso seco) de lodo de esgoto compostado em um solo

franco-siltoso, as concentrações de Zn e Cu aumentaram até a profundidade de 75 cm, tendo a maior parte do movimento ocorrido no primeiro ano, nas maiores taxas de aplicação. O Cd foi o mais móvel na dose de 300 t ha<sup>-1</sup> de lodo, o que foi atribuído à “queluviação” com os ligantes orgânicos solúveis. Em um solo franco sob gramíneas, Genevini *et al.* (1986) encontraram que o Zn apresentou maior movimento em profundidade, sendo que o Ni e Cu se movimentaram em menor extensão. Embora a maioria dos metais fosse encontrada dentro dos primeiros 15 cm, alguns tinham movido abaixo deste valor, 3 anos após a aplicação do lodo. Legret *et al.* (1988) encontraram em um solo de textura grosseira, que tinha recebido diversas aplicações de lodo de esgoto, que o Cd moveu-se da superfície até a profundidade de 60 a 80 cm, Ni de 40 a 60 cm, e Pb de 20-40 cm, mas o Cr permaneceu na superfície do horizonte. Juste & Solda (1977), trabalhando no mesmo solo, tinham previamente observado que, 3 anos após a aplicação de 100 t ha<sup>-1</sup> de um lodo com alto teor de metais em um solo arenoso ácido, as concentrações de Cd, Cu e Ni aumentaram, significativamente, nos horizontes de 0-20 cm e de 20-40 cm.

Somente em solos arenosos ou com alta permeabilidade tem-se observado alto movimento de metais pesados no perfil do solo. Alloway (1995) constatou em um perfil de um solo argiloso calcário pedregoso em uma antiga fazenda de lodo, movimento de diversos metais para a camada de 50 a 100cm do perfil. Todas as concentrações de metal foram superiores nos primeiros 50 cm; o Zn foi o que migrou em maior extensão (chegou até 200 cm); Pb, Cu e Cd ficaram concentrados, principalmente, nos primeiros 100 cm, mas as concentrações levemente elevadas de Cu e Cd ocorreram na

camada de 100 a 150 cm. Pike *et al.* (1975) publicaram dados de levantamentos dos perfis mais representativos do mesmo local da fazenda de lodo e encontraram que a maioria do Pb estava distribuído dentro dos primeiros 60 cm, as concentrações de Cd estavam surpreendentemente altas através dos 180 cm da profundidade estudada, a maior parte do As estava nos 30 cm superiores e do Cr nos primeiros 60 cm. Os resultados obtidos neste local, que após a remoção dos primeiros 60 cm foi destinado a indústrias e residências, são importantes porque se referem a um período de tempo mais realístico, ao redor de 100 anos, do que o de estudos mais recentes.

McGrath (1984) mostrou resultados obtidos em um experimento, vinte cinco anos após a última aplicação de lodo, em um solo franco arenoso que continha 71 a 96% do conteúdo original de Cd, Zn, Cu, Ni e Pb, sugerindo que quantidades substanciais desses metais foram removidas. Dowdy *et al.* (1991), em outro experimento, observaram que, após 14 anos de aplicação de lodo de esgoto anualmente (aplicação total de  $765 \text{ t ha}^{-1}$ , peso seco), em um solo siltoso (pH 5,5 a 6,5, nos primeiros 20 cm), 4,1% do Cd e 4,8% do Zn aplicados foram deslocados para baixo da zona de incorporação. Algumas das diferenças na distribuição de metais provindos do lodo de esgoto, poderiam ser explicadas pelas variações climáticas, especialmente o balanço de precipitação e evaporação.

### **2.11.1 Métodos analíticos para metais pesados nos solos**

Para obtenção de adequado entendimento da dinâmica dos metais pesados nos solos, advindos nas várias formas e de várias fontes, é de fundamental importância o conhecimento das formas e reatividade dos

constituintes do solo, a natureza e modo de ação dos agentes mobilizantes e a forma pela qual o material mobilizado é transportado, quer seja em solução coloidal ou verdadeira, sozinho, complexado ou associado a outros constituintes do solo e, também, a estabilidade das forma móveis ou imóveis com processos de oxidação, redução, ação microbiana, variações de pH, adsorção e coprecipitação (Sheppard & Thibault, 1992).

Os metais pesados nos solos estão associados a diversas formas geoquímicas: (i) solúvel; (ii) trocável; (iii) ligados a matéria orgânica; (iv) associados a óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe, Mn, Al, e carbonatos, e (v) sulfetos e (vi) residual (Shuman, 1979).

Os estudos de contaminação de metais pesados nos solos utilizam métodos que incluem técnicas de extração simples e extração seqüencial. A técnica de extração simples consiste em um reagente ou um conjunto de reagentes para extrair de uma só vez os metais ligados a uma ou mais formas existentes no solo de maneira a se buscar, por exemplo, a correlação com a biodisponibilidade para as plantas. Algumas observações têm mostrado, no entanto, que este procedimento somente leva a valiosas predições para um sistema metal-solo-planta bem definido (Calvet & Bourgeois, 1990). Segundo Cottenie *et al.* (1979), esse procedimento coloca ênfase nas correlações com a disponibilidade para as plantas e não na elucidação das fases do sistema contendo os metais pesados. Gibson & Farmer (1988) mencionam que, nos estudos de contaminação dos solos, é improvável que os métodos de extrações simples possam detalhar informações no nível necessário para a elaboração de recomendações adequadas, especialmente quando existe pouco consenso com relação ao reagente analítico mais apropriado.



O método de extração seqüencial, apesar de ser mais complexo e, às vezes, não específico para determinada fração no solo (Pickering, 1981), mostra, em certas situações, a variação temporal e espacial das frações e possibilita a avaliação do potencial tóxico de cada elemento.

Segundo Tessier *et al.* (1979) os métodos de extração simples são bastante rápidos e econômicos, porém, é muito difícil encontrar um reagente simples e efetivo na separação “quantitativa” das formas residuais e não residuais. Por outro lado, Fizmazn (1984) afirma que, apesar dos métodos de extração seqüencial serem mais dispendiosos, não só na quantidade de reagentes mas, também, pelo tempo gasto, eles propiciam uma informação mais clara, acerca da distribuição físico-química e da disponibilidade de metais pesados nos solos, sedimentos, etc.

Uma série de extratores têm sido considerados adequados para o monitoramento de rotina dos solos, com relação às suas concentrações de metais disponíveis. Esses extratores têm sido amplamente empregados na agricultura, sendo de grande importância para predizer e avaliar deficiências de determinados micronutrientes ou toxidez em culturas agrícolas. Estes incluem o método padrão com DTPA  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , que também é utilizado para avaliar solos não contaminados. O método que utiliza EDTA  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  é usado como o método oficial na Inglaterra e, apesar de ter funções semelhantes ao método do DPTA, tem sido preferido por extrair maiores quantidades e ser de preparo e uso mais simples. Outros sais, como o acetato de amônio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0, cloreto de cálcio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , e nitrato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , têm sido utilizados, com frequência, para determinar a biodisponibilidade de diferentes metais pesados no solo.

Alguns métodos têm sido utilizados para fracionar e quantificar os metais em lodo de esgoto (Stover, 1976), em solos tratados com lodo (Silvieira & Sommers, 1977; Schalcha *et al.*, 1980; Emmerich *et al.*, 1982; Sposito *et al.*, 1982 a,b) em solos e sedimentos (Shuman, 1979, 1985; Tessier *et al.*, 1979) e em solos contaminados com metais pesados (Miller & McFee, 1983; Gibson & Famer, 1986; Xian, 1989). A seguir são apresentados os principais métodos utilizados nos estudos de análises de metais pesados nos solos.

#### **2.11.1.1 Formas de combinação de metais pesados em solos**

O lodo, como já mencionado, é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos como os fosfatos, silicatos, óxidos de Fe, Mn e Al. Inúmeros trabalhos relativos aos estudos de metais pesados têm mencionado a dificuldade de se isolar frações distintas, tanto do lodo quanto da mistura deste com solo, nas quais permaneçam inalteradas as suas formas químicas.

Segundo Mazur (1997), o lodo de esgoto, em um digestor anaeróbio, contém uma população de microrganismos que decompõem a maioria dos compostos orgânicos facilmente decomponíveis, permanecendo os resíduos mais resistentes, biomassa fresca (ainda não decomposta) e heteropolímeros estáveis. Em condições de redução, o pH geralmente se eleva para a faixa de 7 a 8, elevando também os teores de Fe(II), Mn(II), sulfeto, bicarbonato e possivelmente Cu(II). Os metais (Fe, Mn e Cu) e cátions, como cálcio e magnésio, formam carbonatos, sulfetos, fosfatos e hidróxidos precipitados. Paralelamente, os metais também podem ser adsorvidos em superfícies

cristalinas imperfeitas de precipitados ou tornarem-se ocluídos, nos precipitados que possam ser formados posteriormente.

Inúmeras alterações podem ocorrer após esta fase. Com oxidação do meio, os sulfetos de metais pesados são oxidados e liberam seu cátions. Os compostos, como os sulfetos de Fe(II) e Mn(II), reverterem a óxidos, ocorrendo, simultaneamente, decréscimo de pH e liberação de metais pesados oclusos. Os óxidos formados podem permanecer como depósitos independentes ou como coberturas de outros minerais. Os microrganismos mortos tornam-se substrato para a nova população de microrganismos, gerando novo tecido microbiano e liberando uma série de compostos orgânicos, que constituirão novos grupos de sítios ligantes.

Os metais pesados presentes nos solos, no lodo de esgoto ou nos solos tratados com lodo de esgoto podem ocorrer em qualquer das seguintes frações:

1. Solúvel: como íons livres, ou como complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos. Ânions cloreto e sulfato tendem a complexar mais fortemente do que nitrato e ânions orgânicos solúveis, mais fortemente do que qualquer um dos dois.
2. Trocável: Retidos, predominantemente, por forças eletrostáticas nos sítios carregados negativamente das argilas, outros minerais, ou matéria orgânica, ou sobre material amorfo com reduzido ponto de carga zero. Conceitualmente, cátions trocáveis são isotopicamente trocáveis e podem, também, ser deslocados por cátions alcalinos e alcalino-terrosos, comumente presentes no solo. A energia de ativação da troca deve ser baixa porque, geralmente, esta troca é rápida e completa. Entretanto, a distinção entre cátions ligados eletrovalentemente e covalentemente não

é clara e alguns cátions podem ser presos rapidamente por forças eletrovalentes e, então, passar lentamente a uma combinação coordenada ou covalente, na qual cátions alcalinos e alcalinos terrosos podem, então, deslocá-los lentamente.

3. Adsorção Específica: Retidos em sítios, geralmente tidos como inorgânicos nos quais, geralmente, elementos de transição, são retidos fortemente por forças predominantemente covalentes ou coordenadas (Miller *et al.*, 1986a). Os íons adsorvidos dessa forma são retidos e liberados mais lentamente do que íons trocáveis (Hodgson, 1963). Eles, freqüentemente, podem ser isotopicamente trocáveis. As medidas da facilidade da substituição, algumas vezes, falham em distinguir os efeitos de uma alta energia de ativação ou uma alta energia de complexação: um deles ou ambos podem ser aplicados. O número de sítios de adsorção, geralmente, variam com o pH e podem existir sítios capazes de reter  $H_3O^+$ , mas não cátions alcalinos terrosos (Himer & Barber, 1957). Existe um reduzido número de sítios específicos sobre minerais de argila ou outras superfícies de precipitados amorfos de aluminossilicatos, sílica ou óxidos de alumínio, ferro ou manganês, em pH neutro ou maior, ou na zona de alteração nas superfícies dos precipitados cristalinos, especialmente de óxidos, carbonatos e fosfatos. A retenção de um cátion se difunde em direção interior do corpo do precipitado, ou como um rearranjo local de íons no látice, aumentando sua cristalinidade.

4. Retidos em material orgânico insolúvel: Nesta categoria estão incluídos os cátions metálicos imobilizados em células vivas ou mortas recentemente, consistindo, principalmente, de cátions complexados ou quelatados por material orgânico; ou recentemente sintetizado, ou

resíduos resistentes de metabolismo microbiano. A categoria inclui tanto sítios específicos como não específicos. Parte da matéria orgânica deste grupo será intrinsecamente insolúvel; parte deverá estar floclada ou complexada com cátions complexantes, principalmente ferro e alumínio, mas também por cátions básicos, como o cálcio, ou metais-traço, como o cobre. Na realidade, os colóides orgânicos podem estar intimamente associados com óxidos de ferro ou de alumínio (Smith & Mickell, 1984). A matéria orgânica floclada pode ser dispersada, pelo deslocamento de seus cátions complexantes por íons sódio ou potássio. O material orgânico disperso pode, então, carrear outros cátions metálicos fortemente adsorvidos, a partir da solução ou da suspensão.

5. Ocluso ou retido por óxido de ferro, alumínio e manganês. Esses óxidos raramente são puros. Eles, normalmente, contêm cátions uns dos outros e, provavelmente também, cátions metais-traço. Norrish & Taylor (1961) mencionaram que a goetita ( $\text{FeOOH}$ ) continha de 15-30 moles% de  $\text{AlOOH}$ , o que aumentava sua solubilidade em ditionito. Os cátions metálicos traço são facilmente adsorvidos a tais precipitados, enquanto o óxido for amorfo. No início, os metais-traço estarão retidos na forma trocável, mas estes podem passar para formas mais covalentes com o tempo. Geralmente, a superfície de hidróxidos de ferro e óxidos de manganês são fortes agentes coletores de metais pesados (Chao, 1972). A medida que o óxido se cristaliza, os cátions adsorvidos podem tornar-se oclusos na estrutura cristalina ou podem ser expelidos para camadas superficiais ainda amorfas. Sua capacidade de adsorver cátions da solução é controlada pelo pH e cristalinidade. Vários graus de cristalinidade têm sido reconhecidos por diferentes autores. Alguns

reconhecem amorfos ou amorfos ao raio-X, ou cristalinos ao raio-X. Outros distinguem vários estágios de cristalinidade, desde bem cristalizado a pobremente cristalizado, ou até, formas amorfas ou gel. A facilidade da liberação de determinado cátion de metal-traço ocluso é, supostamente, dependente da solubilidade dos óxidos que os contém.

6. Precipitados recentemente formados (carbonatos, sulfetos, fosfatos, hidróxidos). Os precipitados podem ser compostos de metais-traço, recentemente formados, apesar disso ocorrer com maior probabilidade no lodo transformado do que no solo. Neste caso eles, normalmente, contêm mais do que um metal-traço e, freqüentemente, formam cristais misturados ou mistura de cristalitos, com os correspondentes sais dos elementos que ocorrem em abundância nos solos, como os de cálcio e magnésio. Em quantidades menores, os cátions-traço podem ser incorporados em novos precipitados de compostos de cálcio, magnésio, ferro ou alumínio que eles formam, ou serem adsorvidos na superfície amorfa de tais precipitados, de onde eles podem ser trocados ou passar para uma adsorção mais específica em seguida, na superfície da camada cristalina.

#### **2.11.1.2 Extratores**

Uma série de extratores têm sido considerados adequados para monitoramento de rotina dos solos, com relação a suas concentrações de metais disponíveis. No entanto, tem sido constatada grande discrepância nos resultados. Algumas contradições são apenas diferenças de terminologia, mas outras são fundamentais.

É necessário mais pesquisas para a determinação do que, de fato, os extratores retiram. A forma física de um composto tem se mostrado importante determinando o seu maior ou menor grau de solubilização. A variação da cristalinidade na solubilidade tem sido muito discutida no caso dos óxidos, mas não para outros compostos. A granulometria do material também tem mostrado afetar a solubilidade, assim como, se a mistura está intimamente misturada, ou se o material de estudo está coberto com materiais mais solúveis.

Adicionalmente, a reimplantação de metais-traço deslocados tem sido motivo de preocupação, principalmente, quando um forte complexante ativo altera a fase sólida, pela modificação de um componente, ou causa destruição de um componente para liberar os metais-traço oclusos ou retidos. Se esses processos ocorrerem podem ser introduzidos, no meio, uma série de novos sítios de adsorção ou precipitados amorfos.

Outro ponto que precisa ser considerado, são os procedimentos de secagem da amostra (particularmente se por aquecimento) e estocagem da amostra úmida. Tais procedimentos, provavelmente, alteram as formas de combinação dos metais-traço, não apenas daqueles retidos na matéria orgânica, que podem ser afetados pela atividade microbiana, mas também aqueles sujeitos à mudança de uma forma amorfa para uma forma cristalina, durante o aquecimento ou estocagem (Miller *et al.*, 1986a). A seguir, são apresentados os extratores mais empregados e os grupos de compostos que estes, supostamente, extraem.

### **2.11.1.2.1 Água**

A extração em água consiste, basicamente, em retirar por agitação do lodo ou do solo contendo lodo em água destilada ou deionizada, a fração solúvel. Geralmente, esta extração é feita anteriormente à determinação das frações trocáveis ou especificamente adsorvidas (Keller & Védy, 1994). Sims & Patrick (1978) consideram a fração solúvel em água contendo íons livres e íons complexados por matéria orgânica separando os primeiros por resinas trocadoras de cátions e ânions.

### **2.11.1.2.2 Sais simples**

Têm sido utilizadas soluções, em diferentes concentrações, principalmente, de cloretos e nitratos de potássio, magnésio e cálcio, para estimar os teores de íons trocáveis em lodo de esgoto e em solos tratados com lodo de esgoto ( Stover *et al.*, 1976; Silvieira & Sommers, 1977; Shuman, 1979; Harrison *et al.*, 1981, Emmerich *et al.*, 1982; Miller & McFee, 1983; Hickey & Kittrick, 1984; McLaren & Crawford, 1973; Neilsen *et al.*, 1986), McLaren & Crawford, 1973). Alguns exemplos dos extratores mais utilizados são dados a seguir:



Extratores		Referências
KCl	2M	Himes & Barber, 1957
KNO <sub>3</sub>	1M	Stover <i>et al.</i> , 1976; Silvieira & Sommers, 1977; Miller & McFee, 1983.
CaCl <sub>2</sub>	0,05M	McLaren & Crawford, 1973; Shuman, 1979
CaCl <sub>2</sub>	0,5M	McLaren <i>et al.</i> , 1986
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,25M	Miller <i>et al.</i> , 1986b
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0, 5M	Tiller <i>et al.</i> , 1972; Miller <i>et al.</i> , 1986a,b
MgCl <sub>2</sub>	0,5M	Gibbs, 1973, 1977
MgCl <sub>2</sub>	1M	Shuman, 1979; Harrison <i>et al.</i> , 1981; Hickey & Kittrick, 1984; Nielsen <i>et al.</i> , 1986; Tessier <i>et al.</i> , 1979
LaCl <sub>3</sub>	0,3M	Jarvis, 1986
NaNO <sub>3</sub>	0,1M	Gupta & Aten, 1993

Considera-se que esses sais atuam como fonte de cátions deslocadores de metais-traço que se encontram retidos em sítios orgânicos e inorgânicos. De maneira geral, os cátions, que são ácidos de Lewis mais fortes, são considerados melhores deslocadores de cátions de metais, adsorvidos por forças eletrovalentes.

### 2.11.1.2.3 Ácido acético

O ácido acético 1M tem sido usado para dissolver carbonatos e algum óxido de ferro e manganês (Gupta & Chen, 1975). Miller *et al.* (1986b) consideraram esse extrator como capaz de dissolver fases fracamente cristalinas de hidróxidos e carbonatos e, também, de deslocar metais-traço ligados covalentemente. Stover *et al.* (1976) encontraram que o ácido acético

2,5% dissolveu carbonatos de zinco e cobre, mas não de cádmio, dissolvendo somente um pouco de carbonato de chumbo ou de sulfetos de zinco e cobre.

#### **2.11.1.2.4 Acetatos**

Diversos autores (Gibbs, 1973, 1977; Shuman, 1979) têm empregado soluções de acetato de amônio, para determinar a capacidade de troca catiônica (CTC) ou íons trocáveis. Isto ocorre devido a : (i) eles serem bons tamponantes; (ii) o íon amônio bloquear a lenta liberação de cátions interlamelares das bordas de argilas intemperizadas (Scott & Anderson, 1976); e (iii) o excesso de acetato de amônio poder ser eliminado com relativa facilidade por ignição ou oxidação.

Sims & Patrick (1978) usaram acetato de sódio 1M, a pH próximo aos dos solos analisados, para a determinação de íons trocáveis. Forstner *et al.* (1981) usaram acetato de sódio, a pH 5,0, para dissolver carbonatos ou metais ligados a minerais carbonatados e Tessier (1979), pH 8,2, para determinar íons trocáveis, sem dissolver carbonatos. O acetato de sódio também tem sido constatado como capaz de extrair metais ligados ou oclusos, em óxidos de ferro (Hickey & Kittirick, 1984), e, provavelmente, capaz de atacar óxidos de ferro e manganês, mas sem capacidade de ter qualquer efeito na matéria orgânica ou óxidos de ferro livres (Tiller *et al.*, 1972).

#### **2.11.1.2.5 EDTA**

O EDTA, agente quelatante sintético, bem como os sais de sódio ou amônio, é empregado amplamente como extrator, devido à sua capacidade de formar complexos estáveis, solúveis em água e bem definidos com uma série de cátions polivalentes. Para isto, naturalmente, é necessária uma

concentração suficientemente alta, para que a reação ocorra com todos os cátions bi e trivalentes liberados. A este extrator também é atribuída a capacidade de dissolver compostos sólidos, como os carbonatos e óxidos de Fe e Al.

Stover *et al.* (1976) usaram EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,5, como um extrator para carbonatos e encontraram que este foi capaz de dissolver carbonato de cádmio, cobre, chumbo e zinco, mas teve, apenas, uma capacidade parcial de dissolução para os sulfetos de chumbo.

Outros autores (Emmerich *et al.*, 1982; Sposito *et al.*, 1982), após extração com NaOH, para a remoção de elementos organicamente ligados, utilizaram EDTA- $\text{Na}_2$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  para dissolver carbonatos.

Miller *et al.* (1986b), com EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , dissolveram carbonato por complexação e, então, mobilizaram o cobre ocluso. Utilizando EDTA- $\text{Na}_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , Lund *et al.* (1987) dissolveram amostras puras de carbonatos de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco, e algum sulfeto de níquel e chumbo, mas não foi possível a dissolução de outros sulfetos.

Para a extração de metais-traço de óxidos e hidróxidos de ferro, ou para dissolvê-los e liberar os metais-traço adsorvidos ou oclusos, Miller & McFee (1983) usaram EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Luoma & Jenne (1976) utilizaram a mistura de EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ +NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  para remover cádmio, cobalto e zinco, recentemente adsorvidos em óxidos de Fe. Essa mesma solução tem sido indicada para extrair alguns óxidos menos vigorosamente que pirofosfatos (McLaren & Crawford, 1973).

### 2.11.1.2.6 Hidroxilamina hidrocloreídrica

A hidroxilamina hidrocloreídrica ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ), a pH 1 ou 2, é considerada um agente redutor moderado para mobilização de manganês de seus óxidos, ou outros metais-traço adsorvidos ou oclusos nestes. Em concentração 0,1M, esse extrator apresenta pH de 3,6, sendo, geralmente acidificado com ácido nítrico, clorídrico ou acético.

Chao (1972), usando hidroxilamina hidrocloreídrica  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  (pH 1), encontrou elevada dissolução de manganês em vários solos, mas reduzida porcentagem de ferro do solo. Com hidroxilamina hidrocloreídrica  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  (pH 2), no entanto, houve muito menos dissolução de manganês e muito pouco de ferro.

Outros autores têm usado hidroxilamina hidrocloreídrica  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  para dissolver concreções de manganês (Stover *et al.*, 1976); metais-traço oclusos em óxido de manganês (Miller & McFee, 1983; Miller *et al.*, 1986) ou óxidos de manganês facilmente redutíveis (Wibber & Hunter, 1979). Hidroxilamina hidrocloreídrica  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  tem sido usada para dissolver metais-traço oclusos em óxidos de manganês (Miller *et al.*, 1986b; Nielson (1986) *et al.*, 1986), e manganês facilmente redutível de óxidos de ferro amorfos ou parcialmente amorfos (Gupta & Chen, 1975; Sims & Patrick, 1978; Fortner *et al.*, 1981; McLaren *et al.*, 1986).

Uma solução de 0,25M hidroxilamina hidrocloreídrica a 25% de ácido acético, a  $70^\circ \text{ C}$ , tem efeitos limitados somente nos óxidos de ferro cristalinos. Extraindo muito mais óxidos amorfos do que oxalato ácido de amônio (Chao & Zhou, 1983); a  $96^\circ \text{ C}$ - $100^\circ \text{ C}$ , a hidroxilamina hidrocloreídrica 0,04M em

25% de ácido acético (pH 2,0) extrai metais-traço ligado aos óxidos de ferro e manganês que apresentavam certa cristalinidade, e uma significativa fração de algum óxido de alumínio. Segundo Tessier (1979), esse extrator não dissolve sulfetos ou matéria orgânica.

Tiller *et al.* (1972) relataram que hidroxilamina hidrocloreídrica tem a vantagem de não adicionar novos componentes à reação de mistura, ao contrário dos sulfetos precipitados por ditionito. No entanto, foi mencionada a ocorrência de readsorção dos cátions deslocados da mistura reativa. (Rendell *et al.*, 1980; Forstner *et al.*, 1981)

#### **2.11.1.2.7 Peróxido de hidrogênio**

Esse extrator tem sido usado, geralmente, para a decomposição da matéria orgânica e liberação de metais-traço por ela retidos. Geralmente, ele é usado a pH baixo, o que pode determinar outros efeitos não relacionados ao peróxido, mas evita a precipitação de hidróxidos metálicos.

Peróxido de hidrogênio 30%,  $\text{pH} \approx 2$ , em ácido nítrico 0,01M ou 0,02M, tem sido usado por vários autores, às vezes a temperatura ambiente (Rendell *et al.*, 1980) ou com aquecimento a 85° C ou 100° C (Gupta & Chen, 1975; Shuman, 1979; Tessier *et al.*, 1979; Wilber & Hunter, 1979; Harrison *et al.*, 1981; Forstner *et al.*, 1981; Miller *et al.*, 1986b), para liberar metais-traço organicamente ligados.

#### **2.11.1.2.8 Ácido nítrico**

O ácido nítrico tem sido usado para determinar os teores totais de metal-traço, em lodo de esgoto, embora se tenha observado que ele nem

sempre dissolve, com a mesma eficiência que HF ou HClO<sub>4</sub>. Quando usado numa seqüência de extratores, o ácido nítrico geralmente vem por último, com a finalidade de dissolver um grupo de componentes, muitas vezes sulfetos (Emmerich *et al.*, 1982) que são resistentes aos tratamentos precedentes.

Deste modo, um grande número de trabalhos têm atribuído ao HNO<sub>3</sub> 1M a capacidade de dissolver ou descolar determinados materiais, como sulfetos, não dissolvidos por EDTA, KF e pirofosfato (Stover *et al.*, 1976)

#### **2.11.1.2.9 Ácido clorídrico**

Tem se constatado que soluções de ácido clorídrico, em várias concentrações, dissolvem à temperatura ambiente, somente uma pequena porção de óxidos de ferro cristalinos. Chao & Zhou (1983) encontraram a seguinte ordem de dissolução: amorfos > magnetita > goetita > hematita. Por outro lado, soluções diluídas de ácidos clorídrico 0,1M têm sido empregadas na extração de cátions trocáveis (Shuman, 1979) ou cátions H-trocáveis (Luoma & Jenne, 1976).

#### **2.11.1.2.10 Ácidos fortes**

A extração com ácidos fortes tem sido feita para quantificar os metais-traço residuais remanescentes após a atuação de diversos outros extratores. Diversos ácidos ou combinações de ácidos têm sido utilizados na determinação de metais-traço, como pode ser visto a seguir: HNO<sub>3</sub> 1M (Sivieira & Sommers, 1977), HNO<sub>3</sub> 4M (Emmerich *et al.*, 1982; Sposito *et al.*, 1982), HNO<sub>3</sub> concentrado a 180° C (Forstner *et al.*, 1981), HNO<sub>3</sub> concentrado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Miller & McFee, 1983), HNO<sub>3</sub> e HClO<sub>4</sub> (Gupta & Chen, 1975;

Cottenie *et al.*, 1983), HF e HClO<sub>4</sub> (Tessier *et al.*, 1979; Hickey & Kitrick, 1984), HF (Sims & Patrick, 1978; Mc Laren *et al.*, 1986; Miller *et al.*, 1986a); HClO<sub>4</sub> (Cottenie *et al.*, 1979), e água régia (Berrow & Stein, 1983; Miller *et al.*, 1986a), etc. Algernian & Chan (1986) também mostraram que a água régia foi um pouco mais efetiva na mobilização dos metais de sedimentos, quando comparada a HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> aquecido (1:1). Segundo outros autores, como Berrow & Stein (1983), ácidos fortes ou água régia não dissolvem todos os metais-traço presentes, água régia é, necessariamente, mais efetiva que ácidos simples, e a eficiência dos ácidos fortes pode depender do grau de trituração da amostra.

### **2.11.2 Considerações gerais**

Dentre os extratores mencionados para o monitoramento da biodisponibilidade de metais pesados nos solos tratados com lodo de esgoto, o EDTA tem mostrado bons resultados na correlação com as quantidades de metais absorvidas por cevada (Sanders *et al.*, 1987) sendo indicado como método oficial, na Inglaterra (Alloway, 1995).

Outros experimentos indicam que o uso de sais neutros é o melhor meio disponível para o prognóstico da disponibilidade de Cd (Alloway, 1985; Morgan & Alloway, 1985; Sanders *et al.*, 1987). Hani & Gupta (1983; 1985) recomendam o uso de NaNO<sub>3</sub> 0,1 M, embora alertem para a desvantagem de extrair menos Cd do que o teste com CaCl<sub>2</sub> 0,05M. O extrator CaCl<sub>2</sub> tem sido freqüentemente usado e produzido resultados satisfatórios, apesar de que as concentrações das soluções extratoras variem (Morgan & Alloway, 1985; Sanders *et al.*, 1987). Morgan & Alloway (1985) encontraram que os metais

extraíveis com nitrato de amônia (1M) correlacionaram, significativamente, com as concentrações de Cd, em diversas culturas, numa série de solos contaminados com metais decorrentes da aplicação de lodo.



### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Lodo de esgoto**

Utilizaram-se, lodo de esgoto produzido na Estação de Tratamento da Ilha do Governador (ETIG), Rio de Janeiro-RJ. O processo usado para o tratamento de esgoto na ETIG é o de lodo ativado. Esta estação atende a 120 km de rede coletora de esgotos sanitários da parte civil da Ilha do Governador (RJ), contemplando uma população de aproximadamente 280.000 pessoas, com uma produção de lodo de  $350 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ . A esta Estação chegam esgotos provenientes das bacias de escoamento das elevatórias de Bica, Zumbi, Paranapuã, Tauá e do Batalhão Riachuelo, representando ao redor de 60% do lodo produzido na Ilha do Governador. Atualmente a ETIG está sendo ampliada, com a expectativa de produzir de  $550 \text{ a } 700 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  de

lodo, o qual atenderá ao redor de 95% do lodo produzido na Ilha do Governador. A maior parte do lodo produzido nessa usina é disposto em aterro sanitário (lixão) e parte é doada a horticultores, jardineiros, comerciantes de terra vegetal, etc.

A amostra de lodo de esgoto utilizada foi coletada no dia 04 de abril de 1994, de uma pilha de lodo tratado que tinha sido previamente misturada e depositada no pátio de armazenamento da ETIG. A coleta consistiu em retirar amostras simples do topo, meio e base da pilha de lodo, formando uma amostra composta de aproximadamente 60 kg.

Em laboratório, após determinação do teor de umidade (44,7%), o lodo foi seco ao ar, destorroado, passado por peneira de malha de 2 mm e acondicionados em sacos plásticos. Posteriormente, foi caracterizado quimicamente após digestão nitroperclórica (Quadro 3) e submetido à extração seqüencial de metais pesados, pelo método de Keller & Védý (1994) modificado (Quadro 4).

Quadro 3. Algumas propriedades químicas do lodo de esgoto em estudo

pH <sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> (1:2,5)	C <sub>org</sub>	N <sub>total</sub>	MO —g kg <sup>-1</sup> —	P	K	Ca	Mg	C/N	Cu	Cd	Pb	Mn	Zn
7.0	186	21,5	335	8,0	1,8	25	5	8,65	47	0,75	82	60	217
Fracionamento da matéria orgânica <sup>(1)</sup>													
Ácido húmico		Ácido fúlvico		AH/AF <sup>(2)</sup>									
— g kg <sup>-1</sup> lodo —													
0,96		4		0,24									

<sup>(1)</sup> Dados de Canellas et al (1997)

<sup>(2)</sup> Relação AH/AF=indicativo do grau de estabilização da matéria orgânica humificada.

<sup>(3)</sup> extraído com ditionito de sódio

<sup>(4)</sup> extraído com oxalato de amônio

Quadro 4. Extração seqüencial da amostra de lodo de esgoto utilizada no experimento

Extração seqüencial	Cádmio		Chumbo		Zinco		Ferro		Manganês	
	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%
Água	0,09	12	0,67	1	2,27	1	0,00	0	44,89	16
NaNO <sub>3</sub>	0,10	13	0,00	0	4,23	2	0,00	0	11,64	4
Hidroxilamina 0,1 mol L <sup>-1</sup>	0,22	29	0,00	0	97,54	45	445,88	3	134,03	48
Hidroxilamina 1 mol L <sup>-1</sup>	0,25	33	76,21	93	99,20	46	5 648,19	33	47,51	17
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,04	5	0,67	1	8,19	4	966,31	6	5,59	2
Residual	0,06	7	4,46	5	5,57	3	10 010,88	59	3,52	1
Total	0,75		82,00		217,00		17 071,26		278,88	

### **3.2 Enriquecimento do lodo de esgoto com Cd, Pb e Zn.**

O enriquecimento do lodo com metais pesados permite estudar a disponibilidade dos metais pesados no solo, como uma maneira de obter maiores informações sobre o comportamento e manejo de lodo contendo teores elevados de metais pesados. Nessas circunstâncias também se pode avaliar a dinâmica e disponibilidade de Cd, Pb e Zn nos solos, simulando situações de solos altamente contaminados com metais pesados pela adição de lodo de esgoto, que, no caso do Brasil, poderão ocorrer em aterros onde estão sendo colocados resíduos urbanos não controlados, contendo metais pesados.

A definição das quantidades de metais a serem adicionadas para o enriquecimento do lodo foram baseadas nas concentrações máximas de metais pesados permitidas em solos agrícolas nos EUA e países membros da Comunidade Comum Européia (Quadro 2), de tal forma que, os teores nos solos atingissem valores próximos e acima dos estabelecidos nesses países para possibilitar o melhor conhecimento do potencial de disponibilidade de metais pesados de lodo altamente contaminado aplicado no solo. As concentrações iniciais, adicionadas e finais, no lodo estudado são mostradas no Quadro 5.

No enriquecimento do lodo empregou-se os seguintes sais: Cd (sulfato de cádmio  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), Pb (nitrato de chumbo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) e Zn (acetato de zinco  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) em solução. Após a adição dessas soluções, as amostras de lodo enriquecidas foram homogeneizadas, incubadas e mantidas sob condições de umidade constante (50%), por um período de 20 dias. Após o período de incubação, as amostras de lodo foram secas ao ar, destorroadas e

passadas em peneira de malha de 2 mm, sendo posteriormente adicionadas aos solos.

Quadro 5. Concentrações iniciais, adicionadas e finais de Cd, Pb e Zn no lodo de esgoto.

	Cd	Pb	Zn
	mg kg <sup>-1</sup>		
Lodo de esgoto	1	82	217
Teores adicionados	1666	6318	7782
Total da mistura	1667	6400	8000

### 3.3 Solos

Utilizaram-se, amostras superficiais dos primeiros 20 cm de profundidade de um Latossolo Vermelho Amarelo (LV), localizado no Km 242 da Rodovia Presidente Dutra (BR 116), Piraí-RJ. e um Podzólico Vermelho Escuro (PV) coletado nos limites da área experimental da PESAGRO (Fazendinha), Seropédica-RJ. Os materiais de solo foram secos ao ar, destorroados e passados em peneira de malha de 2 mm. A caracterização físico-química desses solos (Quadro 6), foi feita de acordo com o Manual de Métodos e Análise de Solos (EMBRAPA, 1997).

Quadro 6. Algumas características físico-químicas da camada arável dos solos em estudo.

Solo	pH <sub>H2O</sub>	C <sub>org.</sub>	N <sub>Total</sub>	MO	C/N	P	Ca	Mg	K	Al	
	1:2,5										g kg <sup>-1</sup>
LV	4,4	14,0	2,0	24,1	7,0	7	1,0	1,8	0,30	2,0	
PV	4,6	9,2	1,4	15,8	6,6	1	1,7	1,3	0,12	0,5	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Argila	Areia	Silte	Ki	Kr	Classe Textural
	%			g kg <sup>-1</sup>							
LV	18,6	15,5	10,0	2,88	2,43	550	350	100	2,04	0,50	argilosa
PV	17,4	13,7	7,7	1,88	2,79	430	470	100	2,15	0,55	franco argilosa

### **3.3.1 Incorporação do lodo de esgoto enriquecido aos solos.**

Nas amostras de TFSA do LV e PV foram adicionados doses de lodo enriquecido em quantidades equivalentes a 0, 20, 40 e 80 t ha<sup>-1</sup>, de tal forma que se obtivesse na dose mais elevada (80 t ha<sup>-1</sup>) concentrações de Cd, Pb e Zn superiores a àquelas estabelecidas por legislações e regulamentações, em solos agrícolas tratados com lodo, em alguns países (Quadro 2). Após a adição do lodo ao solo, as amostras foram homogeneizadas, e acondicionadas em sacos plásticos, em umidade equivalente a capacidade de campo. A manutenção da umidade foi controlada através de pesagens periódicas e as amostras foram mantidas em laboratório, a temperatura ambiente, para periódicas coletas. Após 4, 8, 16, 24 e 160 semanas, amostras foram coletadas, secas e destorroadas para determinação de pH e extrações de metais pesados.

## **3.4 Determinações dos teores de Cd, Pb e Zn, nos solos tratados com lodo.**

### **3.4.1 Extração seqüencial.**

Nos tempos de incubação de: 4, 8, 16, 24 e 160 semanas foram retiradas amostras de solos, contendo as doses de lodo equivalentes a 0, 20, 40 e 80 t ha<sup>-1</sup>, para determinação do pH em água (1:2,5) e para a extração seqüencial de Cd, Pb e Zn. O método adotado na extração seqüencial foi o proposto por Keller & Védy (1994), conforme sintetizado na Figura 1, com a alteração de que a fração residual foi determinada pela diferença entre o teor total e o somatório dos teores encontrados na fração solúvel em água e as

extraídas com  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%.

Os teores totais dos metais pesados foram determinados a partir da abertura da amostra, onde 1 g de solo, previamente pulverizado em almofariz de ágata, foi aquecido em banho-maria ( $95^\circ\text{C}$ ) por 1 hora, com a mistura de 3 ml  $\text{HNO}_3$  (65%) e 2 ml  $\text{HCl}$  (30%). Os teores de Cd, Pb e Zn presentes nos extratos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

### **3.4.2 Extrações simples.**

Nas amostras de solos incubadas no laboratório com lodo de esgoto enriquecido, nas doses equivalentes a 0, 20, 40 e  $80 \text{ t ha}^{-1}$ , foram feitas extrações simples com os extratores: ácido acético, Mehlich, e EDTA, como descrito a seguir.

#### **3.4.2.1 Extração com ácido acético**

Conforme proposto por Ure et al (1993), neste método se utiliza  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,043 \text{ mol L}^{-1}$ . O preparo da solução extratora consistiu em diluir  $250 \pm 2$  ml de ácido acético em 10,0 L de água destilada e a solução foi armazenada em recipiente de polietileno.

A extração consistiu em agitar 5 g de solo, por uma hora, a temperatura ambiente, com 50 ml da solução extratora. A mistura solo-extrator permaneceu em repouso por uma noite, sendo filtrada no dia seguinte.

A filtração foi feita em papel de filtro previamente lavado com a solução extratora e, em seguida, com água destilada. O filtrado foi colocado



em frascos de polietileno. Paralelamente foram efetuadas extrações em branco (sem solo) para cada bateria de extração.

#### **3.4.2.2 Extração com EDTA**

O método adotado foi também o proposto por Ure et al (1993). O preparo da solução consistiu em dissolver  $146,12 \pm 0,05$  g de EDTA em  $800 \pm 20$  ml de água destilada e  $130 \pm 5$  ml de solução  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A solução foi transferida para um recipiente de polietileno de 10 L e diluída com água destilada para  $9,0 \pm 0,5$  L e o pH foi ajustado para  $7,00 \pm 0,05$  com a adição de algumas gotas de solução de hidróxido de amônia ou ácido clorídrico. Após o ajuste do pH, o volume da solução foi completado a  $10,0 \pm 0,10$  L com água destilada e a mesma foi armazenada em um recipiente de polietileno. A extração consistiu em agitar, horizontalmente, por duas horas, 5 g de solo com 50 ml da solução de EDTA. A mistura solo-extrator permaneceu em repouso por uma noite, sendo filtrada no dia seguinte. A filtração foi realizada como descrita no item 3.4.2.1.

#### **3.4.2.3 Extração com ácidos fortes diluídos (Mehlich-1)**

A solução utilizada foi a de  $\text{HCl } 0,05 \text{ N} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N}$ . O preparo da solução consistiu em diluir 43 ml de ácido clorídrico concentrado ( $d=1,19$ ) e 6,9 ml de ácido sulfúrico concentrado em 10 litros de água destilada, e a solução, após homogeneizada, foi armazenada em recipiente de polietileno. A extração consistiu em agitar, horizontalmente, por uma hora, em temperatura ambiente, 5 g de solo com 50 ml da solução Mehlich-1. A filtração foi feita como mencionada no item 3.4.2.1.

Nos extratos obtidos nas extrações com ácido acético, EDTA e Mehlich-1 foram determinados os teores de Cd, Pb e Zn por espectrofotometria de absorção atômica.

### **3.5 Experimento em casa de vegetação**

As unidades experimentais foram constituídas por vasos plásticos contendo 5 kg das amostras dos solos Latossolo Vermelho Amarelo e Podzólico Vermelho Amarelo, incubadas por 90 dias, com lodo de esgoto enriquecido com Cd, Pb e Zn, em doses equivalentes a 0; 20; 40 e 80 t ha<sup>-1</sup>. Utilizou-se, como planta teste (6 plantas vaso<sup>-1</sup>), o arroz (*Oriza sativa* L.), cultivar IAC 47. Adotou-se um delineamento experimental de blocos ao acaso com quatro repetições. Todos os tratamentos receberam, calagem (4 t ha<sup>-1</sup>) e uma adubação básica, na época do plantio, com os seguintes nutrientes, em solução: 100 mg kg<sup>-1</sup> de P e K, na forma de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 200 mg kg<sup>-1</sup> de N na forma de uréia. Após aplicação da calagem, em todos os tratamentos, o pH variou entre 5,0 e 5,4, no solo LV e 5,4 e 5,7, no solo PV. O N foi aplicado em forma fracionada, sendo 100 mg kg<sup>-1</sup> no plantio, 50 mg kg<sup>-1</sup> no início do perfilhamento e 50 mg kg<sup>-1</sup> no início da floração. Após 126 dias, quando os grãos se encontravam maduros, colheu-se, separadamente, parte aérea, raízes e grãos, que, depois de secas em estufa de circulação forçada de ar (60°C), foram pesadas, moídas e analisadas para metais pesados.

Os teores de Cd, Pb e Zn, no material vegetal, foram obtidos a partir da digestão nitroperclórica (Moraes & Rabelo, 1986), como descrito a seguir: pesou-se 0,5 g da amostra em tubo de ensaio e adicionou-se 5 ml de mistura nitroperclórica na proporção de 2HNO<sub>3</sub>:1HClO<sub>4</sub>, sendo, posteriormente, o

tubo de digestão levado ao bloco digestor, e o material digerido, a 170°C, por aproximadamente 3 h, até a amostra ficar branca e transparente; a seguir, retirou-se os tubos do bloco e deixou-se esfriar, completando, em seguida, o volume nesses tubos para 20 ml com água destilada, homogeneizando o extrato e mantendo-o em repouso por um período de  $\pm 1$  hora e, finalmente, transferido-o para frascos de 50 ml. Determinaram-se os teores de metais pesados: Cd, Pb e Zn nos extratos, por espectrofotometria de absorção atômica.

Nos solos utilizados neste experimento, antes e depois do plantio, foram feitas extrações seqüenciais para a determinação dos teores de Cd, Pb e Zn, conforme os procedimentos descritos no tópico 3.4.1.

O modelo estatístico utilizado foi o de blocos ao acaso tratado como fatorial (4x2x4), com 4 tratamentos (0; 20; 40; 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo), duas classes de solos (LV e PV) e quatro repetições.



## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Alterações nas propriedades dos solos decorrentes da aplicação do lodo de esgoto**

O Quadro 3 apresenta os resultados das análises químicas do lodo indicando que se trata de um material orgânico (18,6% C) com a seguinte composição: 2,15% N; 0,80 % P; 0,18% K; 2,5 % Ca e, 0,5% Mg. A baixa relação C/N (8,65) demonstra que o material encontrava-se estabilizado. Os teores totais de nutrientes foram similares aos mencionados como teores médios por Alloway & Jackson (1991). Os níveis de micronutrientes especialmente Cu e Mn, estiveram no limite inferior dos teores observados na literatura (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). O Zn, no entanto, apresentou-se 2,4 vezes maior que o limite inferior dos teores de Zn indicados para a maioria dos lodos de esgoto (Quadro 1). Com relação aos teores de Pb e Cd os valores

de 82 e  $0,75 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente, estiveram dentro do normal. A extração seqüencial (Quadro 4) mostrou que grande parte dos metais avaliados estavam associados à frações extraíveis com hidroxilamina. Os teores relativamente elevados de Fe e Mn reduzíveis com hidroxilamina podem indicar a presença de “finos” constituídos de resíduos inorgânicos como óxidos de Fe e Mn. A relação, em peso, AH/AF de 0,24 indica a presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular que quando presentes no solo poderão formar complexos estáveis com metais (Yamada et al, 1984; Neal & Sposito, 1986; Alloway, 1995).

Os teores de elementos químicos do lodo estão coerentes com sua origem, sendo este quase que exclusivamente constituído de lodo doméstico urbano, com baixos conteúdos de metais pesados.

No Quadro 7 são apresentados os resultados das análises dos solos tratados com diferentes níveis de lodo de esgoto enriquecido com Cd, Pb e Zn, 90 dias após a incorporação do lodo. O lodo aumentou sensivelmente os teores de Ca, P e matéria orgânica, acompanhando proporcionalmente, as doses de lodo aplicadas (0, 20, 40 e  $80 \text{ t ha}^{-1}$ ). Os teores totais de Mg e K não foram afetados pela adição de lodo aos solos, o qual reflete os baixos teores no lodo destes nutrientes.

Quadro 7. Análise química das amostras de solo após três meses de incubação com lodo de esgoto

SOLO	pH <sub>(H2O)</sub>	C	MO	N	K	Al	Ca	Mg	P	Cd	Pb	Zn
LV		g kg <sup>-1</sup>				cmol <sub>c+</sub> kg <sup>-1</sup>				mg kg <sup>-1</sup>		
Dose de lodo de esgoto												
0 t ha <sup>-1</sup>	4,0	1,05	1,81	0,20	120	2,0	1,0	1,8	7	0,7	25,2	29,1
20 t ha <sup>-1</sup>	4,2	1,68	2,90	0,24	115	1,4	2,9	0,6	22	22,7	124,6	158,3
40 t ha <sup>-1</sup>	4,3	2,10	3,62	0,27	115	0,6	3,5	0,8	51	39,2	212,6	259,5
80 t ha <sup>-1</sup>	4,4	2,28	3,93	0,32	120	0,6	4,6	2,4	91	84,4	415,1	569,1
PV												
Dose de lodo de esgoto												
0 t ha <sup>-1</sup>	4,7	0,69	1,19	0,14	47	0,5	1,7	1,3	1	0,0	34,6	27,5
20 t ha <sup>-1</sup>	4,5	0,75	1,29	0,17	53	0,5	2,5	1,3	17	18,3	134,4	154,6
40 t ha <sup>-1</sup>	4,7	1,23	2,12	0,20	57	0,4	3,3	1,9	48	35,0	225,4	238,1
80 t ha <sup>-1</sup>	5,0	1,35	2,33	0,27	65	0,2	4,9	2,0	106	79,4	442,1	506,9

Os teores de Cd, Pb e Zn dos solos sem adição de lodo, foram baixos, quando comparados com dados mencionados na literatura (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

O valores de Cd, Pb e Zn dos solos tratados com  $80 \text{ t ha}^{-1}$  de lodo (dose mais elevada) são muito similares aos mencionados na literatura, em áreas onde altas doses de lodo foram aplicadas, por um período longo de tempo (Alloway & Jackson, 1991).

A variação de pH nos solos durante o processo de incubação é apresentada na Figura 2. Observa-se durante todo o período de incubação que o pH manteve-se mais elevado em todas as amostras tratadas com lodo, nos dois solos, variando no solo LV de 4,7 (dose  $0 \text{ t ha}^{-1}$ ) para 5,1 (dose  $80 \text{ t ha}^{-1}$ ) e no solo PV de 5,2 (dose  $0 \text{ t ha}^{-1}$ ) para 5,6 (dose  $80 \text{ t ha}^{-1}$ ). O baixo efeito do lodo na mudança de pH do solo indica, provavelmente, que este material orgânico estava bem estabilizado, com pequeno conteúdo de compostos orgânicos prontamente decomponíveis. Hooda & Alloway, 1994 observaram que aplicação de lodo fresco aos solos, acarretava na elevação significativa do pH explicado pela intensa atividade microbiológica que aumenta o consumo de  $\text{O}_2$  e, conseqüentemente, o estado de redução do solo, aumentando o pH. Em outras circunstâncias, o aumento do pH do solo, pode estar associado com altas doses de aplicação de lodo com estabilização alcalina, no caso do lodo utilizado neste estudo, de origem urbana, o pH estava próximo a neutralidade (Quadro 3).



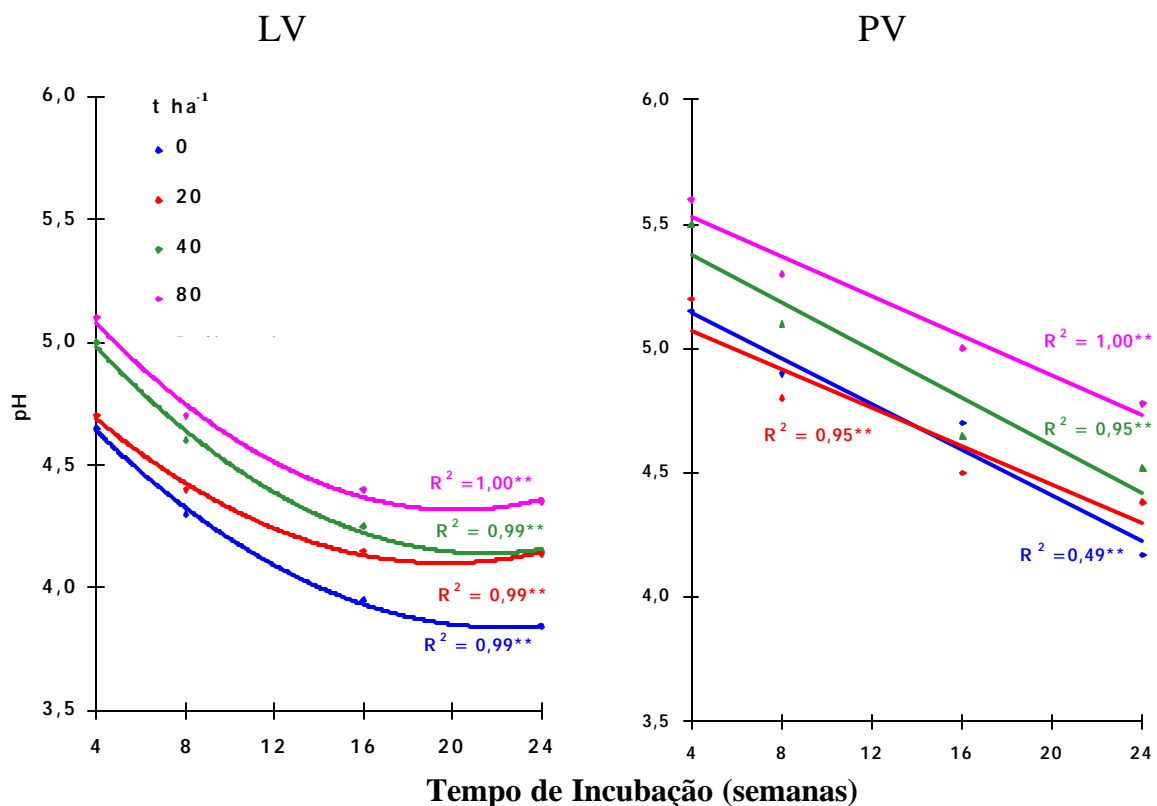


Figura 2. Efeito do tempo de incubação e das doses de lodo de esgoto no pH dos solos LV e PV, tratados com diferentes doses de lodo de esgoto. \*\* $p \leq 0,01$  e \* $p \leq 0,05$ .

Analisando o decréscimo de pH ao longo do tempo de incubação, nota-se diferença de comportamento entre os dois solos. No solo LV o pH tendeu a estabilizar-se á partir da 16<sup>a</sup> semana, enquanto que no solo PV ocorreu decréscimo sistemático ao longo de todo o período de incubação. A tendência a estabilização de pH no solo LV denota o maior poder tampão deste solo (maior teor de argila e matéria orgânica) quando comparado ao solo PV.

Observando a variação do pH ao longo de 24 semanas, verifica-se que o pH decresce nos dois solos, em todos os tratamentos, sendo este efeito um pouco mais acentuado na ausência de lodo.

## **4.2 Avaliação do comportamento do cádmio no solo.**

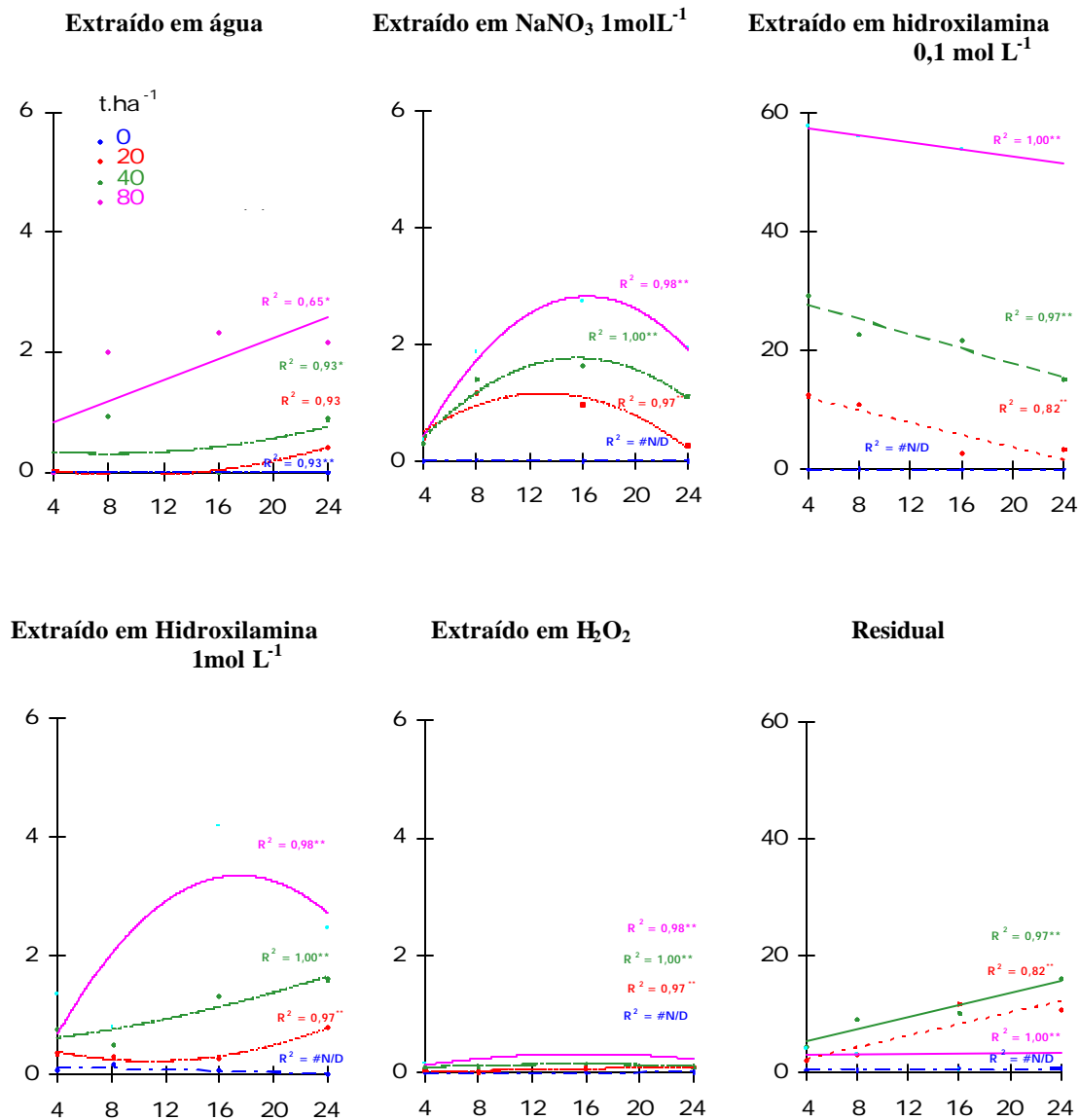
### **4.2.1 Extração seqüencial de cádmio.**

Quando se analisa as mudanças das frações de Cd durante 24 semanas de incubação (Figura 3 e Figura 4) observa-se que, nos solos LV e PV, a fração solúvel em água aumentou com o tempo de incubação. Comparando os dois solos, verifica-se, no entanto, que o aumento foi sensivelmente maior no solo PV, o que provavelmente, deve-se ao menor poder tampão deste solo, decorrente do menor teor de argila e matéria orgânica (430 e 9,2 g kg<sup>-1</sup>) quando comparado ao solo LV, 550 e 14 g kg<sup>-1</sup> (Quadro 6), respectivamente. Considerando que o lodo de esgoto consiste num material rico em compostos orgânicos (Quadro 3) com alto conteúdo de ácido fúlvico solúvel (AH/AF=0,24), parte deste Cd, pode estar complexado, em solução, por ácidos orgânicos. As moléculas orgânicas solúveis, de baixo peso molecular, formam complexos solúveis (quelatos) com os metais pesados (Alloway, 1995). Quando ligados à ácidos orgânicos solúveis, os metais pesados ficam “protegidos” de reações com os grupos funcionais de componentes inorgânicos dos solos, o que possivelmente, reduz sua biodisponibilidade. Segundo alguns pesquisadores (Yamada et al, 1984; Neal & Sposito, 1986) os complexos formados são provavelmente menos adsorvidos e/ou precipitados e, de menor disponibilidade para as plantas do que na forma de íons livres. Esses compostos orgânicos solúveis mostraram apresentar elevado grau de estabilidade, visto que, o teor de Cd associado a fração extraída em água continuou relativamente alto quando se avaliou a sua distribuição, nos dois solos na 160<sup>a</sup> semana de incubação (Quadro 8). Com relação a fração trocável

os solos apresentaram um comportamento praticamente inverso, enquanto que no solo LV, com a aplicação das diferentes doses de lodo, o teor de Cd tendeu a aumentar até 16 semanas de incubação decrescendo em seguida. No solo PV, houve tendência a decréscimo de Cd no início e posterior aumento, sendo esse efeito, nos dois solos, mais acentuado na dose de lodo de  $80 \text{ t ha}^{-1}$ . A diferença no comportamento desses dois solos reflete a diferença relacionada ao poder tampão, como discutido anteriormente. O solo LV, apresentando maior quantidade de colóides, reteve maior quantidade de Cd, tendendo portanto a mais rápida estabilização do sistema. No solo PV observa-se, que até o período de incubação apresentado na Figura 4 (24 semanas), o sistema manteve-se instável, demonstrando que durante esse período de incubação, a labilidade do Cd, ou seja, a possibilidade de biodisponibilidade neste solo é superior quando comparado ao solo LV, resultando em maiores riscos de contaminação das águas subterrâneas e introdução na cadeia alimentar. Esse resultado reforça o já observado com a fração solúvel, discutida anteriormente. Quando se avalia a fração extraída com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , verifica-se que grande parte do Cd adicionado com o lodo, nos dois solos, permaneceu ligado a esta fração. Na dose mais elevada ( $80 \text{ t ha}^{-1}$ ) o teor de Cd variou de  $51,69$  a  $57,76 \text{ mg kg}^{-1}$  (cerca de 86% do total) no solo LV e de  $54,07$  a  $54,68 \text{ mg kg}^{-1}$  (cerca de 77% do total) no solo PV. Nas doses de  $20$  e  $40 \text{ t ha}^{-1}$ , nos dois solos, os teores de Cd foram mais baixos e tenderam a decrescer durante a 24 semanas de incubação. Analisando a distribuição média das frações de Cd (Quadro 9) verifica-se em todos os tratamentos com lodo, o predomínio dessa fração. A alta adsorção de Cd na fração extraída com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , principalmente no solo PV, de menor poder tampão, mostra que com a aplicação do lodo também foram adicionados

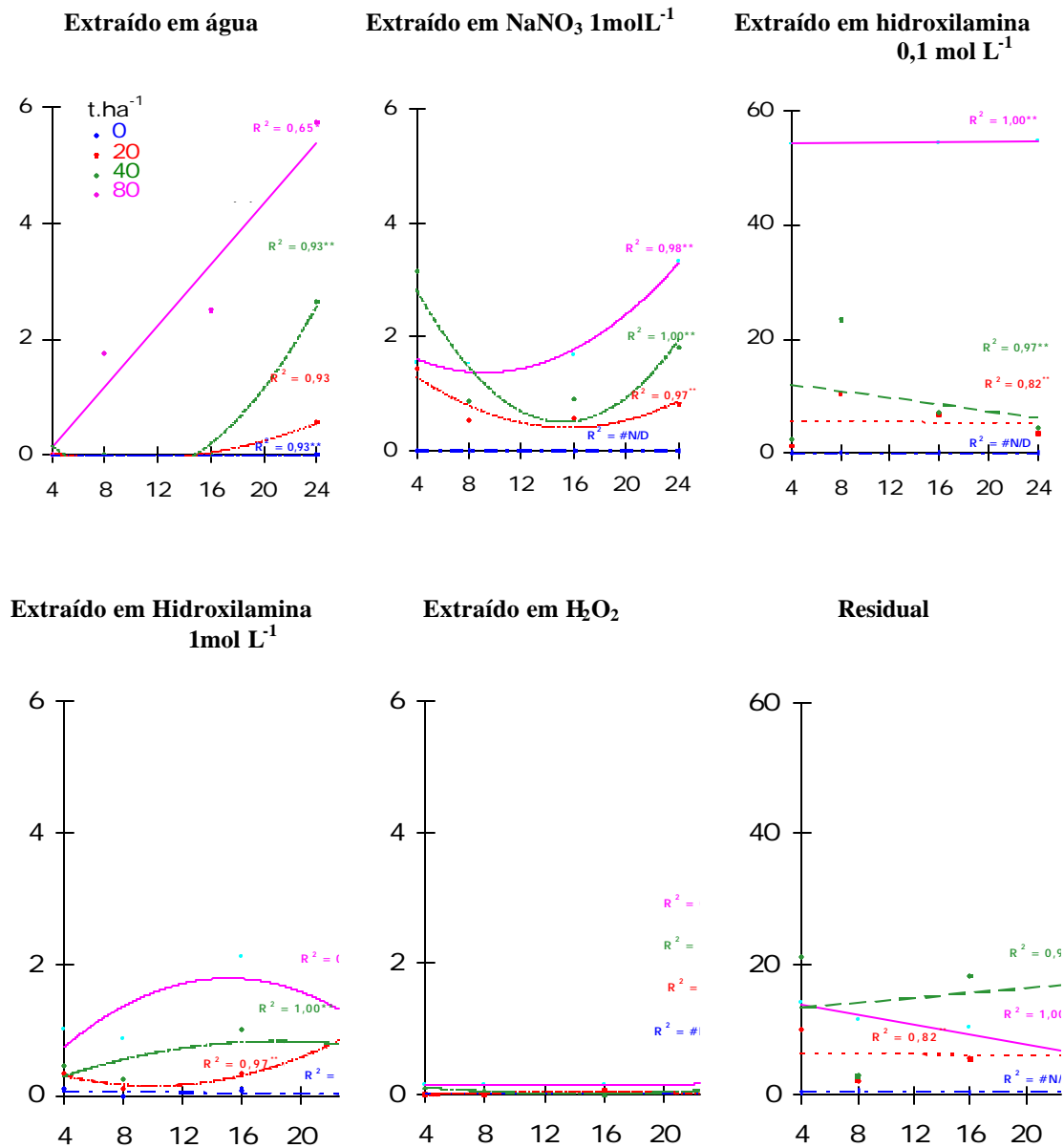
compostos inorgânicos capazes de adsorverem metais. No Quadro 4 verificamos teores relativamente elevados de Fe e Mn reduzíveis com hidroxilamina. A presença de resíduos inorgânicos no lodo de esgoto como fosfatos, silicatos, óxidos de Fe, Mn e Al são mencionados como capazes de imobilizar também metais pesados por longo período de tempo (Mc Bride, 1995). Segundo esse autor, o regulamento da USEPA 503 tem permitido altos limites de acumulação de metais pesados em solos agrícolas tratados com lodo de esgoto, baseando-se na eficácia destes materiais inorgânicos presentes no lodo em reter esses elementos, prevenindo desta forma que os metais pesados possam prejudicar a capacidade produtiva ou qualidade dos vegetais, por longos períodos de tempo. O teor de Cd associado a fração extraída com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  esteve mais elevado com o aumento da dose de lodo no solo LV e manteve-se praticamente estável no solo PV, durante as 24 semanas de incubação. Quando se compara os teores de Cd ligado a essa fração com os teores das frações extraída com hidroxilamina  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e residual observa-se que, essas duas frações, são muito inferiores, nos dois solos. Isto mostra que, nos sistemas estudados, grande parte dos compostos de Mn e de Fe pobremente cristalizados (amorfos) foram extraídos com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , e a outra parte desses compostos inorgânicos mais cristalizados passaram a fazer parte da fração residual, restando apenas pequena fração que foi extraída com hidroxilamina  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A fração residual nos dois solos variou com a dose aplicada sendo mais elevada nas doses de 20 e  $40 \text{ t ha}^{-1}$ , por outro lado na dose de  $80 \text{ t ha}^{-1}$ , tendeu a decrescer. Associando a fração residual, com a fração extraível com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , encontra-se que em todas as doses de lodo estudadas, o aumento ocorrido no teor de Cd na fração residual, após a 12<sup>a</sup> semana de incubação,

correspondeu aproximadamente ao decréscimo ocorrido, na mesma etapa, na fração extraível com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sugerindo que com o tempo de incubação o Cd adsorvido aos compostos inorgânicos amorfos de Mn e Fe foram se tornando oclusos a medida que esses compostos aumentaram o grau de cristalinidade, tornando-se portanto menos solúveis. Essa mudança na distribuição das frações de Cd, com o tempo de incubação, fica mais evidente quando se analisa a distribuição na 160<sup>a</sup> semana de incubação (Quadro 8). Nesse Quadro, na dose de  $80 \text{ t ha}^{-1}$ , encontra-se que os teores de Cd associados a fração extraível com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foram  $19,62 \text{ mg kg}^{-1}$  (31% do total) e  $42,51 \text{ mg kg}^{-1}$  (60% do total) nos solos LV e PV, respectivamente. Esses valores são mais baixos que os encontrados na 4<sup>a</sup> semana,  $57,76 \text{ mg kg}^{-1}$  (91% do total) e  $54,67 \text{ mg kg}^{-1}$  (76% do total). Por outro lado, a fração residual, entre essas duas avaliações (4<sup>a</sup> e 160<sup>a</sup> semanas) aumentou em  $21,64 \text{ mg kg}^{-1}$  (34%) e  $9,51 \text{ mg kg}^{-1}$  (13%) nos solos LV e PV, respectivamente. Com relação a fração ligada a matéria orgânica estabilizada (ácidos húmicos), verifica-se que, em ambos solos, esta se apresenta com reduzida percentagem, demonstrando que nos sistemas estudados a maior contribuição da matéria orgânica proveniente do lodo esta associada a fração solúvel conforme discutido anteriormente. Esses resultados demonstram, claramente, que na fração sólida os compostos inorgânicos tiveram um papel preponderante na retenção do Cd.



### Tempo de Incubação (semanas)

Figura 3 Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração seqüencial de cádmio ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos solos LV.  $**p \leq 0,01$  e  $*p \leq 0,05$ .



#### Tempo de Incubação (semanas)

Figura 4 Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração seqüencial de cádmio (mg kg<sup>-1</sup>) nos solos PV. \*\*p≤0,01 e \*p≤0,05.

Quadro 8. Distribuição das frações de cádmio, nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20, 40 e 80  $\text{t ha}^{-1}$  de lodo de esgoto, na 160<sup>a</sup> semana de incubação

FRAÇÕES	DOSES DE LODO DE ESGOTO															
	0 t $\text{ha}^{-1}$				20 t $\text{ha}^{-1}$				40 t $\text{ha}^{-1}$				80 t $\text{ha}^{-1}$			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%
Extraído com água	0,06	8	0,04	7	1,04	7	1,64	12	1,85	5	3,42	12	4,86	8	2,24	3
Extraído com $\text{NaNO}_3$ 0,1 $\text{mol L}^{-1}$	0,10	13	0,05	9	2,33	15	0,65	5	5,72	16	0,63	2	11,38	18	1,05	1
Extraído com hidroxilamina 0,1 $\text{mol L}^{-1}$	0,42	56	0,40	69	6,04	39	7,56	57	9,10	26	5,78	21	19,62	31	42,51	60
Extraído com hidroxilamina 1 $\text{mol L}^{-1}$	0,02	3	0,01	1	1,51	10	0,74	6	0,86	2	1,40	5	0,77	1	1,57	2
Extraído com $\text{H}_2\text{O}_2$ 30%	0,04	5	0,00	0	0,00	0	0,18	1	1,11	3	1,21	4	1,36	2	0,22	0,3
Residual	0,11	15	0,05	8	4,69	30	2,47	19	16,36	47	15,06	55	25,76	40	5,96	33
Cd total	0,75		0,58		15,63		13,25		35,00		27,50		63,75		70,88	



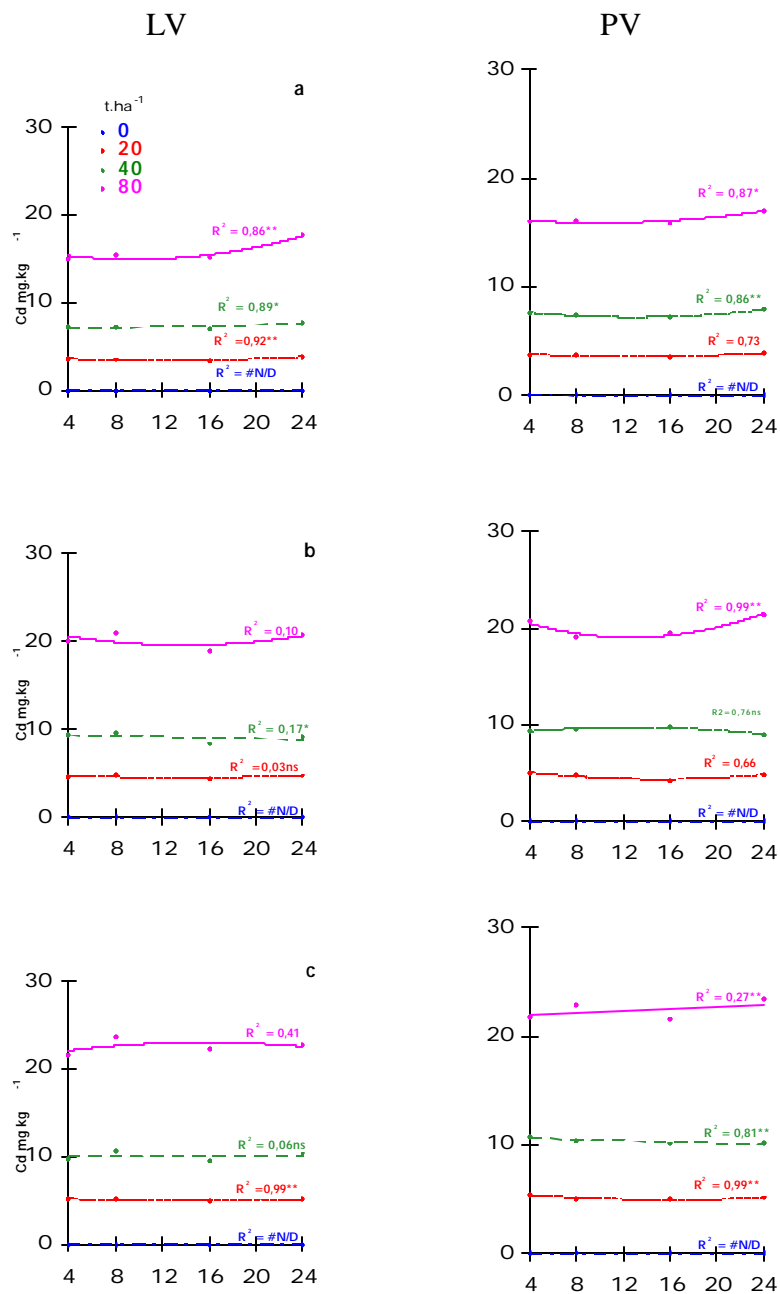
Quadro 9. Distribuição média das frações de cádmio ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos solos LV e PV, tratados com diferentes doses de lodo de esgoto

FRAÇÕES	DOSES DE LODO DE ESGOTO															
	0 t $\text{ha}^{-1}$				20 t $\text{ha}^{-1}$				40 t $\text{ha}^{-1}$				80 t $\text{ha}^{-1}$			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%
Extraído com água	0,01	1,6	0,01	1,5	0,29	1,9	0,44	3,3	0,73	2,1	1,21	4,4	2,45	2,0	2,45	3,5
Extraído com $\text{NaNO}_3$ 0,1 $\text{mol L}^{-1}$	0,02	3,0	0,01	1,9	1,02	6,5	0,81	6,1	2,03	5,8	1,48	5,4	1,82	2,2	1,76	3
Extraído com hidroxilamina 0,1 $\text{mol L}^{-1}$	0,11	14,5	0,08	14	7,19	46	5,91	45	19,64	56	8,69	32	52,11	68,8	44,41	73
Extraído com hidroxilamina 1 $\text{mol L}^{-1}$	0,07	8,9	0,04	7,0	0,65	4	0,51	3,8	1,01	3	0,77	3	1,31	1,92	1,07	2
Extraído com $\text{H}_2\text{O}_2$ 30%	0,02	2,0	0,00	0	6,42	0,3	0,05	0,3	0,33	0,9	0,29	1	0,16	0,3	0,12	0,2
Residual	0,49	66,0	0,43	74	6,86	41	5,53	42	11,27	32	15,07	56	13,02	24	12,80	18
Total	0,75		0,58		15,63		13,25		35,00		27,50		63,75		70,88	

## 4.2.2 Extração simples de cádmio

Os teores de Cd extraídos com ácido acético, durante 24 semanas de incubação do solo com lodo, são apresentados na Figura 5a. Observa-se que na ausência de lodo (testemunha) não foi detectado cádmio, estando esses resultados coerentes, pois os teores totais de Cd encontrados nesses tratamentos também foram baixos, variando entre 0,75 e 0,58 mg kg<sup>-1</sup>, nos solos LV e PV, respectivamente. Deve-se considerar que neste tratamento, grande parte dos teores totais, na extração seqüencial (Quadro 9), estiveram associados as frações residuais. Com a aplicação do lodo, os teores de Cd extraídos aumentaram proporcionalmente com a dose de lodo aplicada e mantiveram-se constantes, exceto para a dose mais elevada que aumentou a partir da 16<sup>a</sup> semana. De acordo com Alloway (1995), o ácido acético, retira quantidades similares as extraídas com NaNO<sub>3</sub>, correspondendo às frações solúvel em água e trocável. No caso deste estudo pela quantidade extraída com ácido acético, é bem provável que este extrator tenha sido capaz de dissolver também fases amorfas e/ou fracamente cristalinas de óxidos de manganês e ferro deslocando Cd ligados a estes compostos. Deve-se mencionar que o extrator indicado para extrair metais pesados associados a fração óxido de manganês é a hidroxilamina 0,1 molL<sup>-1</sup> (Keller & Védy, 1994), que nesses solos, em todos os tratamentos em estudo, se apresentou bastante elevada no procedimento de extração seqüencial (Quadro 9). Quando se compara os teores de Cd extraídos com ácido acético e o somatório da fração solúvel em água e trocável obtida na extração seqüencial de Cd, verifica-se que o ácido acético retirou quantidades superiores a soma dessas frações. Analisando os teores de Cd extraídos com ácido acético com 160 semanas de incubação (Quadro 10) e comparando com os da Figura 5a observa-se, em todos os tratamentos, nos dois solos, que os teores decresceram, demonstrando que ao longo do tempo ocorreu diminuição da

solubilidade de Cd nesses sistemas. Decréscimo na solubilidade de Cd com 160 semanas de incubação também foi observado na extração seqüencial, através do aumento percentual da fração residual e redução da porcentagem de Cd associado a fração solúvel, trocável e óxido de manganês (Quadro 8).



Tempo de Incubação (semanas)

Figura 5. Teores de Cd extraídos com ácido acético (a), EDTA (b) e Mehlich-1 (c) nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto, em diferentes tempos de incubação. \*\*p≤0,01 e \*p≤0,05.

Quadro 10. Teores de cádmio extraídos com ácido acético (HAc), EDTA e Mehlich-1 (M1), nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto, na 160ª semana de incubação.

	DOSES DE LODO DE ESGOTO															
	0 tha <sup>-1</sup>				20 tha <sup>-1</sup>				40tha <sup>-1</sup>				80 tha <sup>-1</sup>			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%
HAc	0,02	3	0,03	5	3,62	23	1,71	21	6,99	20	4,51	13	13,18	21	11,19	16
M1	0,04	6	0,05	8	4,81	30	5,28	30	8,82	25	9,83	36	19,19	30	17,01	24
EDTA	0,07	9	0,04	7	2,96	19	2,78	21	4,58	13	4,44	16	13,75	21	17,60	25
Total	0,75		0,58		15,63		13,25		35,00		27,50		63,75		70,88	

Analisando os teores médios de Cd extraído com ácido acético (Quadro 11), nos dois solos, verifica-se que a porcentagem de Cd extraída em relação ao teor total foram muito semelhantes, em todos os tratamentos que receberam lodo. Esses valores variaram no solo LV de 21,0% (dose de 40 t ha<sup>-1</sup>) a 24,0% (dose de 80 t ha<sup>-1</sup>) enquanto que no solo PV de 25,0% (dose de 20 t ha<sup>-1</sup>) a 21,0% (dose 80 t ha<sup>-1</sup>). Estes dados, demonstram que, a capacidade de extração do ácido acético para o Cd, nos dois solos, foi em média de 23%.

Quadro 11 Teores médios de cádmio extraídos com ácido acético (HAc), EDTA e Mehlich-1 (M1), nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80  $\text{tha}^{-1}$  de lodo de esgoto.

	DOSES DE LODO DE ESGOTO															
	0 $\text{tha}^{-1}$				20 $\text{tha}^{-1}$				40 $\text{tha}^{-1}$				80 $\text{tha}^{-1}$			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%	$\text{mgkg}^{-1}$	%
HAc	0,00	0	0,02	1	3,60	23	3,32	25	7,23	21	6,93	25	15,30	24	15,26	21
M1	0,01	1	0,01	2	5,06	32	5,17	40	9,82	28	10,24	38	21,89	34	21,32	30
EDTA	0,01	0	0,01	0	4,28	24	4,35	29	8,19	22	8,42	28	18,87	28	19,67	26
Total	0,75		0,58		15,63		13,25		35,00		27,50		63,75		70,88	

Os teores de Cd extraídos com EDTA, durante 24 semanas de incubação são mostrados na Figura 5b. Verifica-se que os teores obtidos foram proporcionais as doses de lodo aplicadas e tenderam a manterem-se constantes ao longo do período avaliado. Os valores obtidos no solo PV superaram em média em 13% aos do solo LV. A maior quantidade extraída no solo PV é provavelmente, decorrente do menor teor de argila e matéria orgânica neste solo, possibilitando menor adsorção de cádmio como discutido anteriormente. Com 160 semanas de incubação encontrou-se decréscimo nos teores de Cd extraídos com EDTA, em todos os tratamentos, nos dois solos. Essas mudanças com o tempo de incubação estão de acordo com os resultados observados na extração seqüencial (Quadro 8), mostrando decréscimo no teor de Cd associado a fração extraída com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e conseqüente acréscimo na fração residual. Esses resultados são semelhantes aos encontrados por outros autores (Alloway, 1995; Miller & McFee, 1983) que consideram o EDTA capaz de extrair não somente o elemento associado a fração trocável, como também parte da fração orgânica e uma parte da fração óxido. Outras pesquisas também indicaram que o EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (2 vezes mais concentrado que o usado no presente trabalho) dissolveu óxidos e hidróxidos de ferro e conseqüentemente liberou os metais traço adsorvidos nestes compostos (McLaren & Crawford, 1973).

Quando se avalia os teores médios de cádmio extraídos com EDTA (Quadro 11), verifica-se que em todos os tratamentos, os teores variaram em cerca de 26% do total, superior ao valor obtido com ácido acético (23%).

Na Figura 5c são apresentados os teores de Cd extraídos com o extrator Mehlich-1, nos solos LV e PV, com diferentes tratamentos de aplicação de lodo, ao longo de 24 semanas de incubação. Semelhante aos resultados obtidos com os outros extratores simples estudados, os teores foram relativamente proporcionais a dose de lodo aplicada, sem interferência do tipo



de solo e permaneceram praticamente constante durante todo o período de experimentação. Com 160 semanas de incubação (Quadro 10) os teores de Cd extraídos pelo extrator Mehlich-1 decresceram demonstrando que nos sistemas estudados parte do Cd, ao longo do tempo, passou a estar associado a frações menos susceptíveis a dissolução deste extrator. Resultados semelhantes foram observados com os extratores ácido acético e EDTA, o que foi atribuído a transformações ocorridas principalmente na fração de óxidos amorfos, que ao longo do tempo alcançaram maior grau de cristalinidade, desta forma o Cd ligado a esses compostos passou a estar mais fortemente retido e conseqüentemente menos provável de ser retirado por este extrator. Analisando a extração seqüencial (Quadro 8) observa-se que esse extrator retirou teores de Cd equivalentes ao somatório da fração solúvel em água, trocável e parte da fração extraída com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Ácidos fortes diluídos, semelhantes ao extrator Mehlich-1, foram usados para extrair cátions trocáveis (Shuman, 1979) e Cd recentemente adsorvido nos óxidos de ferro e manganês, carbonatos e matéria orgânica do solo (Luoma & Jenne, 1976). Choo & Zhou (1983) encontraram que ácido clorídrico em várias concentrações dissolviam somente parte de óxidos de ferro à temperatura ambiente, sendo a dissolução maior nos óxidos hidróxidos amorfos e em menor extensão nos compostos bem cristalizados.

No Quadro 11 são mostrados os teores médios de Cd extraídos com o extrator Mehlich-1. Verifica-se que de forma semelhante ao observado para os outros extratores simples estudados, os teores médios de Cd extraídos também foram relativamente proporcionais a dose de lodo aplicada, sem interferência do tipo de solo. A fração do total de Cd extraído pelo extrator Mehlich-1 foi ao redor de 34% para todos os níveis de lodo aplicados, superando ao EDTA (26%) e principalmente ao ácido acético (23%).

### 4.3 Avaliação do comportamento do chumbo

#### 4.3.1 Extração seqüencial de chumbo

Na Figura 6 e Figura 7 são mostradas as mudanças que ocorrem nos teores de Pb das diferentes frações, nos solos LV e PV que receberam lodo de esgoto enriquecido com metais pesados, durante 24 semanas de incubação. Analisando a fração solúvel em água encontra-se que, de modo geral, em todos os tratamentos, os teores de Pb tenderam a aumentar até a 16<sup>a</sup> semana, decrescendo a partir desse período, sendo que no solo PV os teores de Pb foram, em todos os períodos, mais elevados. A fração trocável, por outro lado, tendeu a aumentar com o tempo de incubação, na maioria dos tratamentos, sendo que os aumentos foram mais pronunciados no solo PV. Teores mais elevados de Pb associados a essas frações mais lábeis, no solo PV, podem ser atribuídos ao menor poder tampão deste solo, decorrente do menor teor de argila e matéria orgânica no mesmo (Quadro 6), indicando maior biodisponibilidade de Pb nesse solo. Comparando os teores de Pb na fração solúvel em água com os de Cd, a 24 semanas de incubação (Figura 3 e Figura 4), observa-se que os teores de Pb foram inferiores, indicando que diferentemente do Cd, nos sistemas estudados, o Pb mostrou maior afinidade por compostos inorgânicos. A menor mobilidade e biodisponibilidade do Pb têm sido documentada (Dowdy & Volk, 1983; Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Shuman, 1985). Em estudos de seqüência de seletividade por compostos inorgânicos e orgânicos (Kinniburgh et al., 1976; Elliott et al., 1986) o Pb tem se apresentado como um dos metais pesados mais fortemente adsorvidos.

Avaliando as frações extraídas com hidroxilamina nas concentrações  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , verifica-se a maior parte do Pb contido nos sistemas estudados estiveram associados a essas frações, o qual é compatível com o

comportamento típico deste elemento observado em solos contaminados, isto é, alta retenção (Elliott et al., 1986), baixa mobilidade (Bidappa et al., 1982) e baixa biodisponibilidade (Davies, 1995), tais características, estão associadas à elevada afinidade deste metal com as frações óxido e residual (compostos inorgânicos fortemente cristalizados), consideradas de baixa solubilidade (Sheppard & Thibault (1992); Tessier et al., (1979)). Estudos da seqüência de seletividade para adsorção de metais pesados têm mostrado que existe grande afinidade do Pb pela superfície de óxidos de manganês, hematita e goetita (McBride, 1989) e por hidróxidos de Fe amorfos e hidróxido de alumínio (Kinniburg et al., 1976), confirmando a baixa mobilidade e biodisponibilidade e Pb e a conseqüente acumulação superficial em solos contaminados (Bidappa et al, 1982; Khan & Frankland, 1984; Davis et al, 1988).

A distribuição média das frações de chumbo (Quadro 12) confirmam o predomínio das frações extraídas com hidroxilamina, sendo que na dose mais elevada de lodo ( $80 \text{ t ha}^{-1}$ ), o Pb manteve-se nos dois solos, praticamente todo associado a fração óxido de Fe e Mn, LV (91%) e PV (90%), demonstrando a grande afinidade deste elemento pela superfície dos óxidos. Por outro lado, o Pb associado à fração residual decresceu com o aumento da dose do lodo aplicada, indicando que crescente incorporação de compostos inorgânicos como óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Mn, através do lodo, provavelmente, contribuiu para que grande parte do Pb estivesse ligado a essas frações extraíveis com hidroxilamina. Quando se observam as mudanças nos teores de Pb, durante 24 semanas de incubação nessas frações, verifica-se que no solo LV ocorreu decréscimo mais acentuado na fração extraível com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e no mesmo período aumento na fração extraível com hidroxilamina  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e residual, indicando, como já discutido anteriormente, que ao longo do período de incubação os compostos inorgânicos de Mn e Fe passaram a fazer parte de um “pool” de compostos mais estáveis. As mudanças na distribuição dessas frações de Pb são mais

acentuadas na 160<sup>a</sup> semana de incubação (Quadro 13) onde se observa, em geral, um decréscimo acentuado na fração extraída com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com conseqüente aumento, principalmente, da fração residual, indicando aumento de estabilidade (diminuição da biodisponibilidade) dos sistemas com o tempo.

Quadro 12. Distribuição média das frações de chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos solos LV e PV, tratados com diferentes doses de lodo de esgoto.

	Doses de Lodo de Esgoto															
	0 t ha <sup>-1</sup>				20 t ha <sup>-1</sup>				40 t ha <sup>-1</sup>				80 t ha <sup>-1</sup>			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%
Extraído com água	0,08	1	0,88	5	0,28	0,2	1,51	1,3	1,18	0,6	1,85	0,9	1,31	0,4	1,96	0,6
Extraído com NaNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	1,42	12	1,36	8	2,88	2,5	2,24	2	2,53	1,4	4,21	2	4,56	1,4	3,22	1
Extraído com hidroxilamina 0,1 mol L <sup>-1</sup>	4,44	36	4,60	26	32,44	28	37,76	33	52,62	29	93,84	46	109,42	33	150,6	45
Extraído com hidroxilamina 1 mol L <sup>-1</sup>	0,77	6	4,75	27	49,07	42	44,96	39	99,89	55	70,45	35	193,03	58	150,9	45
Extraído com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	0,15	1,3	0,16	0,2	1,89	1,6	1,03	0,9	2,48	1,4	1,67	1	3,82	1	1,70	0,1
Residual	5,29	43	5,80	33	29,99	26	27,44	24	24,01	13	30,56	15	19,51	6	27,81	8
Total	12,15		17,55		116,55		114,94		182,70		202,58	100	331,65		336,23	

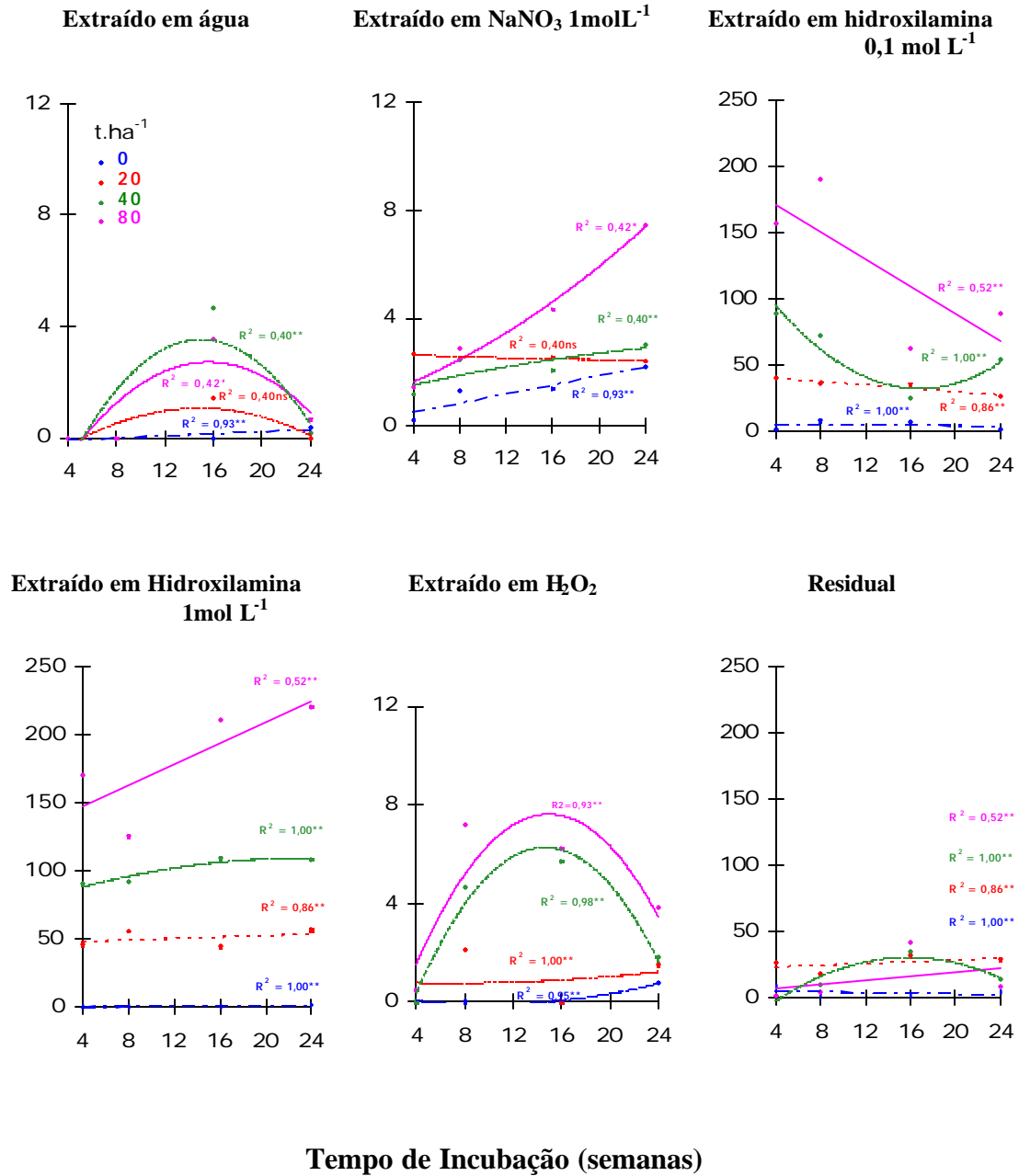


Figura 6. Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração seqüencial de chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos solos LV. \*\* $p \leq 0,01$  e \* $p \leq 0,05$ .

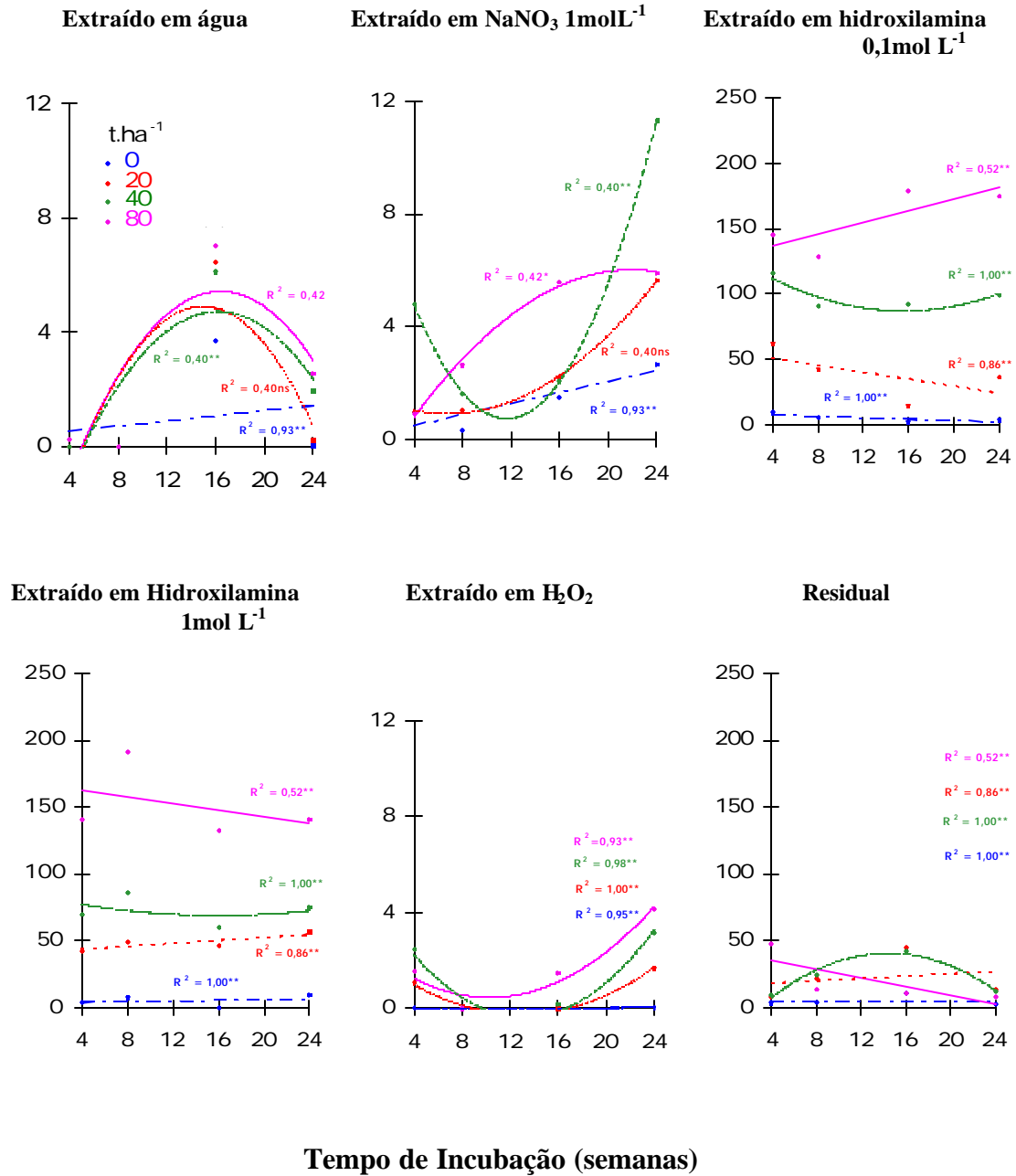


Figura 7 Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração sequencial de chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos solos PV.  $**p \leq 0,01$  e  $*p \leq 0,05$ .

Quadro 13. Distribuição das frações de chumbo, nos solos LV e PV, tratados com as doses 0, 20, 40 e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto, na 160ª semana de incubação

	DOSES DE LODO DE ESGOTO															
	0 t ha <sup>-1</sup>				20 t ha <sup>-1</sup>				40 t ha <sup>-1</sup>				80 t ha <sup>-1</sup>			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%
Extraído com água	0,00	0	0,71	4	0,00	0	0,9	0,8	1,09	0,6	1,24	0,0	2,30	0,7	0,00	0
Extraído com NaNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	1,98	16	1,31	7	4,26	4	1,29	1,1	3,86	2	1,19	0,6	6,68	2	1,00	0,3
Extraído com hidroxilamina 0,1 mol L <sup>-1</sup>	1,03	8	3,00	17	22,15	19	33,19	29	20,60	11	73,04	36	47,26	14	126,6	38
Extraído com hidroxilamina 1 mol L <sup>-1</sup>	0,44	4	3,44	20	41,63	36	29,88	26	98,09	54	60,75	30	235,58	71	149,0	44
Extraído com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	0,00	0	0,74	4	5,76	6	2,43	2,4	0,21	0,1	2,51	1	1,33	0,4	1,3	1,3
Residual	8,71	72	8,35	46	42,74	37	47,26	41	58,85	32	63,84	31	38,51	12	58,3	17
Total	12,15		17,55		116,55		114,94		182,70		202,58		331,65		336,23	



A contribuição da fração orgânica (extraída com  $H_2O_2$ ) (Figura 5 e Figura 6) e Quadro 13), nos dois solos, foi muito reduzida, confirmando a maior importância dos óxidos do que a matéria orgânica na adsorção de Pb no solo (Sposito et al, 1982; Davies, 1985).

#### 4.3.2 Extração simples de chumbo

Na Figura 8a observa-se no solo LV, que os teores de Pb extraídos com ácido acético decresceram até a 16<sup>a</sup> semana, voltando a aumentar posteriormente. Segundo vários pesquisadores (Alloway, 1995) este extrator retira dos solos quantidades equivalentes a fração extraível com  $NaNO_3$  (fração trocável e solúvel em água). Comparando esses resultados com os da extração de Cd com ácido acético (Figura 5a), observa-se que o comportamento, ao longo do tempo, foi semelhante, no entanto, as alterações foram mais acentuadas com o Pb. Na 160<sup>a</sup> semana de incubação (Quadro 14), os teores de Pb extraídos com ácido acético decresceram acentuadamente indicando decréscimo na solubilidade deste elemento. Esse resultado coincide com o obtido na extração seqüencial (Figura 6 e Figura 7 e Quadro 13), mostrando ter ocorrido acréscimo nas frações mais estáveis, indicando decréscimo na biodisponibilidade de Pb nos dois solos.

Quando se analisa os teores médios de chumbo (Quadro 15), extraídos com ácido acético observa-se que foram proporcionais as doses de lodo aplicadas. As porcentagens do total de Pb extraída nos dois solos foram similares nos tratamentos que receberam lodo, variando no solo LV de 8% (dose 20  $t\ ha^{-1}$ ) a 10% (doses 40 e 80  $t\ ha^{-1}$ ) e no solo PV de 9% (dose 20 e 40  $t\ ha^{-1}$ ) a 10% (dose 80  $t\ ha^{-1}$ ), sendo que a quantidade extraída foi em média de 9,3%. Esse valor é inferior ao obtido na extração de Cd com ácido acético (23%, Quadro 11), o que denota a diferença de comportamento desses dois elementos nestes solos. O Pb, como já discutido anteriormente, é mais fortemente adsorvido a grupos funcionais de compostos orgânicos e

inorgânicos (Elliott et al., 1986; Bidappa et al., 1982; Davies, 1995) quando comparado ao Cd. O ácido acético é considerado um extrator relativamente fraco para solubilizar compostos desta natureza e conseqüentemente liberar metais associados aos mesmos (Stover et al., 1976; Miller et al. 1986b; Alloway, 1995).

Quadro 14. Teores de chumbo extraídos com ácido acético (HAc), EDTA e Mehlich - 1 (M1), nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto, na 160<sup>a</sup> semana de incubação

	DOSES DE LODO DE ESGOTO															
	0 t ha <sup>-1</sup>				20 t ha <sup>-1</sup>				40 t ha <sup>-1</sup>				80 t ha <sup>-1</sup>			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%
HAc	1,25	10	1,16	7	5,59	5	7,56	7	9,48	5	11,44	6	24,13	7	17,84	5
M1	0,58	5	0,04	0,2	5,28	4	4,81	4	9,83	5	8,62	4	17,01	5	19,19	6
EDTA	3,01	25	4,75	27	62,29	53	66,41	58	125,96	69	122,03	60	270,13	81	214,53	64
Total	12,15		17,55		116,55		114,94		182,70		202,58		331,65		336,23	

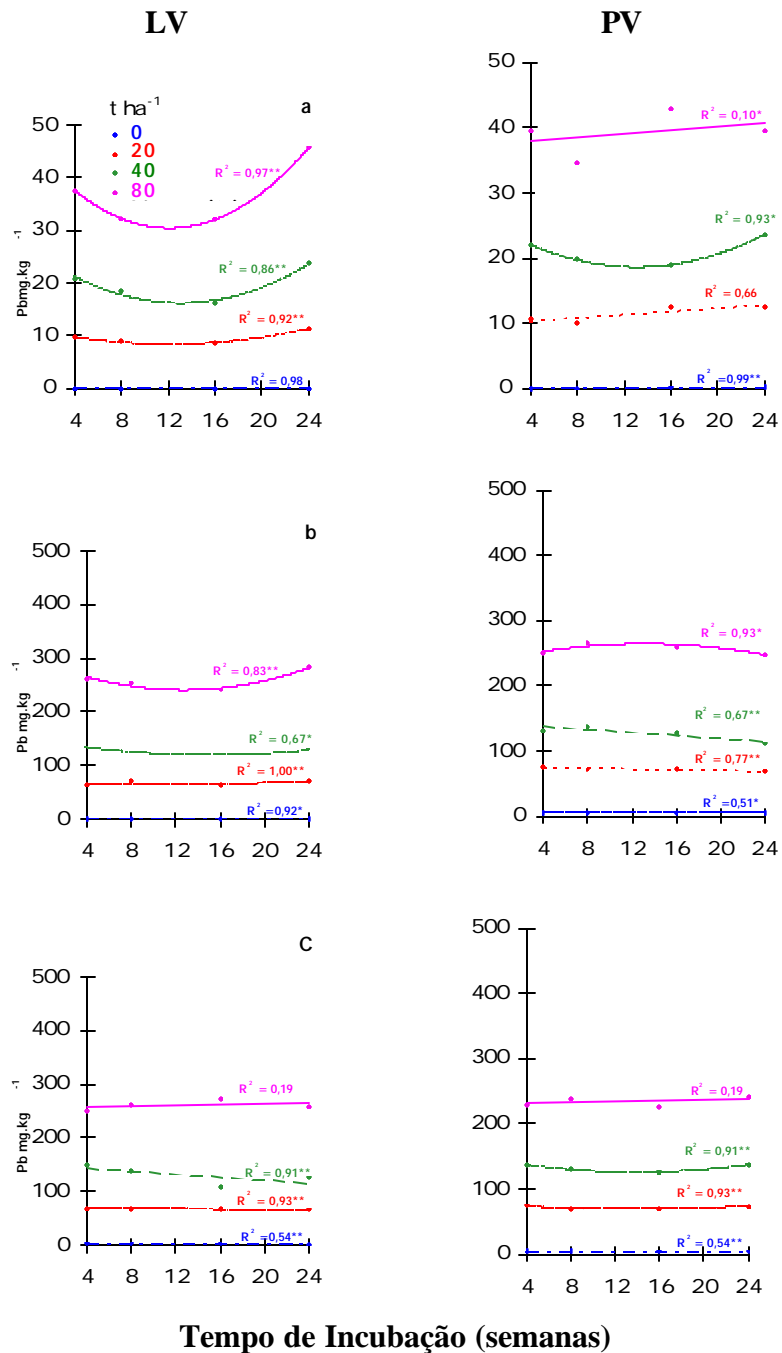


Figura 8. Teores de Pb extraídos com ácido acético (a), EDTA (b) e Mehlich-1 (c) nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto, em diferentes tempos de incubação.  $**p \leq 0,01$  e  $*p \leq 0,05$ .

Quadro 15. Teores médios de chumbo extraídos com ácido acético (HAc), EDTA e Mehlich - 1 (M1), nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto.

	DOSES DE LODO DE ESGOTO															
	0 t ha <sup>-1</sup>				20 t ha <sup>-1</sup>				40 t ha <sup>-1</sup>				80 t ha <sup>-1</sup>			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%
HAc	0,26	2	0,31	2	8,86	8	10,67	9	17,78	10	19,17	9	34,34	10	34,96	10
M1	2,25	18	3,38	19	55,19	47	58,76	51	106,49	58	108,09	53	212,11	64	190,99	57
EDTA	1,04	8	5,35	47	66,58	57	70,92	62	126,94	69	126,17	62	262,03	79	248,13	74
Total	12,15		17,55		116,55		114,94		182,70		202,58		331,65		336,23	

Analisando a Figura 8b observa-se que as quantidades de Pb extraídas com EDTA foram similares, em todos os tratamentos, nos dois solos, com exceção do solo LV na dose de  $80 \text{ t ha}^{-1}$  de lodo que tenderam a apresentar valores mais elevados. Com 160 semanas de incubação (Quadro 14) os teores decresceram, o que provavelmente seja devido ao aumento do grau de cristalinidade e a conseqüente oclusão desse elemento nos óxidos, óxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Esse resultado está de acordo com o observado na extração seqüencial deste elemento (Figura 6 e Figura 7, Quadro 13).

Os teores médios (Quadro 15) mostram que o EDTA extraiu quantidades equivalentes a 73% do total, valores muito superiores ao ácido acético (9,3%) e acima do Mehlich-1 (55%). Quando se compara com os resultados da extração seqüencial (Figura 6 e Figura 7), verifica-se que o EDTA, extraiu além do Pb associado a fração solúvel em água e trocável, parte das frações extraíveis com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . O EDTA é considerado um extrator mais agressivo que o ácido acético, podendo extrair além de metais trocáveis, os das superfícies dos óxidos e dos colóides orgânicos (Emmerich et al., 1982; Sposito et al., 1982; McFee, 1983; Alloway, 1995).

Os teores de Pb extraídos com Mehlich-1 mostrados na Figura 8c, permaneceram estáveis, nos dois solos, ao longo do período de incubação. Os teores foram mais elevados no solo LV, na dose de  $80 \text{ t ha}^{-1}$ , e nas menores doses, foram semelhantes nos dois solos. Com 160 semanas de incubação (Quadro 14), os teores de Pb, extraídos com Mehlich-1, decresceram consideravelmente indicando, como já mencionado anteriormente, que ocorreu decréscimo na biodisponibilidade deste elemento com o tempo de incubação.

No Quadro 15 são apresentados os teores médios de Pb extraídos com Mehlich-1, verifica-se que este elemento extraiu em média 55% do total. Se compararmos este valor com os observados na extração sequencial verifica-se que este extraiu quantidades equivalentes ao somatório da fração solúvel em água, trocável, extraível com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e também parte do Pb extraível com hidroxilamina  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , esses valores são compatíveis com aqueles mencionados pela literatura como possíveis de serem retirados pelo extrator Mehlich-1 (Luoma & Jenne, 1976; Shuman, 1979; Choo & Zhou 1983).

## **4.4 Avaliação do comportamento do zinco**

### **4.4.1 Extração sequencial de zinco**

Quando se analisa as mudanças ocorridas nas frações de zinco (Figura 9 e Figura 10) ao longo do tempo de incubação verifica-se que na fração solúvel em água os teores de zinco foram relativamente elevados comparados ao Cd e Pb (Figura 3 e Figura 4, Figura 6 e Figura 7) alcançando na dose de  $80 \text{ t ha}^{-1}$  na 24<sup>a</sup> semana,  $55,75 \text{ mg kg}^{-1}$  (cerca de 17% do total) no solo LV e  $133,39 \text{ mg kg}^{-1}$  (cerca de 35% do total) no solo PV. O teor de zinco associado a fração trocável nos dois solos também foi alto. No solo PV os teores de Zn da fração solúvel em água e trocável, em geral, aumentaram a partir da 16<sup>a</sup> semana, atingindo valores mais altos no final do período de incubação, chegando a superar sensivelmente o solo LV, similar ao ocorrido com Cd (Figura 3 e Figura 4) e, Pb (Figura 6 e Figura 7). No solo LV, a maior superfície específica e, conseqüentemente, maior densidade de grupamentos hidroxilados, poderia resultar na adsorção específica de Zn, através de ligação covalente. Shuman (1975), estudando os efeitos das propriedades do solo na adsorção de Zn, verificou que nos solos com teores elevados de argilas silicatadas (ou de matéria orgânica) possuem capacidade de adsorção de Zn

maiores que solos arenosos com baixos teores de matéria orgânica. Na fração solúvel em água, semelhante ao ocorrido com o Cd, parte do zinco, provavelmente esteja associado a compostos orgânicos solúveis. Conforme pode ser observado no Quadro 3, onde se verifica que o lodo utilizado mostrou uma baixa relação AH/AF (0,24), indicando que o mesmo apresenta baixo grau de estabilização e possibilidade de formar quelatos solúveis. Deve-se destacar que diferentemente do Cd e Pb (Quadro 8 e Quadro 12), o Zn na fração solúvel em água apresentou teores relativamente elevados, no período de 160 semanas de incubação (Quadro 16). Segundo diversos autores (Kiekens, 1995; Hodgson et al., 1966) o mecanismo de quelação ocorre com muita frequência com o zinco. Kiekens (1995) menciona que os ácidos fúlvicos formam quelatos com os íons Zn em uma ampla faixa de pH, dessa forma aumentando a solubilidade e conseqüentemente a mobilidade desse elemento. De acordo com este autor grande parte do zinco presente em solução do solo e em águas superficiais parece estar ligada a um composto de coloração amarelada e com propriedades semelhantes ao do ácido fúlvico. Verloo (1979) verificou que, 16% do Zn solúvel estava presente nesta forma em um lixiviado do solo. Resultados semelhantes foram observados por Hodgson et al. (1966) em lixiviados do solo, verificando que 60 a 70% do Zn solúvel estavam associados a complexos orgânicos solúveis. Compostos orgânicos simples como aminoácidos, ácidos fúlvicos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular são efetivos complexantes ou agentes quelatantes de Zn, levando a maior mobilidade deste elemento.



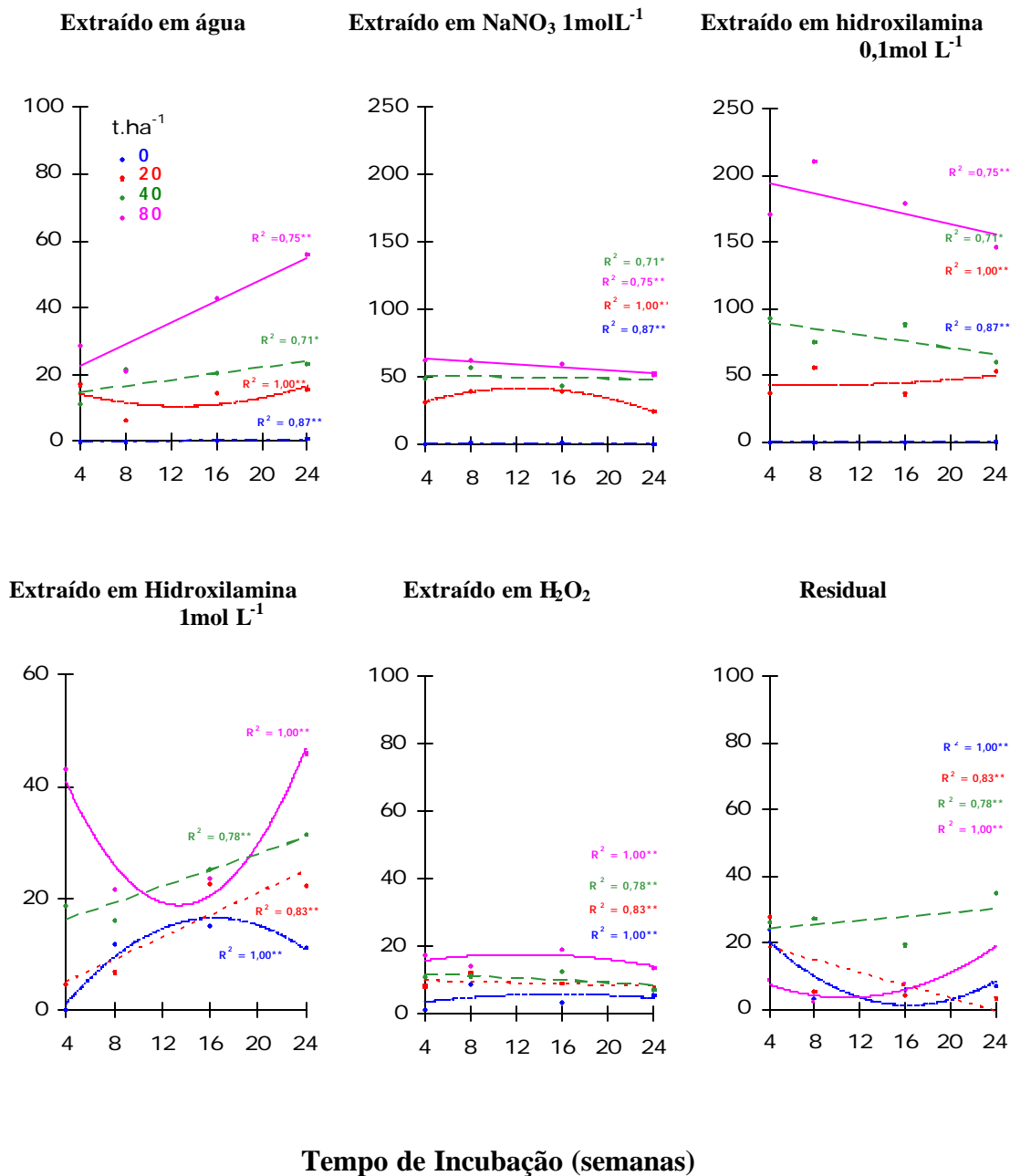


Figura 9. Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração sequencial de zinco (mg kg<sup>-1</sup>) nos solos LV. \*\*p≤0,01 e \*p≤0,05.

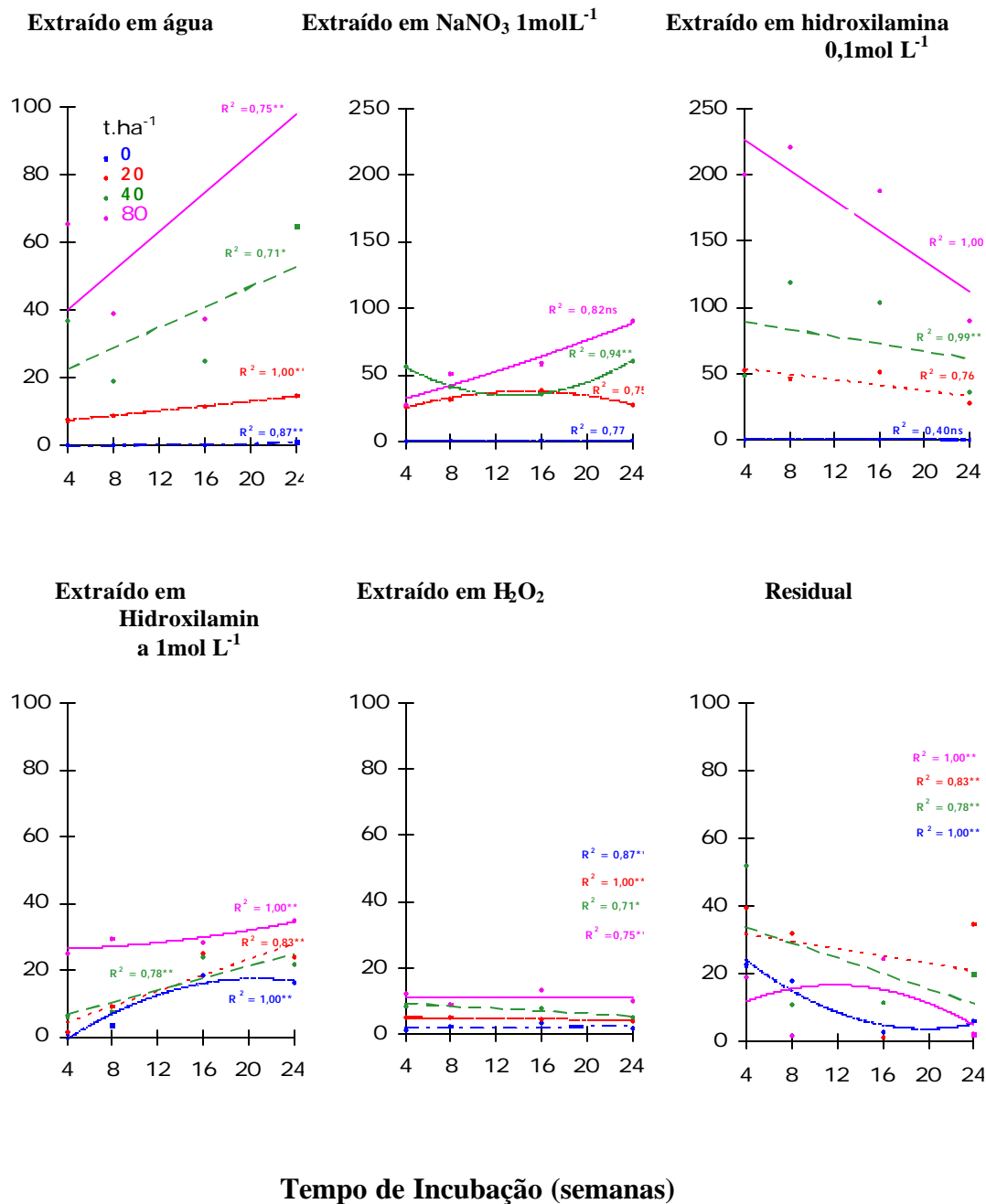


Figura 10. Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração sequencial de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos solos PV.  $**p \leq 0,01$  e  $*p \leq 0,05$ .

Na fração extraída com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , os teores de Zn, nos dois solos, foram elevados, representando em média 34 a 52% do total do Zn presente nos sistemas (Quadro 17). O alto teor de Zn associado a esta fração também foi encontrado para os outros elementos estudados (Cd e Pb) e tem sido atribuído à incorporação de compostos inorgânicos em decorrência da adição do lodo. Após a 12<sup>a</sup> semana de incubação, os teores de Zn ligados a essa fração decresceram, sendo esse decréscimo acompanhado pelo aumento das frações mais lábeis (solúvel em água e trocável) e as mais estáveis (extraível com hidroxilamina  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e residual). Esse decréscimo no teor de Zn, podem ter sido ocasionados pela dessorção com Pb, tendo em vista que o sistema se apresentava com teores elevados de Pb e que em estudos de seletividade para a adsorção de metais pesados o chumbo apresenta maior afinidade que o Zn pelos adsorventes (argilas e matéria orgânica) presentes nos solos (McBride, 1989; Kinniburgh et al., 1976). Uma outra hipótese é que o Zn por afinidade formaria mais facilmente complexos com ácidos orgânicos solúveis do que com os grupamentos funcionais na superfície dos sólidos inorgânicos, favorecendo, conseqüentemente, o deslocamento desse elemento para a solução e posterior complexação. Uma vez deslocado, parte do Zn permaneceu em solução provavelmente complexado com compostos orgânicos solúveis, parte ficou na forma trocável e parte passou para formas mais estáveis (fração extraível com hidroxilamina  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e residual). Na 160<sup>a</sup> semana de incubação (Quadro 16) a fração residual aumentou em quase todos os tratamentos estudados ocorrendo decréscimo nas demais frações, sendo o decréscimo mais pronunciado nas frações mais lábeis, demonstrando que com o tempo de incubação o sistema tendeu a alcançar a estabilidade.

Quadro 16. Distribuição das frações de zinco, nos solos LV e PV, tratados com as doses 0, 20, 40 e 80  $\text{t ha}^{-1}$  de lodo de esgoto, na 160<sup>a</sup> semana de incubação

	Doses de Lodo de Esgoto															
	0 $\text{t ha}^{-1}$				20 $\text{t ha}^{-1}$				40 $\text{t ha}^{-1}$				80 $\text{t ha}^{-1}$			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	$\text{mg kg}^{-1}$	%	$\text{mg kg}^{-1}$	%	$\text{mg kg}^{-1}$	%	$\text{mg kg}^{-1}$	%	$\text{mg kg}^{-1}$	%	$\text{mg kg}^{-1}$	%	$\text{mg kg}^{-1}$	%	$\text{mg kg}^{-1}$	%
Extraído com água	1,03	0,1	0,25	1	2,06	2	10,92	8	10,6	5	30,9	15	21,77	7	13,61	4
Extraído com $\text{NaNO}_3$ 0,1 $\text{mol L}^{-1}$	0,43	1,7	0,64	2,5	31,05	25	27,94	21	39,4	19	50,2	24	0,23	0,1	9,48	3
Extraído com hidroxilamina 0,1 $\text{mol L}^{-1}$	1,31	5	0,18	0,7	44,49	35	45,58	34	67,8	22	53,3	26	154,4	47	37,47	11
Extraído com hidroxilamina 1 $\text{mol L}^{-1}$	3,39	13	6,32	25	10,43	8	13,98	11	5,24	2	17,6	8	2,94	1	35,78	10
Extraído com $\text{H}_2\text{O}_2$ 30%	0,25	1	3,58	14	6,88	7	6,89	7	5,73	3	7,58	4	18,02	5	9,26	3
Residual	18,8	78	14,1	56	30,79	24	27,06	20	70,3	49	47,8	23	134,2	40	244,7	70
Total	25,25		25,06		125,69		132,38		208,19		207,38		331,50		350,25	

Quadro 17. Distribuição média das frações de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos solos LV e PV, tratados com diferentes doses de lodo de esgoto.

	Doses de Lodo de Esgoto															
	0 t ha <sup>-1</sup>				20 t ha <sup>-1</sup>				40 t ha <sup>-1</sup>				80 t ha <sup>-1</sup>			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%
Extraído com água	0,21	0,8	0,27	1,1	11,12	9	10,70	8	17,30	8	35,96	17	33,97	10	55,78	16
Extraído com NaNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	0,64	2,5	0,42	1,7	33,27	26	30,19	23	47,80	23	48,90	23	47,54	14	47,23	13
Extraído com hidroxilamina 0,1 mol L <sup>-1</sup>	0,31	1,2	0,16	0,6	44,97	36	44,67	34	72,29	35	71,98	34	171,97	52	147,40	42
Extraído com hidroxilamina 1 mol L <sup>-1</sup>	8,30	33	9,10	36	13,35	11	14,77	11	19,37	9	15,38	7	27,42	8	30,72	9
Extraído com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	3,83	15	2,40	10	8,70	7	5,07	4	9,53	4	7,53	4	16,50	5	10,68	3
Residual	11,96	47	12,71	51	14,28	11	26,98	20	41,90	20	27,61	13	34,10	10	58,44	17
Total	25,25		25,06		125,69		132,38		208,19		207,38		331,50		350,25	

A fração extraída com  $H_2O_2$ , ao contrário, do observado com os outros elementos estudados (Cd e Pb) se apresentou também relativamente elevada, variando em média, nos dois solos, de 3 a 7% do total de Zn nos sistemas (Quadro 16), mostrando a maior afinidade de Zn com esta fração (Kiekens, 1995), conforme discutido anteriormente.

#### **4.4.2 Extração simples de zinco**

Os teores de Zn extraídos com ácido acético (Figura 11a), nos dois solos, mostram que as quantidades extraídas foram proporcionais as doses de lodo aplicadas e com pequena variação ao longo das 24 semanas de incubação. Com 160 semanas de incubação (Quadro 18) os teores de Zn, tiveram um pequeno decréscimo quando comparado com os outros elementos estudados (Cd e Pb). Esses resultados denotam por um lado, que considerável parte do Zn, mesmo após um período relativamente longo de incubação permaneceu na fração solúvel em água e trocável. Como foi mencionado anteriormente na extração seqüencial, provavelmente parte desse zinco esteja interagindo com compostos orgânicos solúveis. A persistência desses complexos com 160 semanas confirma a elevada afinidade de Zn com substâncias solúveis nos sistemas estudados.



a porcentagem extraída com ácido acético, nos tratamentos com lodo, variou de 72% (dose 20 t ha<sup>-1</sup>) a 93% (dose 80 t ha<sup>-1</sup>) no solo LV, enquanto que no solo PV variou de 67% (dose 20 t ha<sup>-1</sup>) a 85% (dose 80 t ha<sup>-1</sup>). Como os resultados de ambos solos foram similares pode-se dizer que a capacidade do ácido acético em extrair Zn nesses sistemas é ao redor de 80%. Esse valor se apresenta bastante superior aos obtidos para o Cd (23%) e Pb (9,3%), indicando que o Zn esteve associado a frações mais lábeis nos sistemas estudados.



Quadro 18 Teores de zinco extraídos com ácido acético (HAc), EDTA e Mehlich-1 (M1), nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto, na 160<sup>a</sup> semana de incubação

	DOSES DE LODO DE ESGOTO															
	0 tha <sup>-1</sup>				20 tha <sup>-1</sup>				40tha <sup>-1</sup>				80 tha <sup>-1</sup>			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%
HAc	19,64	78	1,29	5	70,68	56	61,88	47	148,94	71	124,71	60	263,48	79	255,01	73
M1	2,72	11	3,09	12	52,25	41	79,06	60	166,71	80	166,10	80	358,00	108	344,93	98
EDTA	1,09	4	3,06	10	76,92	61	90,86	69	181,94	87	193,79	93	379,79	114	377,11	107
Total	25,25		25,06		125,69		132,38		208,19		207,38		331,65		350,25	

Quadro 19. Teores médios de zinco extraídos com ácido acético (HAc), EDTA e Mehlich-1 (M1), nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20,40 e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto.

	DOSES DE LODO DE ESGOTO															
	0 tha <sup>-1</sup>				20 tha <sup>-1</sup>				40tha <sup>-1</sup>				80 tha <sup>-1</sup>			
	LV		PV		LV		PV		LV		PV		LV		PV	
	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%	mgkg <sup>-1</sup>	%
HAc	8,99	35	4,46	18	90,11	72	88,53	67	169,34	81	167,39	81	307,47	93	298,49	85
M1	3,32	13	4,08	16	97,40	77	106,16	80	167,39	81	200,22	96	371,35	112	360,69	103
EDTA	1,72	7	2,34	9	90,58	72	97,37	73	167,77	80	185,06	89	327,71	99	296,47	85
Total	25,25		25,06		125,69		132,38		208,19		207,38		331,65		350,25	

A Figura 11b apresenta os teores de Zn extraídos com EDTA, nos solos LV e PV. Durante 24 semanas de incubação o comportamento da extração de Zn, para os ambos os solos foram similares. Somente na dose de  $80 \text{ t ha}^{-1}$  de lodo, observou-se consideráveis mudanças com o tempo de incubação. Com 160 semanas de incubação os teores de Zn extraídos com EDTA, foram menores do que os observados na fase inicial (24 semanas de incubação) (Figura 11b).

Quando se avalia os teores médios de Zn em todo o período experimental (

Quadro 19) verifica-se que o comportamento da extração de Zn com EDTA foi, em geral, muito similar ao obtido com ácido acético, quando se aplicou lodo. A porcentagem de Zn extraído com EDTA em relação ao total foi de 84%, com pequena variação entre os solos. Esses resultados foram superiores aos obtidos na extração seqüencial (Quadro 17), onde se observa que o somatório das porcentagens das frações solúvel em água, extraída com  $\text{NaNO}_3$  e com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em relação ao total foi em média 71%. O EDTA é um extrator considerado capaz de retirar além de metais pesados da fração trocável, também os ligados à fração óxido fracamente cristalizado (Miller & McFee, 1983).

A Figura 11c apresenta os teores de Zn extraídos com o extrator Mehlich-1, verifica-se que estes foram elevados e proporcionais as doses de lodo aplicadas em ambos solos. Com 160 semanas de incubação (Quadro 18), verifica-se decréscimo nos valores de Zn extraídos na fase inicial (24 semanas de incubação, Figura 11c).

Quando se analisa o

Quadro 19, constata-se que o extrator Mehlich-1 extraiu em média cerca de 84% do teor total de Zn presente nos solos, esse valor é muito próximo do obtido com ácido acético (80%) e EDTA (81%), demonstrando, como já mencionado anteriormente, que o Zn se encontra nos sistemas estudados com uma maior solubilidade quando comparado aos outros elementos avaliados.

Dos resultados obtidos com os diferentes extratores foi verificado que para os três elementos e para os dois solos em estudo, durante o período de incubação, 4 a 160 semanas, os três extratores simples (ácido acético, EDTA e Mehlich-1) tiveram comportamento similar na extração de Cd e Zn, dá uma idéia de que a maior parte destes metais encontravam-se na fração solúvel, trocável e/ou ligados a compostos minerais fracamente cristalinizados, pois em sistemas estáveis esperaria-se diferença nos extratores devido as diferentes capacidades de extração destes metais das diferentes frações do solo. No caso do Pb, que é um elemento que tem alta afinidade com compostos inorgânicos, os extratores avaliados apresentaram diferenças apreciáveis, onde o ácido acético teve baixa eficiência de extração comparado com os outros extratores.

#### **4.5 Alterações na dinâmica do Cd, Pb e Zn nos solos tratados com lodo de esgoto enriquecido provocadas pelo cultivo de arroz.**

Na Figura 12 são apresentados os resultados da distribuição percentual das diferentes frações de Cd, nos solos LV e PV, antes e depois do cultivo do arroz. Verifica-se que, em geral, nas doses 20 e 40 t ha<sup>-1</sup> nos dois solos ocorreram decréscimos com o cultivo, principalmente, nas frações extraídas com hidroxilamina 0,1 mol L<sup>-1</sup> ; 1 mol L<sup>-1</sup> e, trocável. As variações ( $\Delta$ ) dos

teores de Cd extraídos antes (A) e depois (D) do cultivo, nas diferentes frações, são mostradas no Quadro 20. Através desses resultados fica claro que a fração que sofreu o decréscimo mais expressivo, nessas doses, foi a extraível com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo portanto também biodisponível. Na dose de  $80 \text{ t ha}^{-1}$  nos dois solos, a maior parte do Cd, esteve associado a fração extraível com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , as frações que sofreram maior decréscimo com o cultivo do arroz, no entanto, foram a solúvel em água, trocável e residual (Quadro 20). As frações solúvel em água e trocável, embora relativamente menores que as demais, decresceram, praticamente, em todos os tratamentos e nos dois solos estudados.

As alterações nas diferentes frações de Pb, após o cultivo do arroz, nos solos LV e PV tratados com lodo de esgoto se encontram na Figura 13. Observa-se que na dose de  $20 \text{ t ha}^{-1}$ , nos dois solos, e na dose  $40 \text{ t ha}^{-1}$  no solo LV, ocorreu expressivo aumento nas frações extraíveis com hidroxilamina e decréscimo na fração residual. A fração mais biodisponível nessa dose foi a residual (Quadro 21). Na dose  $40 \text{ t ha}^{-1}$  no solo PV e  $80 \text{ t ha}^{-1}$  nos dois solos, ocorreu decréscimo nas frações extraíveis com hidroxilamina e aumento expressivo na fração residual, sendo as frações extraíveis com hidroxilamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1 \text{ mol L}^{-1}$  as que mais contribuíram para a absorção de Pb pelas plantas de arroz (Quadro 21). O aumento das frações extraíveis com hidroxilamina, nas doses menores, após o cultivo pode ser devido a alterações físico-químicas tais como mudanças de pH, reações de oxi-redução, decomposição da matéria orgânica etc..., o que levariam a solubilização de compostos mais estáveis presentes na fração residual. O constante umedecimento e secagem com o fornecimento de água para plantas e/ou pela atuação da própria planta, através da absorção de elementos químicos e alterações na rizosfera, poderiam ter contribuído para tal fenômeno.

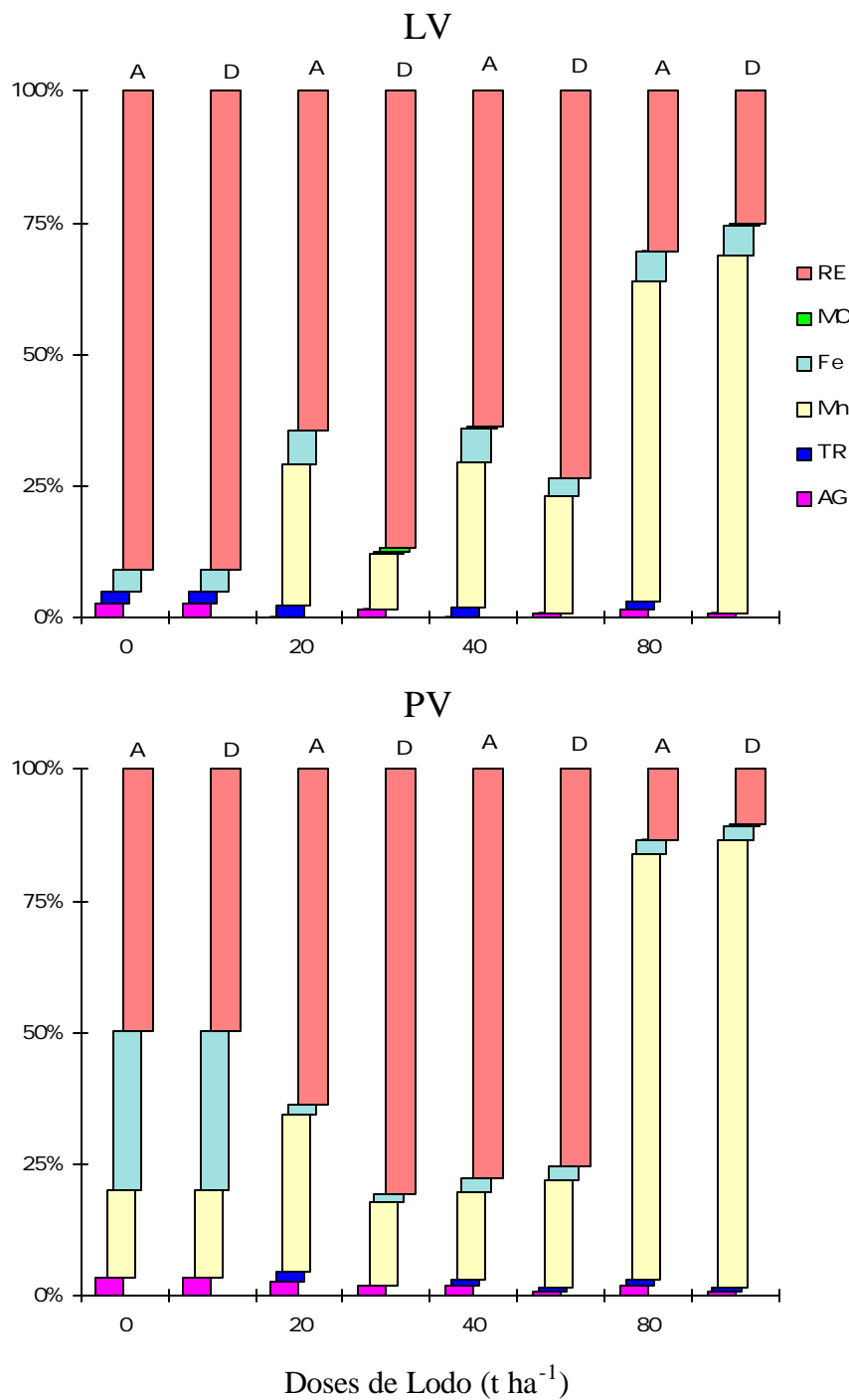


Figura 12. Distribuição percentual de Cd nas frações solúvel em água (AG), trocável (TR), ligado a Mn (Mn), ligado a Fe (Fe), ligado a matéria orgânica (MO) e residual (RE), nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto, antes (A) e depois (D) do cultivo do arroz (IAC-47) em casa de vegetação.

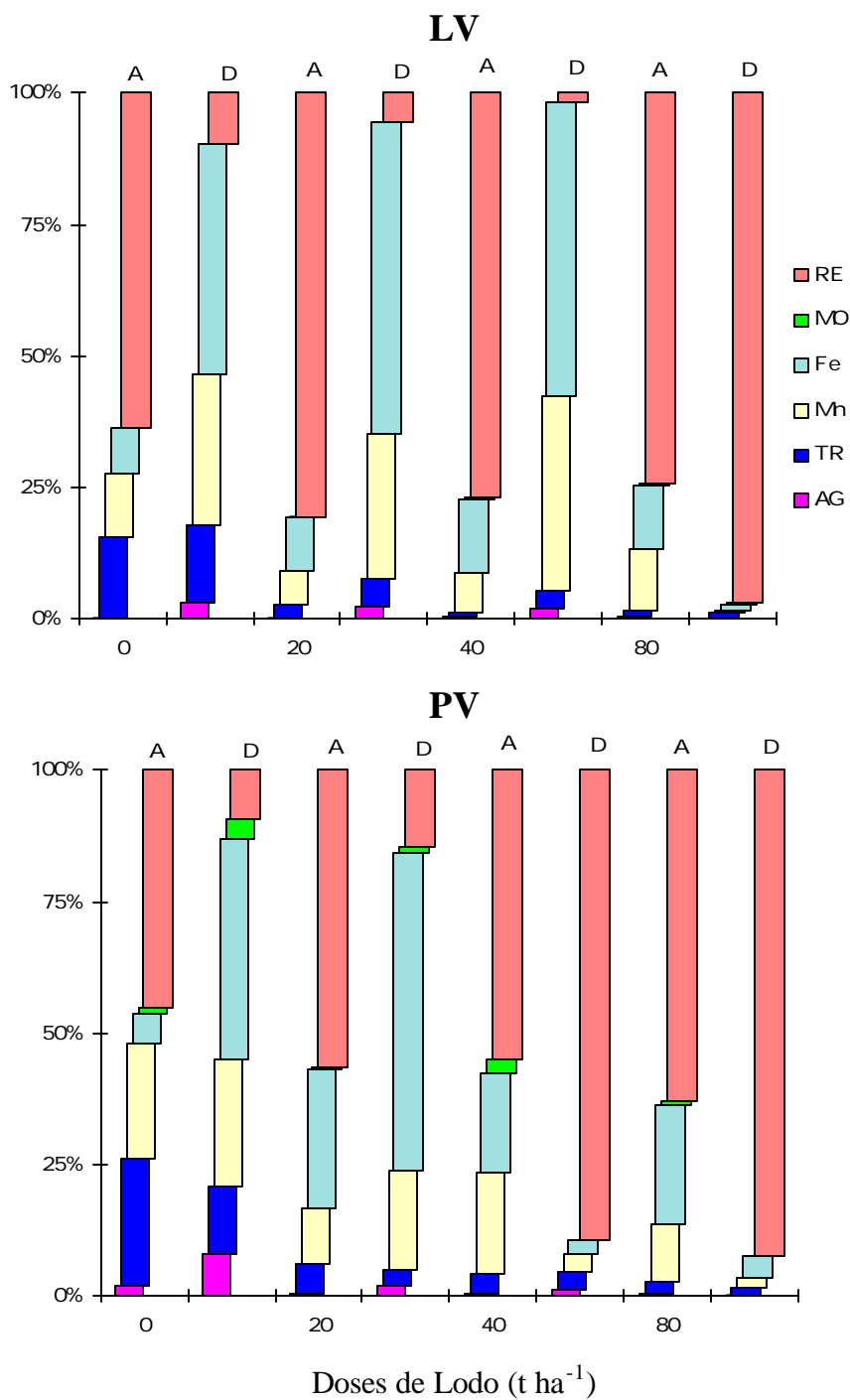


Figura 13. Distribuição percentual de Pb nas frações solúvel em água (AG), trocável (TR), ligado a Mn (Mn), ligado a Fe (Fe), ligado a matéria orgânica (MO) e residual (RE), nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto, antes (A) e depois (D) do cultivo do arroz (IAC-47) em casa de vegetação.

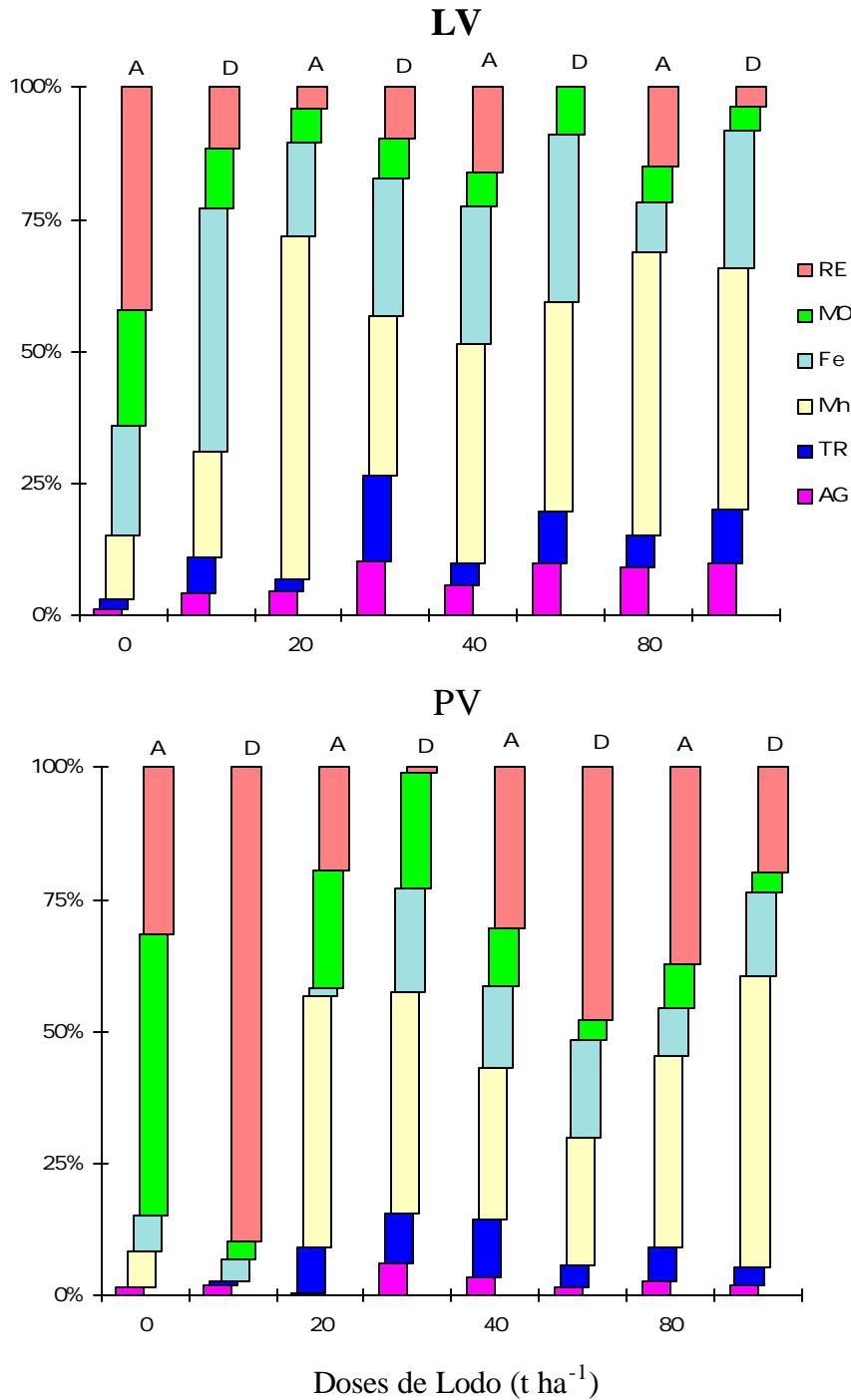


Figura 14. Distribuição percentual de Zn nas frações solúvel em água (AG), trocável (TR), ligado a Mn (Mn), ligado a Fe (Fe), ligado a matéria orgânica (MO) e residual (RE), nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto, antes (A) e depois (D) do cultivo do arroz (IAC-47) em casa de vegetação.

O expressivo aumento na fração residual, na dose de  $80\ t\ ha^{-1}$ , nos dois solos, provavelmente deve-se a adição de compostos inorgânicos com a



aplicação do lodo e a elevada afinidade do Pb com esses compostos, aliado a isto, neste tratamento, provavelmente, deu-se condições para que esse composto atingisse maior grau de cristalinidade que nos demais tratamentos estudados.

Analisando a distribuição das frações de Pb antes e depois do plantio (Quadro 21), verifica-se através do valor de  $\Delta$  que na dose de 20 t ha<sup>-1</sup> no solo LV e PV e na dose de 40 t ha<sup>-1</sup> no solo LV, expressivo decréscimo na fração residual. Na dose de 40 t ha<sup>-1</sup> no PV e na dose 80 t ha<sup>-1</sup> dos dois solos as frações que tiveram decréscimo mais acentuado foram as extraíveis com hidroxilamina. Estes resultados indicam que além do efeito das propriedades físico-químicas do solo que podem ter influenciado na disponibilidade dos metais para as plantas, a própria planta poderia ter influenciado diretamente na solubilidade deste metal, pois nos baixos níveis de lodo aplicado, ao que parece a planta teve capacidade de influenciar na solubilidade de Pb da fração residual, enquanto que nas doses mais elevadas de lodo, quando houve maior teor de Pb nas frações mais lábeis, o efeito da planta no Pb residual foi pequeno.

Na Figura 14 são apresentados a distribuição percentual dos teores de Zn nas diferentes frações, antes e depois do cultivo do arroz, nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto. Com o cultivo ocorreu, de modo geral, no solo LV, decréscimo na fração residual com aumento na fração solúvel em água, trocável, ligada a matéria orgânica e extraível com hidroxilamina 1 mol L<sup>-1</sup>. A fração extraída com hidroxilamina 0,1 mol L<sup>-1</sup> embora tenha sido maior em todos os tratamentos, sofreu um pequeno decréscimo com o cultivo. O solo PV apresentou comportamento diferente, na dose 20 t ha<sup>-1</sup>, ocorrendo

decréscimo na fração residual e elevação das demais frações. Na dose de 40 t ha<sup>-1</sup> a fração residual aumentou, ocorrendo decréscimo das outras frações. Na dose 80 t ha<sup>-1</sup>, semelhante ao solo LV, a frações solúvel em água, trocável, ligada a matéria orgânica e residual decresceram causando aumento nas frações ligadas a compostos de Fe e Mn. Diferentemente do observado para Cd e Pb, no caso do Zn, no tratamento sem planta, a fração percentual residual foi menor, o qual foi acentuado após o cultivo do arroz. Deve-se mencionar que tendo o Zn alta afinidade com substâncias orgânicas solúveis e óxidos de Fe e Mn fracamente cristalizados essas frações contribuíram na maioria dos tratamentos para a disponibilidade desse elemento para a planta (Quadro 22).

Quadro 20. Distribuição das frações de Cd, nos solos LV e PV, tratados com de lodo de esgoto, no experimento em casa de vegetação antes (A) e depois do plantio (D). (em mg kg<sup>-1</sup>)

FRAÇÕES	DOSES DE LODO																	
	20 t ha <sup>-1</sup>						40 t ha <sup>-1</sup>						80 t ha <sup>-1</sup>					
	LV			PV			LV			PV			LV			PV		
A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	
Extraído com água	0,0	0,2	0,2	0,4	0,3	-0,1	0,0	0,2	0,2	0,6	0,2	-0,4	1,0	0,5	-0,5	1,1	0,5	-0,6
Extraído com NaNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	0,3	0,0	-0,3	0,3	0,0	-0,3	0,5	0,1	-0,4	0,5	0,3	-0,2	1,2	0,1	-1,1	0,9	0,5	-0,4
Extraído com hidroxilamina 0,1 mol L <sup>-1</sup>	3,5	1,2	-2,3	4,7	2,4	-2,3	7,5	6,0	-1,5	5,8	6,3	0,5	43	47	4,0	52	53	1,0
Extraído com hidroxilamina 1 mol L <sup>-1</sup>	0,8	0,0	-0,8	0,3	0,2	-0,1	1,8	0,9	-0,9	0,9	0,8	-0,1	4,0	3,9	-0,1	1,7	0,8	-0,9
Extraído com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Residual	8,6	10	1,4	10	12	2	17	20	3	27	23	-4	21,4	17	-4,4	8,7	6,6	-2,1

Quadro 21. Distribuição das frações de Pb, nos solos LV e PV, tratados com de lodo de esgoto, no experimento em casa de vegetação antes (A) e depois do plantio (D). (em mg kg<sup>-1</sup>)

FRAÇÕES	DOSES DE LODO																	
	----- 20 t ha <sup>-1</sup> -----						----- 40 t ha <sup>-1</sup> -----						----- 80 t ha <sup>-1</sup> -----					
	LV			PV			LV			PV			LV			PV		
A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	
Extraído com água	0,2	2,5	2,3	0,5	2,3	1,8	0,5	3,4	2,9	0,8	2,4	1,6	0,9	0,0	-0,9	1,6	0,7	-0,9
Extraído com NaNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	2,8	5,1	2,3	6,3	3,1	-3,2	1,8	5,9	4,1	7,6	6,5	-1,1	3,6	3,7	0,1	7,8	4,9	-2,9
Extraído com hidroxilamina 0,1 mol L <sup>-1</sup>	7,9	28	20	12	21	9	14	67	53	39	7	-32	39	1,9	-37	37	7,1	-30
Extraído com hidroxilamina 1 mol L <sup>-1</sup>	12	61	49	31	66	35	26	100	74	39	4,8	-34	40	3,8	-36	76	14	-62
Extraído com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	0,1	0,0	-0,1	0,6	1,3	0,7	0,4	0,0	-0,4	5,5	0,0	-5,5	0,7	1,4	0,7	2,7	0,0	-2,7
Residual	94	5,5	-88	65	16	-49	140	2,9	-137	111	174	63	247	349	102	211	326	115

Quadro 22. Distribuição das frações de Zn, nos solos LV e PV, tratados com de lodo de esgoto, no experimento em casa de vegetação antes (A) e depois do plantio (D). (em mg kg<sup>-1</sup>)

FRAÇÕES	DOSES DE LODO																	
	----- 20 t ha <sup>-1</sup> -----						----- 40 t ha <sup>-1</sup> -----						----- 80 t ha <sup>-1</sup> -----					
	LV			PV			LV			PV			LV			PV		
A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	A	D	Δ	
Extraído com água	6	13	7	0	7	7	0	22	22	12	5	-7	30	32	2	13	9	-4
Extraído com NaNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	3	20	17	11	10	-1	11	22	11	9	13	4	22	34	12	34	15	-19
Extraído com hidroxilamina 0,1 mol L <sup>-1</sup>	85	38	-47	60	47	-13	60	88	28	90	74	-16	180	152	-28	190	246	56
Extraído com hidroxilamina 1 mol L <sup>-1</sup>	16	33	17	2	22	20	2	71	69	56	56	0	32	86	54	47	1	-46
Extraído com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	8	10	1	27	24	-3	27	20	-7	14	11	-3	23	15	-8	44	18	-26
Residual	9	12	3	28	1	-27	28	0	-28	39	145	106	40	12	-28	22	88	66

## **4.6 Avaliação dos efeitos da aplicação do lodo de esgoto enriquecido com Cd, Pb e Zn na cultura do arroz**

### **4.6.1 Descrição dos sintomas morfológicos e produção de matéria seca**

As alterações morfológicas observadas na planta de arroz, que provavelmente estejam relacionadas com os níveis elevados de Cd, Pb e Zn, presentes no lodo de esgoto foram: redução da taxa de crescimento e altura das plantas nas maiores doses; queima das bordas foliares no início do perfilhamento (22 a 34 dias após o plantio, DAP) e do emborrachamento (desenvolvimento da espiguetta  $\pm$  70 a 100 DAP), folhas com coloração amarronzadas no início da floração (nas doses de lodo de 40 e 80 t ha<sup>-1</sup>); espessamento e escurecimento das raízes. Sintomas similares foram descritos para a toxicidade de Al e Cd em arroz (Santos, 1991).

Os sintomas ontogênicos foram: atraso na floração e encurtamento do período de enchimento de grãos. Esses efeitos foram observados, principalmente, nas doses de 40 e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo e foram semelhantes para os dois solos. O período vegetativo mais longo, pode ter sido provocado principalmente pela maior quantidade de matéria orgânica e N incorporada nas maiores doses. Vários trabalhos demonstraram que doses elevadas de N aumentam o ciclo vegetativo do arroz reduzindo o ciclo reprodutivo (Fageria, 1984; Wada et al, 1986).

A Figura 15 apresenta a produção de matéria seca das folhas, grãos, raízes e total nos solos LV e PV tratados com doses crescentes de lodo de esgoto enriquecido com metais pesados. Observa-se que a partir da dose de 20 t ha<sup>-1</sup>, a produção de matéria seca em todos os órgãos avaliados

permaneceu estável. Constata-se com esses resultados que as quantidades de Cd, Pb e Zn contidas nas doses mais elevadas de lodo de esgoto, 40 e 80 t ha<sup>-1</sup>, com Cd=39,2 e 84,4; Pb=212,6 e 415,1 ;Zn=259,5 e 569,1 mg kg<sup>-1</sup> no solo LV, e Cd=35,0 e 79,4; Pb=225,4 e 442,1; Zn=238,1 e 506,9 mg kg<sup>-1</sup> no solo PV, respectivamente, não foram suficientes para provocar redução na produção de matéria seca.

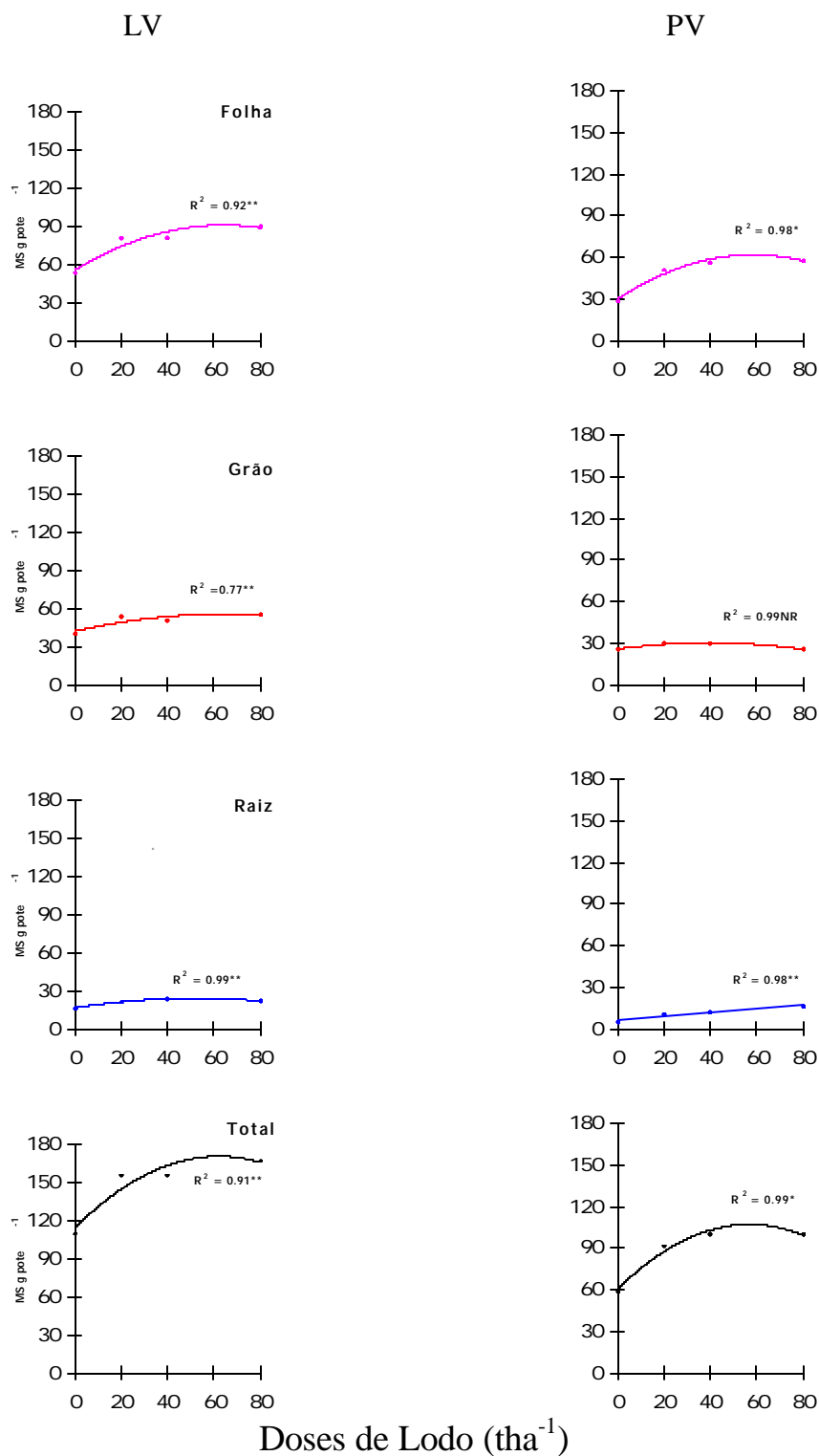


Figura 15. Produção de matéria seca das folhas, grãos, raízes e total das plantas de arroz (IAC-47) cultivado nos solos LV e PV



O comportamento semelhante observado para os solos LV e PV, tratados com doses crescentes de lodo de esgoto enriquecido, mostram com clareza que o parâmetro de produção de matéria seca pela planta inteira não foi alterado com o aumento da dose de lodo aplicada. Esses resultados permitem inferir que, provavelmente, nas doses mais elevadas de lodo, mecanismos de tolerância da planta a Cd, Pb e Zn foram estimulados. Essas evidências são melhor elucidadas quando verificamos que com o aumento da dose houve grande acumulação desses metais nas raízes, indicando ser este órgão muito tolerante, contribuindo para reduzir os teores dos metais nos outros órgãos da planta e a toxicidade.

Comparando a produção de matéria seca total nos dois solos, encontra-se que, de maneira geral, em todas as doses aplicadas ou mesmo na ausência de lodo ( $0 \text{ t ha}^{-1}$ ), esta se manteve superior no solo LV. Esta diferença provavelmente deve-se as diferenças nas características químicas, físicas, mineralógicas e de fertilidade entre estes solos que afetam o crescimento das plantas. O maior teor de argila e matéria orgânica presente no solo LV (Quadro 6), proporcionando a este solo maior poder tampão, provavelmente permitiu que Cd, Pb e Zn fossem adsorvidos especificamente, diminuindo a disponibilidade e os riscos de toxicidade dos mesmos para as plantas.

#### **4.6.2 Concentração e acúmulo de Cd pelas plantas de arroz**

As concentrações de Cd nas folhas, grãos e raízes do arroz, cultivado nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação são apresentados na Figura 16. No solo LV observa-se, de modo geral, que o teor de Cd nas folhas,

grãos e raízes aumentou significativamente até a dose de 40 t ha<sup>-1</sup> de lodo, tendendo a estabilização na dose mais elevada. Quando se compara os efeitos das doses de 20 t ha<sup>-1</sup> e 80 t ha<sup>-1</sup> verifica-se que ocorreu um sensível aumento de Cd nas folhas (11,5%), nos grãos (51%) e nas raízes (60,3%), com o aumento da dose de lodo.

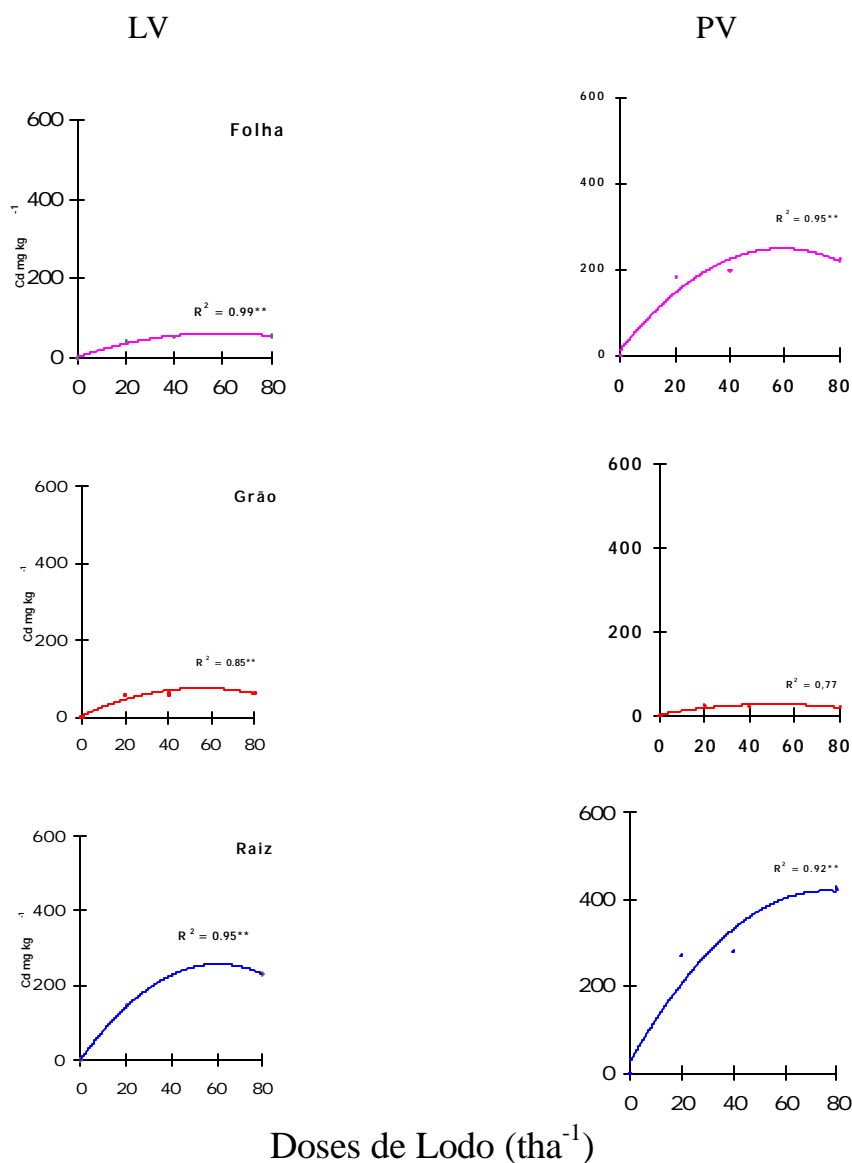


Figura 16. Teores de Cd nas folhas, grãos e raízes do arroz (IAC-47), cultivado nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação.

Esses resultados demonstram que o teor de Cd absorvido pelas plantas não foi proporcional as quantidades de Cd adicionados ao solo, indicando que com o aumento da dose de lodo houve maior imobilização do elemento no solo. Os teores elevados de Cd nas raízes das plantas, variando de 144,10 mg kg<sup>-1</sup> (20t ha<sup>-1</sup>) a 231,00 mg kg<sup>-1</sup> na dose máxima de lodo (80 t ha<sup>-1</sup>), comparado aos outros órgãos (Figura 16), indicam que as raízes atuaram como um importante filtro deste elemento para a parte aérea da planta.

No solo PV, os teores de Cd nas folhas e raízes foram maiores do que no solo LV, entretanto, nos grãos foi inferior. Comparando as doses de lodo de 20 t ha<sup>-1</sup> e 80 t ha<sup>-1</sup> verifica-se que com o incremento da dose de lodo, os teores de Cd aumentaram em 13,4% nas folhas e de 73,35% nas raízes, enquanto que nos grãos ocorreu decréscimo de 19,6 %. Esses resultados demonstram claramente que, nos dois solos, a raízes atuaram como um importante filtro deste elemento na planta, tal como é mencionado na literatura (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). O Cd foi transferido das raízes para a parte aérea, no entanto, a translocação para as sementes foi pequena. Vários mecanismos fisiológicos para controlar os estresses causados por Cd têm sido mencionados na literatura, entres esses, a translocação desse metal das folhas mais novas para as mais velhas (Wang & Evangelou, 1994), desta forma reduzindo a transferência para as sementes.

Deve-se indicar, que diferente do que menciona a literatura (Alloway, 1995), mesmo na dose mais baixa de lodo (20 t ha<sup>-1</sup>), os teores de Cd das plantas, superaram 50 mg kg<sup>-1</sup>, sem afetar sensivelmente o crescimento. Teores muito superiores ao considerado normal (0,1 a 2,4 mg kg<sup>-1</sup>), foram observadas podendo-se inferir que a toxicidade do elemento não depende

apenas dos teores do elemento nos tecidos das plantas, mas também do balanço de nutrientes. Vários autores (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Alloway, 1995) consideram que elementos como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  podem diminuir sensivelmente a atividade do Cd na planta.

Analisando o acúmulo de Cd nas diferentes partes da planta (Figura 17), verifica-se que no solo LV, a acumulação de Cd em todos os órgãos nos tratamentos que receberam lodo, variou ao redor de  $4 \text{ mg pote}^{-1}$ . Quando se compara o total de Cd acumulado na planta observa-se considerável aumento na dose de  $20 \text{ t ha}^{-1}$ , seguido por aumentos menos acentuados. No solo PV, o acúmulo de Cd foi muito maior nas folhas, seguido pelas raízes e em menor extensão nos grãos. Neste solo (PV), a quantidade total de Cd acumulada pela planta nas doses de  $20$  e  $80 \text{ t ha}^{-1}$  foi de  $12,0$  e  $20,0 \text{ mg pote}^{-1}$ , respectivamente, sendo  $2,70$  e  $6,98 \text{ mg}$  nas raízes, respectivamente, para as mesmas doses de lodo aplicadas.

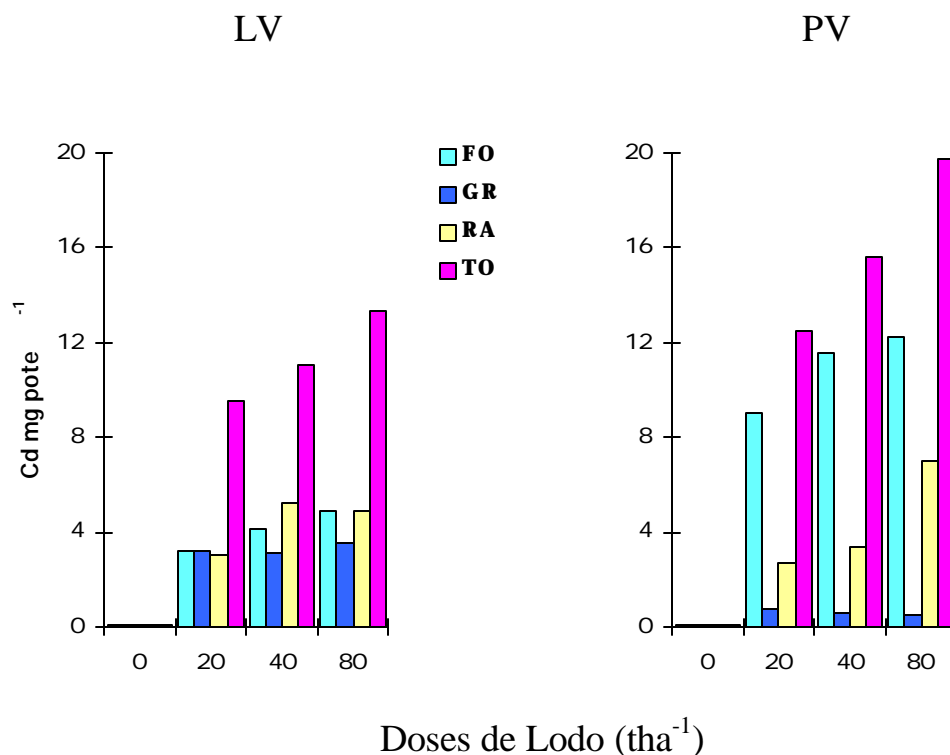


Figura 17. Cd acumulado nas folhas (FO), grãos (GR), raízes e total (TO) na planta de arroz (IAC-47), cultivada nos solos LV e PV, tratados com diferentes doses de lodo de esgoto, sob condições de casa de vegetação.

Comparando o acumulado de Cd pela planta, nos dois solos, verifica-se que no solo LV foi de 9,51 e 13,33 mg e no PV de 12,50 e 19,71 mg, nas doses de 20 e 80 t ha<sup>-1</sup>, respectivamente. Esse resultado mostra claramente que no solo PV ocorreu maior biodisponibilidade de Cd para o arroz.

#### 4.6.3 Concentração e acúmulo de Pb pelas plantas de arroz

A Figura 18 apresenta os teores de Pb nas folhas, grãos e raízes do arroz cultivado no solo LV e PV, sob condições de casa de vegetação. Observa-se, no solo LV, que os teores de Pb nas folhas e grãos decresceram com a aplicação do lodo. Os teores de Pb nas folhas variaram de 3,82 mg kg<sup>-1</sup> a 0,80 mg kg<sup>-1</sup>; nas doses 0 t ha<sup>-1</sup> e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo, respectivamente, e nos

grãos não foi observado aumento no teor de Pb com as doses de lodo aplicadas. Nas raízes o teor de Pb aumentou linearmente com a aplicação do lodo. Comparando os teores de Pb nas raízes, nas doses de 20 e 80 t ha<sup>-1</sup>, verifica-se uma diferença de 31,9 mg kg<sup>-1</sup>, um aumento, portanto, de 80%. No solo a quantidade de Pb foi de 134,4 e 442,1 mg kg<sup>-1</sup>, nas doses de 20 e 80 t ha<sup>-1</sup>, respectivamente, correspondendo a um aumento de 229%.

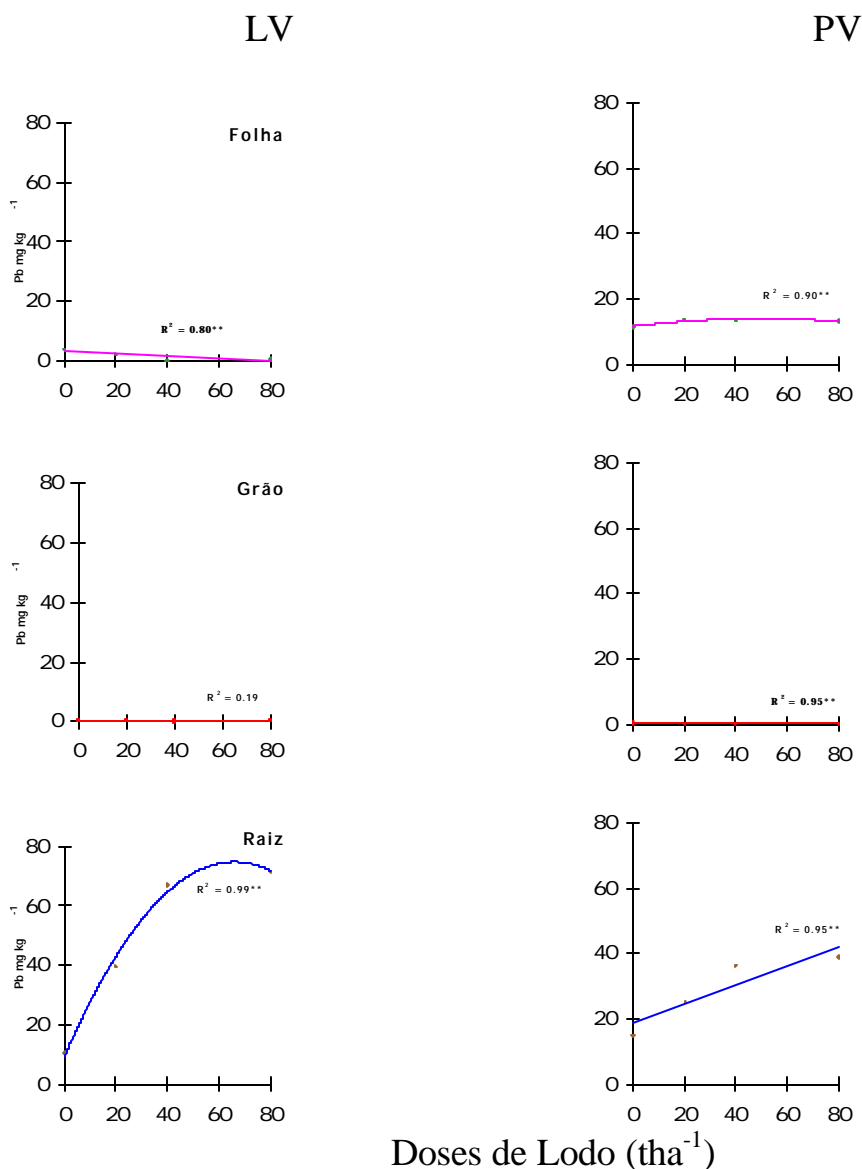


Figura 18. Teores de Pb nas folhas, grãos e raízes do arroz (IAC-47) cultivado nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação.

Os dados demonstram que grande parte do Pb adicionado com o lodo permaneceu no solo e, com exceção das raízes onde ocorreu resposta à aplicação de lodo, nos outros órgãos tal resposta não ocorreu.

Resultados semelhantes foram obtidos no solo PV (Figura 18), onde os teores de Pb nas folhas e grãos praticamente não responderam a aplicação de lodo, enquanto que nas raízes aumentaram significativamente de forma linear com o aumento da dose de lodo.

Quando se compara os teores de Pb presente nas raízes, nas doses de 20 e 80 t ha<sup>-1</sup>, verifica-se uma diferença de 13,8 mg kg<sup>-1</sup>, que corresponde a um aumento de 55%, enquanto que a quantidade de Pb adicionada neste solo (PV) nas doses de 20 e 80 t ha<sup>-1</sup> foram de 124,6 mg kg<sup>-1</sup> e 415,10 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, correspondendo a um aumento de 233%.

Os resultados confirmam que o Pb é um elemento de baixa translocação dentro da planta e que o aumento na dose do lodo favoreceu a imobilização do Pb nos solos. A menor translocação do Pb dentro da planta tem sido encontrada por outros autores (Chaney & Giordano, 1977). Também tem sido demonstrado que os solos têm grande capacidade para a imobilização de Pb (Kiekens, 1995). Esses resultados, demonstram também, como observado para o Cd, que as raízes acumulam chumbo impedindo que o mesmo se transloque para as partes superiores da planta, reduzindo a possibilidade de toxicidade na parte aérea das plantas.

É importante mencionar aqui que os teores médios de Pb da planta inteira encontrados neste experimento (dados não apresentados) estão dentro dos valores considerados normais, 0,2 a 20 mg kg<sup>-1</sup> (Alloway, 1995), mas no

caso das raízes os teores de Pb alcançaram até  $80 \text{ mg kg}^{-1}$ , demonstrando a elevada tolerância das raízes a este elemento.

Quando se analisa o acúmulo de Pb nas diferentes partes da planta (Figura 19) encontra-se que, no solo LV, este foi significativamente maior nas raízes, seguido pelas folhas sendo que nos grãos os valores foram quase nulos. Comparando o total de Pb entre os dois solos, fica evidente que este foi superior no solo LV, sendo este crescente com o aumento da dose de lodo aplicado.

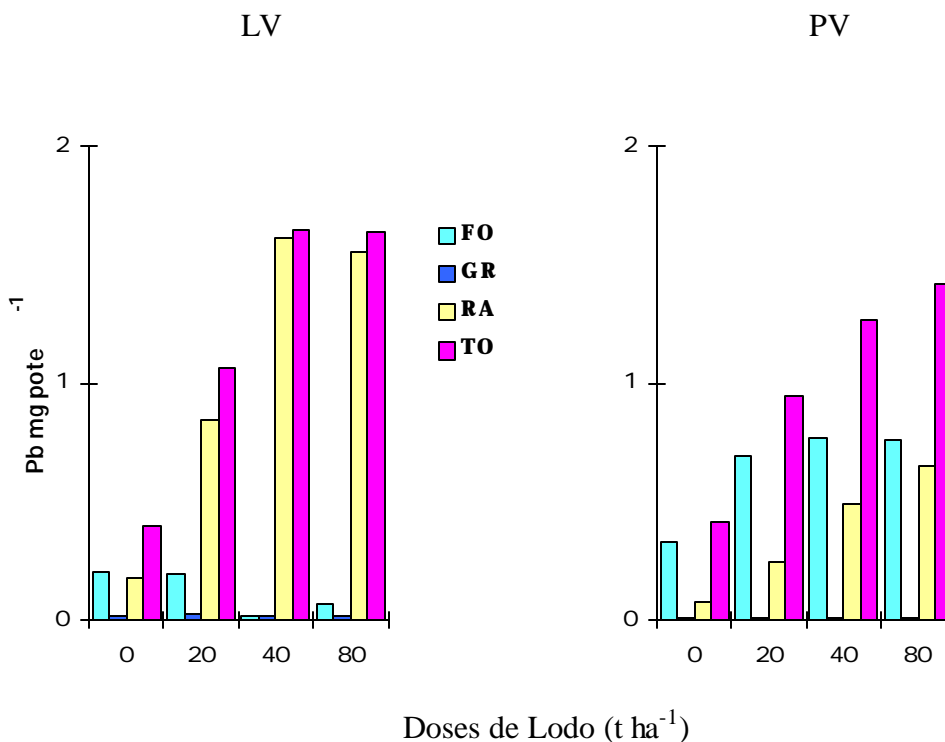


Figura 19. Pb acumulado nas folhas (FO), grãos (GR), raízes (RA) e total (TO) na planta de arroz (IAC-47), cultivado nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação.



#### 4.6.4 Concentração e acúmulo de Zn pelas plantas de arroz.

Os teores de Zn nas folhas, grãos e raízes de arroz, cultivado no solo LV e PV, sob condições de casa de vegetação são apresentados na Figura 20. Observa-se que, no solo LV, a concentração de Zn nas folhas aumentou significativamente até a dose de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo (700 mg kg<sup>-1</sup> de Zn), permanecendo estável nas doses mais elevadas de lodo.

Nos grãos, a concentração de Zn variou ao redor de 200 mg kg<sup>-1</sup>, independente da aplicação de lodo de esgoto. Nas raízes ocorreu aumento significativo linear até a dose de 40 t ha<sup>-1</sup>, tornando-se estável na dose mais elevada. A concentração de Zn foi maior nas folhas, seguido pelas raízes e em extensão menor nos grãos. Ao se comparar as concentrações de Zn nos tratamentos de 20 e 80 t ha<sup>-1</sup>, observa-se que nas folhas ocorreu um aumento de 15% e nas raízes de 40%, indicando que embora o Zn seja mais móvel dentro da planta que o Pb, a raiz continuou atuando como filtro deste elemento diminuindo a possibilidade de toxicidade da planta, caracterizando um eficiente mecanismo de tolerância dessa variedade de arroz. De acordo com alguns autores (Adriano, 1992; Wang & Evangelou, 1994), além do mecanismo de tolerância das plantas a altas concentrações de metais pesados restringindo o transporte de metais da raiz para a parte aérea, poderão ocorrer outros mecanismos como: acumulação de metais nos tricomas, exudação de substâncias contendo metais quelatados, ligação entre metal e o componente da parede celular, produção de compostos intracelulares com propriedades quelatantes, bombeamento ativo de Zn para os vacúolos podem estar ocorrendo simultaneamente, com o objetivo de diminuir os efeitos de estresse desse metal. A nível de citoplasma da célula poderia estar ocorrendo a

complexação do metal (Zn) com ácidos orgânicos (citrato) e inorgânicos ( $H_2S$ ), fitatos e fitoquelatinas. Todos esses compostos formados, possivelmente foram armazenados nos vacúolos na forma menos tóxica para a planta. (Adriano, 1992; Wang & Evangelou, 1994; Steffens, 1990).

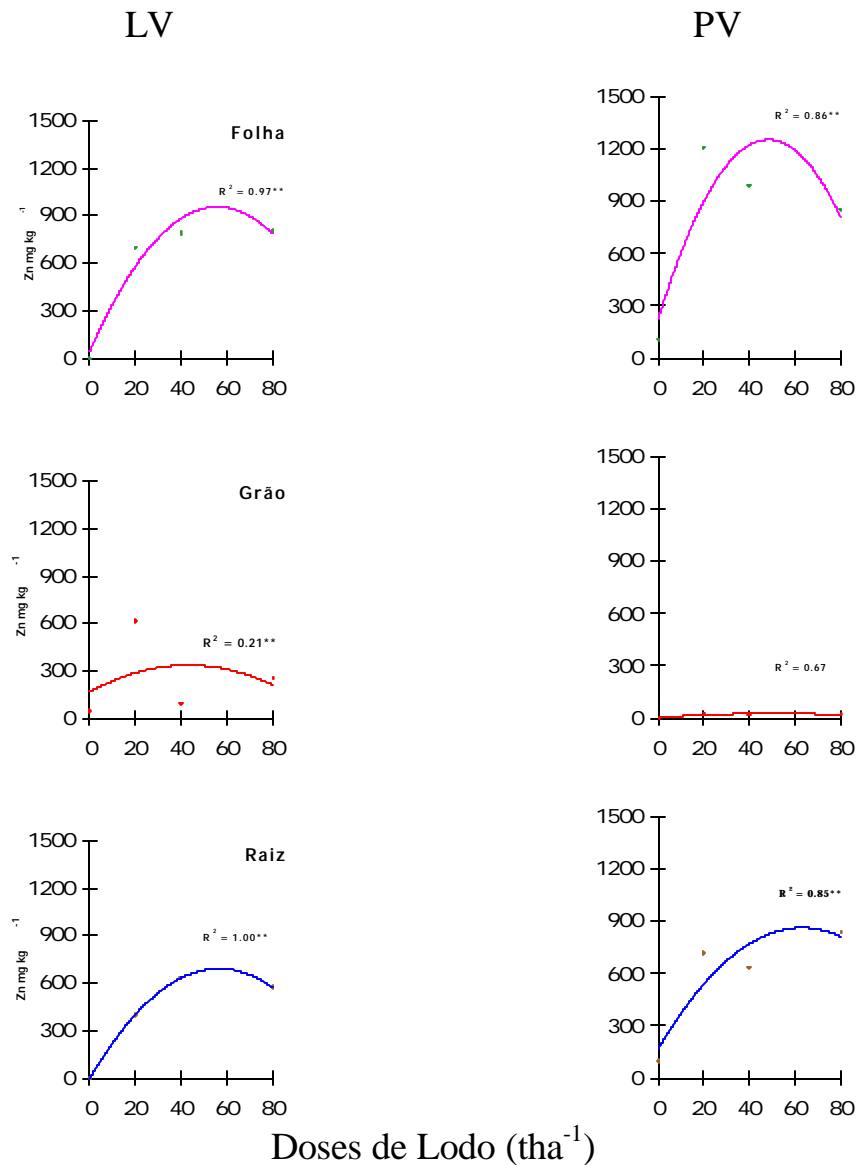


Figura 20. Teores de Zn nas folhas, grãos e raízes do arroz (IAC-47) cultivado nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação.

No solo LV, os teores de Zn nos tratamentos de 20 e 80 t ha<sup>-1</sup> foram de 154,6 e 506,9 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Uma diferença equivalente a cerca de 228%, o qual não foi acompanhado pela planta que apresentou teores de Zn de médios de 666 mg kg<sup>-1</sup> para as doses de 20 e 80 t ha<sup>-1</sup>, respectivamente, o que significa um decréscimo de 4,8% com o aumento da dose de lodo.

No arroz desenvolvido no solo PV (Figura 20), a concentração de Zn nas folhas aumentou linearmente até a dose de 20 t ha<sup>-1</sup> (1200 mg kg<sup>-1</sup>) e decresceu nas doses mais elevadas. Nos grãos os teores de Zn foram baixos (<25 mg kg<sup>-1</sup>) em todos os tratamentos. Nas raízes, no entanto, houve aumento considerável desse elemento até a dose de 20 t ha<sup>-1</sup> (700 mg kg<sup>-1</sup>), mantendo-se estável à partir desta dose de lodo. Quando se comparam as concentrações de Zn nos tratamentos de 20 e 80 t ha<sup>-1</sup> observa-se nas folhas um decréscimo no teor de Zn de ao redor de 29% e nas raízes um aumento de 16%. Nesse solo, os teores de Zn foram de 158,5 e 569,1 mg kg<sup>-1</sup> nas doses de 20 e 80 t ha<sup>-1</sup>, respectivamente, o que significa que o teor de Zn do solo quando aplicou-se 80 t ha<sup>-1</sup> aumentou em 259% em relação a dose mais baixa.

Analisando a acumulação de Zn nas diferentes partes da planta (Figura 21), encontra-se que com a aplicação de lodo de esgoto a quantidade de Zn acumulada pela planta aumentou significativamente nos dois solos, sendo o maior acúmulo nas folhas. Marques (1997) avaliando o parâmetro índice de colheita de Zn dessas plantas menciona que nas doses mais elevadas de lodo, ocorreu menor translocação de Zn para as sementes, acumulando-se principalmente nas folhas.

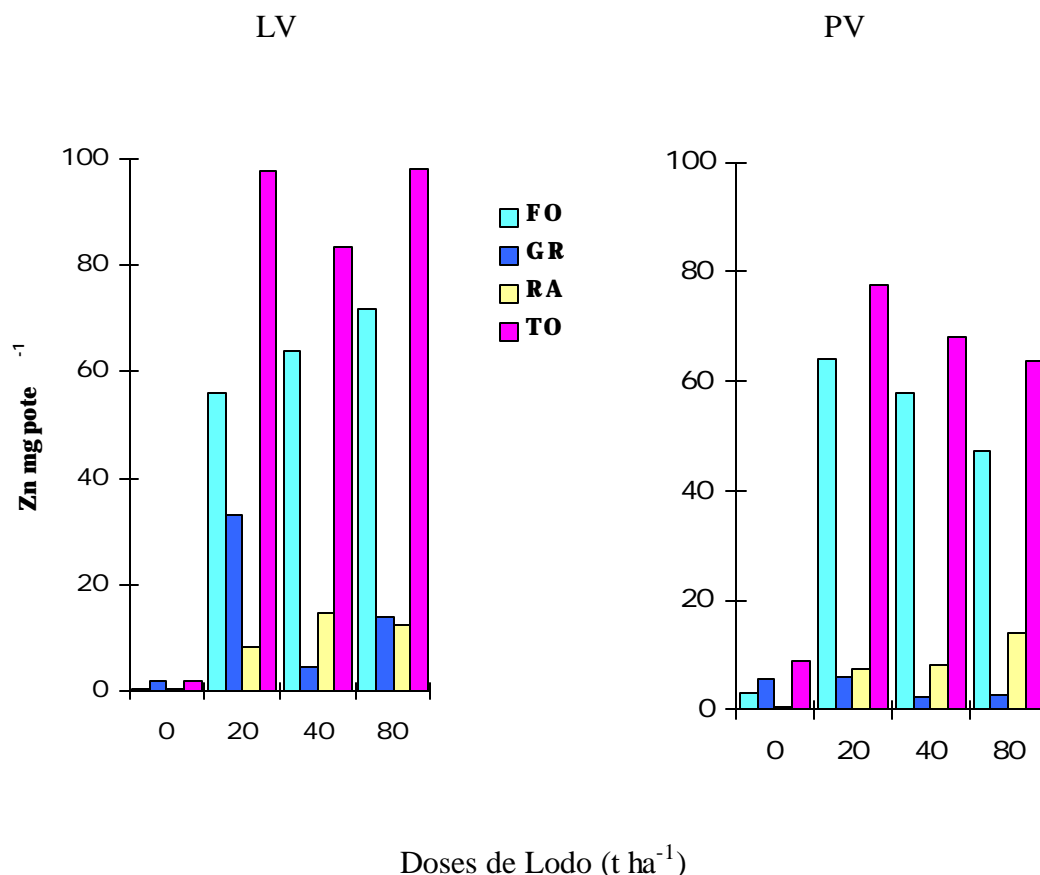


Figura 21. Zn acumulado nas folhas (FO), grãos (GR), raízes (RA) e total (TO) na planta de arroz (IAC-47) nos solos LV e PV, sob condições de casa de vegetação.

Analisando o Quadro 23 verifica-se que com o aumento da dose de lodo e conseqüentemente dos teores de metais extraídos com água+NaNO<sub>3</sub>, a transferência de Cd e Zn do solo para a planta foi reduzido consideravelmente, nos dois solos, indicando que a absorção de Cd pelas plantas não acompanhou o teor de Cd aplicado, isto confirma, em parte, a possibilidade de ação de mecanismos de tolerância dessa cultivar de arroz às concentrações elevadas de Cd e Zn. Os elevados percentuais de transferência de Cd, em todas as doses, e de Zn na dose 20 t ha<sup>-1</sup>, nos dois solos, mostram que nesses tratamentos as plantas absorveram esses metais de outras frações além da solúvel em água e trocável. A baixa transferência de Pb, provavelmente, deveu-se a maior

estabilidade dos complexos formados entre o Pb e os compostos orgânicos e inorgânicos presentes na fração solúvel em água e trocável quando comparado ao Zn e Cd (Kinniburgh et al., 1976; Elliott et al, 1986; Xian, 1987; McBride, 1989). Esses dados confirmam que dos elementos estudados, o Cd apresenta mais alta mobilidade e periculosidade. Esse comportamento do Cd tem sido amplamente divulgado pela literatura (Alloway & Jackson, 1991; Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Alloway, 1995).

Quadro 23. Transferência percentual de Cd, Pb e Zn das frações solúvel em água e extraída com NaNO<sub>3</sub> para as plantas nas doses de 20, 40 e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo enriquecido

Solo	Dose de lodo (t ha <sup>-1</sup> )	Cd			Pb			Zn		
		Substrato <sup>(1)</sup> -- mg pote <sup>-1</sup> --	planta <sup>(2)</sup>	Transferência <sup>(3)</sup> (%)	substrato -- mg pote <sup>-1</sup> -	planta	Transferência (%)	substrato ---- mg pote <sup>-1</sup> ----	planta	Transferência (%)
LV	20	1,61	9,51	592	14,72	1,07	7	45,00	97,61	217
	40	2,67	11,02	413	11,81	1,65	14	105,44	83,36	79
	80	11,00	13,33	121	23,03	1,64	7	254,30	98,23	39
PV	20	3,51	12,50	356	34,03	0,95	3	56,72	77,60	137
	40	5,53	15,58	282	42,00	1,27	3	167,63	68,07	41
	80	10,34	19,71	191	47,00	1,42	3	237,75	63,77	27

<sup>(1)</sup>=Quantidade do metal no solo (substrato), extraído com água+extraído com NaNO<sub>3</sub>.

<sup>(2)</sup>=Quantidade do metal na matéria seca total da planta

<sup>(3)</sup>% de transferência=(Quantidade do metal na matéria seca total/Quantidade do metal no substrato) x 100

#### **4.7 Diagnóstico da biodisponibilidade de metais pesados no solo.**

Nos estudos sobre disponibilidade de nutrientes e/ou elementos químicos em geral no solo para as plantas, considera-se que de cada elemento as plantas extraem quantidades proporcionais à disponibilidade de cada fonte do elemento em questão. Assim, a disponibilidade do elemento é fortemente dependente das formas químicas dos elementos, da quantidade e solubilidade destas formas químicas e das condições prevalecentes no meio (pH, potencial redox, umidade, planta, etc...). No caso deste estudo, sobre metais pesados aplicados no solo como componente de lodo de esgoto, um dos objetivos foi também determinar alguns parâmetros relacionados com a presença do elemento na planta que melhor represente a disponibilidade do elemento, assim como determinar o extrator químico que possibilite indicar o grau de disponibilidade do elemento no solo. Na avaliação da biodisponibilidade de metais pesados inúmeros métodos têm sido sugeridos, em nosso caso os métodos em avaliação são: ácido acético (AC), EDTA (ED) e Mehlich-1 (M1).

##### **4.7.1 Resposta da planta à disponibilidade de metais pesados no solo.**

As plantas, dependendo da idade, espécie ou mesmo cultivares dentro da mesma espécie, respondem de maneira diferente aos teores disponíveis de elementos no solo. Quando o elemento em questão é essencial e requerido em grandes quantidades pelas plantas, as respostas freqüentemente manifestam-se através da produção de biomassa vegetal ou rendimento de produto comercial. Mas independente da biomassa vegetal, a resposta das plantas à disponibilidade do elemento no solo manifesta-se através da concentração do elemento na planta ou pela quantidade total do

elemento absorvido, sendo estes últimos parâmetros geralmente os mais consistentes.

No Quadro 24 são apresentados os resultados das correlações entre os teores e acúmulo total na planta de cádmio, chumbo e zinco com três diferentes extratores químicos, indicadores da disponibilidade dos elementos, em dois solos (LV e PV). Observa-se que os dois parâmetros da planta (teor e acúmulo total do elemento) apresentaram, em geral, comportamentos similares com altos valores de correlação e alta probabilidade, sendo que o parâmetro referente a concentração do elemento na planta sempre foi superior ou igual ao acúmulo do elemento na planta. A concentração na planta, na maioria dos casos, é considerada como um parâmetro adequado e de fácil obtenção.

Nos estudos de diagnóstico da disponibilidade de elementos químicos do solo para as plantas, grande número de extratores químicos têm sido empregados. A maioria deles foi obtida empiricamente, validados pela experimentação e correlacionados com a resposta das plantas (teor do elemento, produção de biomassa vegetal, rendimento comercial, etc.). Neste estudo foram avaliados ácido acético, EDTA e Mehlich-1.

O extrator EDTA mostrou ser o mais eficiente para todos os elementos e nos dois solos em estudo. No caso dos outros extratores a eficiência que também foi alta para alguns elementos, foram afetados pelo tipo de solo. O EDTA é um extrator sintético que tem a capacidade de formar complexos estáveis, solúvel em água e bem definido com uma ampla gama de cátions polivalentes. O EDTA também tem capacidade de dissolver compostos sólidos, principalmente carbonatos e óxidos de ferro e alumínio, e possivelmente devido a esta característica tenha apresentado melhor comportamento, uma vez que na extração sequencial dos metais no



solo (Quadro 20, Quadro 21 e Quadro 23), a maior parte das frações mais solúveis dos metais em estudo estiveram associados com os óxidos de manganês e ferro. O ácido acético, embora seja considerado um extrator relativamente fraco, capaz de extrair frações mais lábeis como as solúvel em água e extraível com  $\text{NaNO}_3$  (Alloway, 1995), mostrou-se, mais eficiente na extração de Cd, Pb e Zn do que o extrator Mehlich-1. Esses resultados indicam que, provavelmente, em sistemas como os estudados, onde foram adicionados elevados teores de metais pesados, a avaliação da eficiência desses extratores tenha pouca aplicação.

No Quadro 26 são apresentados os valores das correlações simples entre os teores de Cd, Pb e Zn no solo extraído pelo método EDTA, e a concentração, produção de matéria seca, e acúmulo destes elementos nas folhas, grãos, raízes e total na planta, em dois solos (LV e PV), na cultura de arroz. Observa-se que diferente dos macronutrientes de alta mobilidade, onde os órgãos mais representativos são os da parte aérea, no caso dos metais pesados avaliados na cultura de arroz, o órgão mais representativo foi a raiz, seguido pela planta inteira, tanto para a concentração e acúmulo dos elementos em estudo na planta. O parâmetro de produção de matéria seca não foi consistente, sendo afetado pelo tipo de solo. Deve-se destacar que na maioria dos casos os grãos foram os menos representativos ou que apresentaram menor resposta a disponibilidade dos metais pesados no solo. A importância das raízes possivelmente esteja associado com a grande capacidade de tolerância que apresenta este órgão, atuando como um filtro dentro da planta, atenuando o acúmulo de metais pesados em órgãos mais sensíveis como as folhas ou mesmo grãos da planta de arroz.

Por outro lado, por meio de um teste de médias comparou-se os valores médios de Cd, Pb e Zn extraídos por ácido acético, Mehlich-1 e

EDTA, com os valores reais dos metais obtidos pela extração seqüencial. Como pode-se observar pelos resultados apresentados nos Quadro 27 e Quadro 27, não se encontrou nenhuma concordância entre as variáveis comparadas. Disto pode-se deduzir que os teores de metais extraídos pelos extratores simples pouco teriam a ver com algumas das frações dos metais obtidos na extração seqüencial no solo (Quadro 20, Quadro 21 e Quadro 22).

Quadro 24 Correlações simples (r) entre os teores de Cd, Pb e Zn extraídos dos solos LV e PV pelos métodos ácido acético (AC), EDTA (ED) e Mehlich-1 (M1) e concentração do elemento na planta (CP), acumulo total do elemento na planta (ACMTO). Probabilidade (p).

		LV				PV	
Cádmio		r	p			r	p
AC	CP	0,67	0,00	AC	CP	0,50	0,00
	ACMTO	0,70	0,00		ACMTO	0,48	0,00
ED	CP	0,63	0,00	ED	CP	0,68	0,00
		0,66	0,00		ACMTO	0,66	0,00
M1	CP	0,47	0,00	M1	CP	0,64	0,00
	ACMTO	0,49	0,00		ACMTO	0,61	0,00
Chumbo							
AC	CP	0,68	0,00	AC	CP	0,51	0,00
	ACMTO	0,44	0,01		ACMTO	0,48	0,00
ED	CP	0,70	0,00	ED	CP	0,51	0,00
	ACMTO	0,43	0,01		ACMTO	0,48	0,00
M1	CP	0,53	0,00	M1	CP	0,48	0,00
	ACMTO	0,34	0,03		ACMTO	0,46	0,00
Zinco							
AC	CP	0,38	0,02	AC	CP	0,30	0,05
	ACMTO	0,40	0,01		ACMTO	0,26	0,08
ED	CP	0,60	0,00	ED	CP	0,56	0,00
	ACMTO	0,64	0,00		ACMTO	0,51	0,00
M1	CP	0,42	0,01	M1	CP	0,33	0,03
	ACMTO	0,44	0,01		ACMTO	0,29	0,06

Quadro 25. Correlações simples (r) entre os teores extraídos do solo pelo método EDTA e a concentração de Cd, Pb e Zn nas folhas (FO); nos grãos (GR); nas raízes (RA); total na planta (TOP); matéria seca da folha (MSFO); matéria seca do grão (MSGR); matéria seca da raiz (MSRA); matéria seca total (MSTO); acúmulo total nas folhas (ACMFO); acúmulo total nos grãos (ACMGR); acúmulo total nas raízes (ACMRA); acúmulo total na planta (ACMTO). Probabilidade (p)

	LV																							
	FO		GR		RA		TOP		MSFO		MSGR		MSRA		MSTO		ACMFO		ACMGR		ACMRA		ACMTO	
	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p
<b>Cd</b>	0,51	0,00	0,60	0,00	0,63	0,00	0,63	0,00	0,65	0,00	0,50	0,00	0,38	0,02	0,60	0,00	0,58	0,00	0,62	0,00	0,63	0,00	0,66	0,00
<b>Pb</b>	-0,68	0,00	-0,18	0,16	0,81	0,00	0,70	0,00	0,75	0,00	0,54	0,00	0,41	0,01	0,68	0,00	-0,56	0,00	0,01	0,47	0,73	0,00	0,43	0,01
<b>Zn</b>	0,72	0,00	-0,01	0,47	0,72	0,00	0,60	0,00	0,74	0,00	0,55	0,00	0,38	0,02	0,67	0,00	0,78	0,00	0,01	0,49	0,68	0,00	0,64	0,00
	PV																							
	FO		GR		RA		TOP		MSFO		MSGR		MSRA		MSTO		ACMFO		ACMGR		ACMRA		ACMTO	
	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p
<b>Cd</b>	0,54	0,00	0,40	0,01	0,72	0,00	0,68	0,00	0,49	0,00	-0,07	0,35	0,63	0,00	0,43	0,01	0,53	0,00	0,30	0,05	0,76	0,00	0,66	0,00
<b>Pb</b>	0,41	0,01	-0,65	0,00	0,73	0,00	0,51	0,00	0,56	0,00	-0,04	0,41	0,74	0,00	0,50	0,00	0,54	0,00	-0,71	0,00	0,73	0,00	0,48	0,00
<b>Zn</b>	0,50	0,00	-0,26	0,07	0,73	0,00	0,56	0,00	0,53	0,00	-0,08	0,33	0,69	0,00	0,47	0,00	0,48	0,00	-0,30	0,05	0,74	0,00	0,51	0,00

Quadro 26 Teste t entre os teores extraídos do solo LV

	LV		
	AC	M1	ED
	----- p -----		
<b>Cádmio</b>			
AG	0,00	0,00	0,00
ATTR	0,00	0,00	0,00
ATMN	0,03	0,38	0,45
ATFE	0,01	0,41	0,26
ATMO	0,01	0,41	0,25
ATRE	0,00	0,00	0,00
TO	0,00	0,00	0,00
<b>Chumbo</b>			
AG	0,00	0,00	0,00
ATTR	0,00	0,00	0,00
ATMN	0,04	0,00	0,00
ATFE	0,00	0,12	0,00
ATMO	0,00	0,13	0,00
ATRE	0,00	0,00	0,00
TO	0,00	0,00	0,00
<b>Zinco</b>			
AG	0,00	0,00	0,00
ATTR	0,01	0,00	0,00
ATMN	0,01	0,25	0,00
ATFE	0,00	0,01	0,50
ATMO	0,00	0,00	0,04
ATRE	0,00	0,00	0,00
TO	0,00	0,00	0,00

Métodos ácido acético (AC), Mehlich-1 (M1), e EDTA (ED)

Frações extraíveis na extração sequencial acumulada (AG=extraível em água; ATTR=extraível até trocável (extraído em água+trocável); ATMN=extraível até compostos de manganês (extraído em água+trocável+ligado a compostos de Mn); ATFE=extraível até compostos de ferro (extraído em água+trocável+ligado a compostos de Mn e de Fe); ATMO=extraível até matéria orgânica (extraído em água+trocável+ligado a compostos de Mn+ligados a compostos de Fe+associado a matéria orgânica); ATRE=extraível até residual (extraído em água+trocável+ligado a compostos de Mn+ligado a compostos de Mn+associado a matéria orgânica - total); TO=total).

p=Probabilidade

Quadro 27. Teste t entre os teores extraídos do solo PV

	PV		
	AC	ME1	ED
	-----p-----		
Cádmio			
AG	0,00	0,00	0,00
ATTR	0,00	0,00	0,00
ATMN	0,00	0,49	0,14
ATFE	0,00	0,39	0,09
ATMO	0,00	0,39	0,09
ATRE	0,00	0,00	0,00
TO	0,00	0,00	0,00
Chumbo			
AG	0,00	0,00	0,00
ATTR	0,00	0,00	0,00
ATMN	0,08	0,00	0,00
ATFE	0,00	0,00	0,00
ATMO	0,00	0,01	0,00
ATRE	0,00	0,00	0,00
TO	0,00	0,00	0,00
Zinco			
AG	0,00	0,00	0,00
ATTR	0,00	0,00	0,00
ATMN	0,07	0,30	0,00
ATFE	0,00	0,03	0,19
ATMO	0,00	0,00	0,17
ATRE	0,00	0,00	0,00
TO	0,00	0,00	0,00

Métodos ácido acético (AC), Mehlich-1 (M1), e EDTA (ED)

Frações extraíveis na extração seqüencial acumulada (AG=extraível em água; ATTR=extraível até trocável (extraído em água+trocável); ATMN=extraível até compostos de manganês (extraído em água+trocável+ligado a compostos de Mn); ATFE=extraível até compostos de ferro (extraído em água+trocável+ligado a compostos de Mn e de Fe); ATMO=extraível até matéria orgânica (extraído em água+trocável+ligado a compostos de Mn+ligados a compostos de Fe+associado a matéria orgânica); ATRE=extraível até residual (extraído em água+trocável+ligado a compostos de Mn+ligado a compostos de Mn+associado a matéria orgânica - total); TO=total).

p=Probabilidade

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo permitiram obter as seguintes conclusões:

1. A adição de lodo de esgoto urbano nos solos LV e PV aumentou consideravelmente os teores de cálcio, fósforo e matéria orgânica e, em menor extensão, os teores de magnésio e potássio, com pouca alteração no pH dos solos.
2. Com a adição de lodo de esgoto aos solos, compostos orgânicos solúveis formaram complexos com os metais, principalmente com zinco e cádmio, determinando teores consideráveis dos metais na fração solúvel em água.

3. Os compostos inorgânicos de ferro e manganês, incorporados ao solo com o lodo de esgoto (entre 20 e 80 t ha<sup>-1</sup>), interferiram sensivelmente na adsorção dos metais pesados em estudo, sendo que a maior parte de cádmio (51 a 71% no solo LV; 35 a 75% no solo PV), zinco (de 47 a 60% no solo LV; 45 a 51% no solo PV) e chumbo (70 a 91% no solo LV; 84 a 90% no solo PV) estiveram associados à fração extraível com hidroxilamina.
4. Dos metais estudados, o chumbo sofreu maior interação com a fração mais estável dos compostos de ferro (hidroxilamina 1M). Para as doses de lodo entre 20 e 80 t ha<sup>-1</sup>, as porcentagens associadas a esta fração, em relação ao teor total, foram de 42 a 58% para o solo LV e de 39 a 45% para o solo PV.
5. Com o tempo de incubação, decresceram os teores de Cd, Pb e Zn associados a compostos de Fe e Mn e aumentou a fração residual, indicando que a solubilidade dos metais em estudo decresceu com o tempo de incubação.
6. A fração solúvel em água dos metais em estudo manteve-se mais elevada no solo PV em decorrência dos menores teores de argila e matéria orgânica deste solo (33% argila; 0,9% matéria orgânica), quando comparado ao solo LV (35% argila; 1,4% matéria orgânica).
7. Os extratores simples: ácido acético, EDTA e Mehlich-1, tiveram comportamentos similares na extração de Cd (28%) e Zn (82%) mas, no caso do Pb, o extrator mais eficiente foi o EDTA(73%), seguido pelo Mehlich-1 (55%), independente do tipo de solo e dose de lodo aplicada.



8. A aplicação de  $20 \text{ t ha}^{-1}$  lodo enriquecido com Cd, Zn e Pb, nos solos PV e LV, aumentou significativamente a biomassa vegetal de arroz, que se manteve estável nas doses de  $40$  e  $80 \text{ t ha}^{-1}$  de lodo e sem mostrar severos sinais de toxicidade.
9. Na planta, os metais pesados em estudo concentraram-se fundamentalmente nas raízes, órgão que comportou-se como um filtro natural, limitando a passagem destes elementos para a parte aérea.
10. A cultura de arroz mostrou-se tolerante a altos teores de Cd ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Zn ( $833 \text{ mg kg}^{-1}$ ) sem que o crescimento da planta tenha sido afetado.
11. As altas doses de Pb, aplicadas com o lodo de esgoto aos solos PV e LV, não afetaram sensivelmente os teores de Pb na parte aérea das plantas. Nas raízes os teores deste elemento alcançaram  $80 \text{ mg kg}^{-1}$ , demonstrando a elevada tolerância das deste órgão a este elemento.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A., ABREU, M.F., RAIJ, B. & SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. R. bras. Ci. Solo, v.19, p.463-468, 1995.
- ADRIANO, D.C. Biogeochemistry of Trace Metals. 497p, 1992.
- AGEMIAN, H. & CHAU, A.S.Y. Evaluation of extractions techniques for the determination of metals in aquatic sediments. Analyst, v.101, p.761-767, 1976.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. London: Blackie A & P, 1995. 368p.
- ALLOWAY, B.J. & JACKSON, A .P. The behaviour of heavy metals in sewage sludge amended soils. Sci. Total Environ. 100, 151 - 176. 1991.
- ALLOWAY, B.J.; TILLS, A .R. & MORGAN, H. The speciation and availability of cadmium and lead in polluted soils. In: Trace Substances in Environmental Health 18, 539-547. 1985.
- BAATH, E.H. Effects of heavy metals in soil microbial processes populations. water, Air and Soil Pollution, 47: 335 - 379. 1989.

- BACKER, A .J.M.; MCGRATH, S.P.; SIDOLI, C.M.D. & REEVES, R.D. The possibility of in situ heavy metal descontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. *Resources, Conservation and Recycling*, 11: 41 - 49. 1994.
- BAHAM, J.; BALL, N.B. & SPOSITO, G. Gel-filtration studies of trace metal-fulvic acid solution extrated from sewage sludges. *J. Environ. Qual.* 7, 181 - 188. 1978.
- BARBER, S. *Soil Nutrient Bioavailability - A Mechanistic Approach*. John Wiley, New York. 1984.
- BARKAY, T.; SHEARER, D.F.& OLSON, B.H. Terrestrial higher plants with hyperaccumulate metallic elements - A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1: 81-126. 1986.
- BERROW, M.L. & STEIN, W.M. Extraction of metals from soils and sewage sludges by refluxing with aqua regia. *Analyst*, v.108, p.277-285, 1983.
- BETIOL, W.J. & CARVALHO, P.C.T. Lodo de esgoto como fertilizante para a cultura do milho (*Zea mays* L.) híbrido HMDO 7974 Fertilizantes; 4: 9-11. 1992.
- BIDDAPPA, C. C.; CHINO, M. & KUMAZANA, K. Migration of heavy metals in two Japanese soils. *Plant and Soil*, 66: 299-316. 1982
- BIDWELL, A .M. & DOWDY, R.H. Cadmium and zinc availability to corn following termination of sewage sludge applications. *J. Environ. Qual.*, 16; 438 - 442. 1987.
- BROWN, P.H.; DUNEMANN, L.; SCHULZ, R. & MARSCHNER, H. Influence of redox potential and plant species on the uptake of nickel and cadmium from soils. *Z. Pflanzenernahr. Bodenkd.*, 151: 85-91. *Soils and Fertilisers OS 052-08019*. 1989.
- BURRIDGE, J.C. & BERROW, M.L. Long-term effects of metal-contaminated sewage sludges on soils and crops. *Environmental Contamination (UNEP)*. CEP Consultants, Edinburgh, pp.215-224. 1984.
- CALVET, R.& BOURGEOUS. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. *J. Environ. Anal. Chem.* vol 19, 31-45, 1990.

- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. ; SOBRINHO, N. M. B. A. ; MAZUR N. & MORAES, A. A. Análise da matéria orgânica presente em resíduos orgânicos sólidos de origem urbana. XXVI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. 1997
- CANNON, H.L. & BOWLES, J.M. Contamination of vegetation by tetraethyl lead. *Science*, 137, 765-766. 1962.
- CHAMEL, A . Survey of different approaches to determine the behaviour of chemical directly applied to aerial parts of plants. In: A . Alexander (Ed.), *Foliar Fertilization*. Martinus Nijhof, Dordrecht, pp. 66-86. 1986.
- CHANEY, R. & GIORDANO, P.M., in *Soils for the Management of Organic Wastes and Waste Waters*, eds. Elliot, L.F. and Stevenson, F.J. *Soil Sci. Soc. Am., Am. Soc. Agron. & Crop Sci. Soc. Am., Madison*, 235-279. 1977.
- CHANEY, R.L. & RYAN, J.A . Heavy metals and toxic organic pollutants in MSW-composts: Research results on phytoavailability. Keener (ed.) *Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspect*. Renaissance Publ., Worthington, Ohio. 1993.
- CHANG, A .C. & DIAZ, J.L. Foreword Symposium ID20: Rational use of sewage sludge and other waste material in agriculture - 15<sup>th</sup> World Congress of Soil Science, 3<sup>a</sup>: 427-429. 1994.
- CHANG, A .C.; PAGE, A .L. & BINGHAM, F.T. Heavy metal adsorption by winter wheat following termination of cropland sludge applications. *J. Environ. Qual.*, 11: 705-708. 1982.
- CHAO, T.T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.36, p.764-768,1972.
- CHAO, T.T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soil and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.47, p.225-232, 1983.
- CHRISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air & Soil Pollution* 21, 105-114. 1984.

- CHRISTENSEN, T.H. & TJELL, J.C. Leaching from land disposed municipal compost: 4. heavy metals. *Waste Mgmt. Res.*, v.2, p.347-357, 1984.
- CHUMBLEY, C.G. & UNWIN, R.J. Cadmium and lead content of vegetable crops grown on land with a history of sewage sludge application. *Environ. Pollut. (Ser. B)*, 4: 213-237. 1982.
- CLINE, G.R. & O'CONNOR, G.A. Cadmium sorption and mobility in sludge-amended soil. *Soil Sci.*, 138: 248-254. 1984.
- COREY, R.B.; KING, L.D.; LUE-HING, C.; FANNING, D.S.; STEWART, J.J. & WALKER, J.M. Effects of sludge properties on accumulation of trace elements by crops. In: *Land application of sludge: food chain implications*. CHELSEA, LEWIS PUBL., p.25-52. 1987.
- COTTENIE, A.; KIEKENS, L. & VAN LANDSCHOOT, G. Problems of the mobility and prectability of heavy metal uptake by plants. In *Processing and Use of Sewage Sludge* (P. L'Hermite and H. Ott Eds.), pp. 124-131. Reidel, Dordrecht. 1983.
- COTTENIE, A., CAMERLYNCK, R., VERLOO, M. & DHAESE, A. Fractionation and determination of trace elements in plants, soils and sediments. *Pure Appl. Chem.*, v. 52, p.45-53, 1979.
- COWAN, C.E.; ZACHARA, J.M. & RESCH, C.T. Cadmium adsorption on iron oxides in the presence or alkaline-earth elements. *Environ. Sci. Technol.* 25 (3). 437-446. 1991.
- DARMODY, R.G.; FOSS, J.E.; MCINTOSH, M. & WOLF, D.C. Municipal sludge compost-amended soils: some spatiotemporal treatment effects. *J. Environ. Qual.*, 12: 231-236. 1983.
- DAVIES, B.E. Lead In: Alloway, B.J. (ed.) *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley. p.206-220. 1995.
- DAVIS, R.D. Cadmium in sludges used as a fertilizer. *Experientia*, 40: 117-126. 1984.
- DAVIS, R.D. & CARLTON-SMITH, C.H. *Crops as Indicators of the Significance of Contamination of Soil by Heavy Metals*, WRC, Stevenage TR140. 1980.
- DAVIS, R.D.; CARLTON-SMITH, C.H.; STARCK, J.H. & CAMPBELL, J.A. Distribution of metals in grassland soils following surface applications of sewage sludge. *Environ. Pollut.*, 49: 99-115. 1988.

- DE VRIES, M.P.C. & TILLER, K.F.G., *Environ. Pollut.* 18: 231-240. 1978.
- DOWDY, R.H, LATTERELL, J.J., HINESLY, T.D. & GROSSMAN, R.B. Trace metal movement in and aeric ochraqualf following 14 years of annual sludge applications. *J. Environ. Qual.*, v.20, p.119-123, 1991.
- DOWDY, R.H. & VOLK, V.V. Movement of heavy metals in soil. pp 229-240 In: NELSON, D.W. (Ed.) *Chemical mobility and reactivity in soils systems*. Madison: Soil Science Society of America, 1983. p.229-240.
- ELLIOTT, H.A., LIBERATI, M.R. & HUANG, C.P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.*, Vol. 15 (3), 214-219, 1986.
- EMBRAPA/SNPS. *Manual de métodos de análise de solos*. Rio de Janeiro: EMBRAPA/SNPS,1997. 212p.
- EMMERICH, W.E., LUND, L.J., PAGE, A.L. & CHANG, A.C. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludges-treated soils. *J. Environ. Qual.*, v.11, p.178-181, 1982.
- EVANS, L.J.; LUMSDON, D.G. & BOLTON, K.A . The influence of pH and chloride on the retention of zinc, lead, cadmium and mercury by soil, in *Proc. Technology Transfer Conf. The Multi-Media Approach: Integrated Environmental Protection Vol 1*, Environment, Canada, Toronto, 123-130. 1991.
- FAGERIA, N. .K. *Adubação e Nutrição Mineral da Cultura de Arroz*. Ed. Campus. Rio de Janeiro, 341 p, 1984.
- FARRAH, H. & PICKERING, W.F. Extration of heavy metal ions sorbed on clays. *Water, Air & Soil Pollution* 9, 491-498. 1978.
- FISKELL, J.G.A . & MARTIN, F.G. Ryeeld and composition in response to amendment of two acidic sandy Haplaquods with two sources of sewage sludge and with lime. *Soil Crop Sci. Soc. Fla., Proc.*, 44: 28-35. 1985.
- FIZMAN, W.C.; PFEIFFER, W.C. & DRUDE D.L. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in botton sediments from Sepetiba Bay, R.J. *Science and Technology Letters*, 12: 567-575. 1984.
- FLETCHER, P. & BECKETT, P.H.T. The chemistry of heavy metals in digested sewage sludge. 2. heavy metal complexation with soluble organic matter. *Water Res.*, v.21, p.1163-1172, 1987.

- FOLLETT, E.A.C., MCHARDY, W.J., MITCHELL, B.D. & SMITH, B.F.L. Chemical dissolution techniques in the study of clay. Pt. I and II. *Clay Miner.*, v.6, p.23-34, 1965.
- FÖRSTNER, U.K., CALMANO, K., CONRAD, H., JAKSCH, H., SCHIMKUS, C. & SCHOER, J. Chemical speciation of heavy metals in solid waste (sewage sludge, mining waste, dredged materials, polluted sediments by sequential extraction. In: PROCEEDING OF INTERNATIONAL CONFERENCE HEAVY METALS ENVIRONMENT, 5, 1981, Amsterdam, WHO, 1981, Amsterdam, p.97-106.
- GADD, G.M. Metals and micro-organisms: A problem of definition. *FEMS Microbiology Letters*, 100: 197-204. 1993.
- GARCIA-MIRAGAYA, J. & PAGE, A.L. Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. *Water, Air & Soil Pollution* 9, 289-299. 1978.
- GENEVINI, P.L.; GARBARINO, A. & ZACCHEO, P. Changes induced by sewage sludge treatment on some soil chemical characteristics and on heavy metals distribution in the soil profile. *Riv. Agron.*, 20: 58-62. *Soils and Fertilisers OS 050 - 01671*. 1986.
- GIBBS, R.J. Transport phase of transition metals in Amazon and Yukon rivers. *Geol. Soc. Am. Bull.*, v.88, p.829- 843, 1977.
- GIBBS, R.J. Mechanisms of trace metals transport in rivers. *Science*, v.180, p.698-704, 1973.
- GIBSON, M.J. & FARMER, J.G. Multi-step chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environ. Poll.*, 11: 117-135. 1986.
- GRAY, T.R.G. & WILLIAMS, S.T. *Soil Microorganisms*. Longmans, 240p. 1971.
- GREGSON, S.K. & ALLOWAY, B.J. Gel permeation chromatography studies on the speciation of lead in solutions of heavily polluted soils. *J. Soil Sci.*, 35, 55-61. 1984.
- GUPTA, S. & ATEN, C. Comparison and evaluation of extractions media and theirs suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentration in contaminated soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, V.51, p.25-46. 1993.

- GUPTA, S.K. & CHEN. Partitioning of trace elements in selective fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.*, v.10, p.129-158, 1975.
- HANI, H. & GUPTA, S. Total and biorelevant heavy metal contents and their usefulness in establishing limiting values in soils. In: R. D. Davis, G. Hucker and P. L'Hermite (Eds), *Environmental Effects of Organic and Inorganic Contaminants in Sewage Sludge*. Reidel, Dordrecht, p. 121-129, 1983.
- HANI, H. & GUPTA, S. Chemical methods for the biological characterisation of metal in sludge and soil. In: P. L'Hermite (Ed),. *Processing and Use of Sewage Sludge and Agricultural Waste*. Reidel, Dordrecht, p. 157-167, 1985.
- HANSEN, L.G. & CHANEY, R.L. Environmental and food chain effects of the agricultural use of sewage sludges. *Ver. Environ. Toxicol.*, 1: 103-172. 1984.
- HAQ, A.U., BATES, T.E. & SOON Y.K. Comparison of extractants for plant-available zinc, cadmium, nickel and copper in contaminated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, v.44, p.772-777, 1980.
- HARRIS, A .R. & URIE, D.H. Heavy metal storage in soils of an aspen forest fertilized with municipal sludge. In: D.W. Cole, C.L. Henry and W.L. Nutter (Eds), *The Forest Alternative for Treatment and Utilization of Municipal and Industrial Wastes*. University of Washington, Seattle, W A, pp. 168-176. 1986.
- HARRISON, R.M., LAXE, D.P.H. & WILSON, S.J. Chemical association of lead, cadmium, cooper and zinc in street dust and roadsoils. *Environ. Sci.* v.15, p.1378-1383, 1981.
- HARTER, R.D. Adsorption of copper and lead by Ap and B<sub>2</sub> horizons of several Northeastern United States soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 679-683, 1979.
- HEMKES, O .J. & KEMP, A . Cadmium, lead and cooper in soil and pasture herbage after five years of application of sewage sludge. *Bedrijfsontwikkeling*, 14: 41-44. *Herbage Abstr.* OG 056-01034. 1983.
- HICKEY, M.G.& KITTRICK, J.A. Chemical partitioning of Cd, Cu, Ni and Zn in soil and sediments containing high levels of heavy metals. *J. Environ. Qual.*, v.13, p.368-377, 1984.



- HIMES, F. & BARBER, S. Chelating ability of soil matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.21, p.368-373, 1957.
- HODGSON, J.F. Chemistry of the micronutrient elements in soil. *Adv. Agron.* v.15, p.119-159, 1963.
- HODGSON, J.F.; LINDSAY, W.L. & TRIERWEILER, J.F. Micronutrient cation complexing in soil solution: II. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 30, 723-726. 1966.
- HOMANN, P.S. & ZASOKI, R.J. Solution composition effects on cadmium sorption by forest soils. *J. Environ. Qual.*, 16: 429-433. 1987.
- HOODA, P.S. & ALLOWAY, B.J. Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semiarid soils: effects of sludge application and ageing of sludged soils. *Water-air-soil-pollut.* Dordrecht: Kluwer Academic Press Publishers. Apr 1994. v.74 (3/4) p.235-250. 1994.
- HOOGLIEMSTRA-TIELBEEK, M.; KEIZER, M.G. & DE HANN, F.A. M. *Neth. J. Agric. Sci.*, 31: 189-199, 1983.
- HOODA, P.S. & ALLOWAY, B.V. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *J. Soil Sci.* 44, 97-110. 1993.
- HOVMAND, M.F.; TJELL, J.C. & MOSBAEK, H. Plant uptake of airborne cadmium. *Environ. Pollut. (Ser. A)*, 30: 27-38. 1983.
- IIMURA, K.; ITO, H.; CHINO, M.; MORISHITA, T. & HIRATA, H. 1977. Behaviour of contaminant heavy metals in soil-plant systems. In: *Proc. Int. Sem. SEFMIA, Tokyo*, pp.357-366. In: A Kabata-Pendias, 1987. Effects of excessive levels of trace metals in soils and plants. *Trans. XIII Congress of ISSS, Hamburg*, 1986, pp.570-580.
- IYENGAR, S.S., MARTENS, D.C. & MILLER, W.P. Distribution and plant availability of soil zinc fraction. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.45, p.735-739, 1981.
- JACKSON, A .P. & ALLOWAY, B.J. Transfer of cadmium from soils to the human food chain, in Adriano, D.C., *Biogeochemistry of Trace Metals*, Lewis Publisher, Baton Rouge, Fla. 109-158. 1992.
- JARVIS, S.C. Forms of Al in some acid permanent grassland soils. *J. Soil. Sci.*, v.37, p.211-222, 1986.

- JEANROY, E., GUILLET, B. & ORTIZ, R. Evaluation of iron form by chemical extractants: applications to brunified and podzolic soils., p.136-137, 1986b.
- JENKINSON, D.S, HART, P.B.S., RAYNER, J.H. & PARRY, L.C. Modeling the turnover of organic matter in long-term experiments at Rothamsted. INTECOL Bulletin, v.15, p.10-8,1987.
- JING J. & LOGAN J. T. Effects os sewage sludge cadmium concentration on chemical extractability na plant uptake. J. Environ. Qual. 21: 73-81, 1992.
- JOHNSTON, A.E., MCGRATH, S.P., POULTON, P.R. & LANE, P.W. Accumulation and loss of nitrogen from manure, sludge and compost: long term experiments at Rothamsted and Woburn. In: Hansen, J., and Henriksen, K. (Eds.) Nitrogen in Organic Wastes Applied to Soils. Academic Press, Inc, San Diego, 1989. p.102-109.
- JUSTE, I.A . & MENCH, M. Long-term application of sewage sludge and its effect on metal uptake by crops, in Adriano, D.C., eds. Biogeochemistry of Trace Metals, Lewis Publishers, Boca Raton, Fla, 159-193. 1992.
- JUSTE, C. & SOLDA, P. Effets d'applications massives de boues de stations d'epuration urbaines en monoculture de maïs: Actions sur le redement et la composition des plantes et sur quelques caracteristiques du sol. Sci. Sol, 3: 147-155. 1977.
- KABATA-PENDIAS, A . Effects of excessive levels of trace metals in soils and plants. Trans. XIII Congr. ISSS. International Society of Soil Science, Hamburg, pp.570-580. 1986.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, Florida: CRC, 315p. 1992.
- KABATA-PENDIAS, A.; DUDKA, S.; CHIPECKA, A . & GAWINSOWSKA, T. In Biogeochemistry of Trace Metals, ed. Adriano D.C. Lewis Publishers, Boca Raton, Chapter 3, 1992.
- KELLER, C. & VÉDY, J. C. Distribution of cadmium fractions in two forest soils. J. Environ. Qual., v.23, p.987-999, 1994.
- KHAN, D.E. & FRANKLAND, B. Cellulolytic activity and root biomass production in some metal-contaminated soil [Avena sativa, Triticum aestivum, Raphanus sativum]. Eviron. Pollut. (A), 33, 63-74. 1984.

- KIEHL, E. J. Fertilizantes Orgânicos. Piracicaba; Editora Agrônoma "Ceres". Ltda. 1985. 492p.
- KIEKENS, L. Zinc. In: Alloway, B.J., ed. Heavy metals in soils. New York, John Wiley, p.261-277. 1995.
- KIM, S.J.; CHANG, A .C. & PAGE, A .L.; Warneke, J.E. Relative concentrations of cadmium and zinc in tissue of selected food plants grown on sludge treated soils. J. Environ. Qual., 17: 568-573. 1988.
- KING, L.D. & DUNLOP, W.R. Application of sewage sludge to soils high in organic matter. J. Environ. Qual., 11: 608-616. 1982.
- KINNIBURGH, D.G.; JACKSON, M.L. & SYERS, J.K. Adsorption of Alkaline Earth, Transition and Heavy Metal Cations by Hydrous Oxide Gels of Iron and Aluminum. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 796-799, 1976.
- KORCAK, R.F. & FANNING, D.S. Availability of applied heavy metals as a function of type of soil material and metal source. Soil Sci., 140: 23-24. 1985.
- KORTE, H.E.; SKOPP, J.; FULLER, W.H.; NIEBLA, E.E. & ALESH, B.A . Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties. Soil Sci., 122, 350-359. 1976.
- KUO, S.; JELLUM, E.J. & BAKER, A .S. Effects of soil type, liming and sludge application on zinc and cadmium availability to Swiss chard. Soil Sci., 139: 122-130. 1985.
- LEGRET, M.; DIVET, L. & JUSTE, C. Movement and speciation of heavy metals in a soil amended with sewage sludge containing large amounts of Cd and Ni. Water Res., 22: 953-959. Soils and Fertilisers OS 052-01127. 1988.
- LUND, L.J., SPOSITO, G. & PAGE, A.L. Project summary - Determination and prediction of chemical forms of trace metals in sewage sludge-amended soils. EPA/600 52-85/053. U.S. Environmental Protection Agency. Water Engineering Research Laboratory. 1985. 56p.
- LUOMA, S.N. & JENNE, E.A. Estimating bio-availability of sediments-bonds trace metals with chemical extractants. Trace Subst. Environ. Health, v.10, p.343-351, 1976.
- MAFF, Ministru of Agriculture, Fisheries and Food. Review of rules for sewage sludge application to agricultural land. MAFF, London, 1993.

- MAHLER, R.J.; BINGHAM, F.T.; SPOSITO, G. & PAGE, A .L. Cadmium enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils: relation between treatment, cadmium in saturation extracts and cadmium uptake. J. Environ. Qual., 9: 359-364. 1980.
- MAHLER, R.J. & RYAN, J. A. Cadmium sulfate application to sludge-amended soils. III. Relationship between treatment and plant available cadmium, zinc and manganese. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 19: 1771-1794. 1988.
- MARSCHNER, H. Mineral Nutrition in Higher Plants. Academic Press, London. 1986.
- MARQUES V. S. Efeitos de zinco e cádmio em arroz (*Oryza sativa* L.) cultivado com solução nutritiva e em solo tratado com lodo de esgoto enriquecido. Itaguaí: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 1997. 146p. (Tese de Mestrado).
- MAZUR, N. Níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduos sólidos urbanos. Viçosa, 129f. Dissertação (Doutorado em Ciência do Solo). 1997.
- MCBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? J. Environ. Qual. 24: 5-18. 1995.
- MCBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. Advances in Soil Sci., 10: 1-56. 1989.
- MCGRATH, S.P. Long-term studies of metal transfers following application of sewage sludge. In: P.J. Coughtry, M.H. Martin and M.H. Unsworth (Eds), Pollutant, Transport and Fate in Ecosystems. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp.301-317. 1987.
- MCGRATH, S.P. Metal concentrations in sludges and soil from a long term field trial. J. Agric. Sci., Camb., v.103, p.25-35, 1984.
- MCGRATH, S.P.; CHAUDRI, A .M. & GILLER, K.E. Lon-term of land application of sewage sludge: Soils, microorganisms and plants. In: Rational Use of Sewage Sludge and City Waste Material in Agriculture - 15<sup>th</sup> World Congress of Soil Science, 3<sup>a</sup>: 517-533. 1994.

- MCGRATH, S.P.; BAKER, A .J.M.; MORGAN, A .N.; SALMON, W.J. & WILLIAMS, M. The effects of enteractions between cadmium and aluminium on the growth of two metal-toletant races of *Holus lanatus* L. Environmental Pollution (Series A), 23: 267-277. 1989.
- MCGRATH, S.P.; BROOKES, P.C. & GILLER, K.E. Effects of potentially toxic metals in soil derived from past applications of sewage sludge on nitrogen fixation by *Trifolium repens*. Soil Biol. Biochem., 20: 415-424. 1988.
- MCLAREN, R.G. & CRAWFORD, D.V. Studies on soil cooper. I. The fractionation of Cu in soil. J. Soil. Sci., v.24, p.172-181, 1973.
- MCLAREN, R.G., LAWSON, D.M. & SWIFT, R.S. The forms of cobalt in some Scottish soils as determined by extraction and isotopic exchange. J. Soil. Sci., v.37, p.223-234, 1986.
- MCLAUGHLIN, M.J.; PALMER, L.T.; TILLER, K.G.; BEECH, T.A .; SMART, M.K. Increased soil salinity causes elevated cadmium concentrations in field-grown potato tubers. J. Environ. Qual. 23, 1013-1018. 1994.
- MELO, J. W. , MARQUES M. O., SILVA, F. C. & BOARETTO A. E. Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais. XXVI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. 1997.
- MILLER, W.P., MARTENS, D.C. & ZELAZNY, L.W. Effects of sequence in extraction of metals. from soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., v.50, p.558-560, 1986a.
- MILLER, W.P., MARTENS, D.C., ZELAZNY, L.W. & KORNEGAY, E.T. Forms of solid phase copper in copper enriched swine manure. J. Environ. Qual., v.15, p.69-72, 1986b.
- MILLER, W.P. & MCFEE, W.W. Distribution of Cd, Zn, Cu, and Pb in soil of industrial north western Indiana. J. Environ. Qual., v.12, p.29-33, 1983.
- MORAES, J.F.V. & RABELO, N.A. Um método simples para a digestão de amostras de plantas. Goiânia: EMBRAPA-CNPAP, Departamento de Difusão de Tecnologia, Brasília, DF, 1986. 10p.
- MORGAN, H. & ALLOWAY, B. J. The value of soil chemical extractants for predicting the availability of cadmium to vegetables. In: Trace Substances in Environmental Health 18, 539-547. 1985.

- NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S. & TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European J. Soil Sci.* 45, 419-429. 1994.
- NEAL, R.H. & SPOSITO, G. Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations. *Soil Sci.*, 142: 164-172. 1986.
- NRIAGU, J.O. & PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature (London)*, 333: 134-139. 1988.
- NIELSEN, D., HOYT, P.D. & MACKENZIE, A.F. Distribution of soil Zn fractions in British Columbia interior orchard soils. *Can. J. Soil. Sci.*, v.66, p.445-454, 1986.
- NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *J. Soil. Sci.*, v.12, p.294-306, 1961.
- PAPADOPOULOS, P. & ROWELL, D.L. The reactions of cadmium with calcite surfaces. *J. Soil Sci.*, 43: 23-36. 1988.
- PEPPER, I.L.; BEZDICEK, D.F.; BAKER, A.S. & SIMS, J.M. Silage corn *Zea mays* uptake of sludge applied zinc and cadmium as affected by soil pH. *J. Environ. Qual.*, 12: 270-275. 1983.
- PICKERING, W.F. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. *CRC Critical Rev. Anal. Chem.*, 11: 233-266. 1981.
- PIERZYNSKI, G.M. & JACOBS, L.W. Extractability and plant availability of molybdenum from inorganic and sewage sludge sources. *J. Environ. Qual.*, 15: 323-326. 1986.
- PIKE, E.R.; GRAHAM, L.C. & FOGDEN, M.W. Na appraisal of toxic metal residue in the soils of a disused sewage farm. *J. Assoc. Public Anal.*, 13: 48-63. 1975.
- RENDELL, P.A., BATLEY, G.E. & CAMERON, A.J. Adsorption as a control of metal concentration in sediments extracts. *Environ. Sci. Technol.*, v.14, p.314-318, 1980.
- ROBERTS, J.A.; DANIELS, W.L.; BELL, J.C. & MARTENS, D.C. Tall fescue production and nutrient status on southwest Virginia mine soils. *J. Environ. Qual.*, 17: 55-62. 1988.

- RYAN, J.A. ; PAHREN, H.R. & LUCAS, J.B. Controlling cadmium in the human food chain: A review and rationale based on health effects. *Environ. Res.* 28, 251-302. 1982.
- SANDERS, J.R.; MacGRATH, S. P. & ADAMS, T. M. Zinc, copper and nickel concentrations in soil extracts and crops grown on four soils treated with metal-loaded sewage sludges. *Environ. Pollut.* 44: 193-210, 1987.
- SANTILLAN-MEDRANO, J. & JURINAK, J. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. *J. Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39, 851-856. 1975.
- SANTOS, M.L.M. Estudos dos Mecanismos de Tolerância ao Alumínio e sua Variabilidade Genotípica em Arroz (*Oryza sativa* L.). Itaguaí: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 1991. 176p. (Tese de Mestrado).
- SCHALSHA, E.B., MORALES, M., AHUMADA, I., SHIRADO, T. & PRATT, P.F. Fractionation of Zn, Cr, Kr, and Ni in waste water solids and soil. *Agrochimica*, v.24, p.361-368, 1980.
- SCOTT, N.M. & ANDERSON, G. Sulfur, carbon and nitrogen contents of organics fraction from acetyl acetone extracts in soil. *J. Soil Sci.*, v.27, p.324-333, 1976.
- SHEPPARD, M.I. & THIBAUT, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metal from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 415-423. 1992.
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140: 11-22. 1985.
- SHUMAN, L.M. Zn, Mn, and Cu in soil fraction. *Soil Sci.*, v.127, p.10-17, 1979.
- SHUMAN, L.M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 454-458. 1975.
- SILVIERA, D.J. & SOMMERS, L.E. Extractability of Cu, Zn, Cd, and Pb in soils with sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, v.6, p.47-54, 1977.
- SIMS, J.L. & PATRICK, W.H. The distribution of micronutrients cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.42, p.258-262, 1978.
- SMITH, S.R. Effects of sewage sludge application on soil microbial processes and soil fertility. *Advances in Soil Science*, 16: 192-212, 1991.

- SMITH, B.F.L. & MITCHELL, B.D. Characterization of x-ray amorphous material in a Scottish soil by selective chemical techniques. *Clay Miner.*, v.19, p.737-744, 1984.
- SOMMERS, L.E. Chemical composition of sewage sludge and the analysis of their potential use as fertilisers. *J. Environ. Qual.*, 225-232. 1977.
- SOON, Y.K. & BATES, T.E. Chemicals pools of Cd, Ni, and Zn in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants. *J. Soil Sci.*, v.33, p.477-488, 1982.
- SPOSITO, G.; LUND, L.J. & CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.46, p.260-264, 1982.
- STEFFENS, J.C. The Heavy Metal-Binding Peptides of Plants. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol.* 41: 553-75, 1990.
- STEINNES, E. IN: Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environmental SCOPE 31 eds. Hutchinson, T.C. and Meema, K.M. John Wiley, Chichester, 107-117, 1987.
- STEVENSON, F.J. Stability constants of  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  and  $\text{Cd}^{+2}$  complexes with humic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 665-672. 1976.
- STOVER, R.C., SOMMERS, L.E. & SILVIERA, D.J. Evaluation of metals in waste water sludge. *J. Water Poll. Control Fed.*, v.48, p.2165-2175, 1976.
- SYMEONIDES, C. & MCRAE, S.G. The assessment of plant available cadmium in soils. *J. Environ. Qual.*, v.6, p.120-123, 1977.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v.51, p.844-851, 1979.
- TILLER, K.G.; HONEYSETT, J.L. & DE BRIES, M.P.C. Soil zinc and its uptake by plants. II. soil chemistry in relation to prediction of availability. *Aust. J. Soil Res.*, v.10, p.165-182, 1972.
- TILLS, A .R. & ALLOWAY, B.J. The use of liquid chromatography in the study of cadmium speciation in soil solutions from polluted soils. *J. Soil Sci.*, 34: 769-781. 1983.



- URE, A., QUEVAUVILLER, P.H., MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, v.51, p.135-151, 1993.
- USDA (United State Department of Agriculture). Report and recommendation on organic farming. Washington, U. S. Government, 1980. 94p.
- VERLOO, M. IN: Essential and Non-essential Trace Elements in the Systems Soil-Water-Plant, ed. Cottenie, A., State University, Gent, 1979.
- VIETS, F.G. Chemistry and availability of micronutrients in soil. *J. Agric. Food Chem.*, v.10, p.174-178, 1962.
- WADA, G., SHOJI. & MAE, T. Relationship Between Nitrogen Absorption and Growth and Yield of Rice Plant. *Japan agriculture research quaterly*. Tokio, 20:135-144, 1986.
- WANG, J. & EVANGELOU, V.P. Metal Tolerance Aspects of Plant Cell Wall and Vacuole - *Handbook of Plant and Crop Physiology*. Edited by Mohammad Pessaraki. The University of Arizona. Tuscon, Arizona, 1994.
- WIBBER, W.G. & HUNTER, J.V. Distribution of metals in street sweepings, storm waters solids and urban aquatics sediments. *J. Water Poll. Control Fed.*, v.51, p.2810-2822, 1979.