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

Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em solo tratado com lodo de esgoto

Estêvão Vicari Mellis

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

**Piracicaba
2006**

Estêvão Vicari Mellis
Engenheiro Agrônomo

Adsorção e dessorção de Cu, Cd, Ni e Zn, em solo tratado com lodo de esgoto

Orientador :
Prof. Dr. **ARNALDO ANTÔNIO RODELLA**

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

Piracicaba
2006

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Mellis, Estêvão Vicari

Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em solo tratado com lodo de esgoto / Estêvão Vicari Mellis . - - Piracicaba, 2006.
174 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2007.
Bibliografia.

1. Adsorção 2. Cádmio 3. Cobre 4. Dessorção 5. Lodo de esgoto
6. Níquel 7. pH do solo 8. Zinco 9. Metal pesado do solo I. Título

CDD 631.41

Ao bom Deus, sem Ele nada seria possível!

Dedico e Agradeço

Aos meus pais, Ariovaldo e Maria Aparecida, e a minha irmã Graziela, pela paciência, amor e carinho dedicados a mim em todas as fases da minha vida.

Ofereço

A minha madrinha Ana pelo carinho e apoio nos momentos mais difíceis.

Ofereço

A todos os meus parentes e amigos da minha querida Altinópolis-SP.

Ofereço

Aos meus avós Muzetti e Dalila (in memoriam), e Geraldo e Alice, pelo exemplo de humildade, vontade, seriedade e dedicação. Vocês foram, são e sempre serão meus exemplos de vida.

Minha homenagem

AGRADECIMENTOS

Estampo em palavras a minha eterna gratidão a Pessoas e Instituições que de alguma forma foram fundamentais para a concretização desse trabalho, e realização desse sonho que carregou desde menino: “sê doutô!”.

A fiel companheira ***Dona Música*** por estar presente em toda a minha vida embalando momentos felizes, e consolando momentos tristes.

“Ando devagar porque já tive pressa e levo esse sorriso porque já chorei demais...”

A Universidade de São Paulo e Escola Superior de Agricultura “Luis de Queiroz” pela oportunidade oferecida e a CAPES pela bolsa de estudo concedida;

Ao Prof. Dr. Arnaldo Antônio Rodella pela orientação, amizade, confiança e compreensão durante todo o curso;

A todos os funcionários e pesquisadores do Centro de Solos do Instituto Agronômico de Campinas –IAC, em especial as pessoas de Dr. Sidney Rosa Vieira, Dr. Quaggio, Dr. Cantarella et al. por terem permitido, e oferecido todas as condições necessárias para a realização deste trabalho, bem como pelo incentivo e compreensão durante todo tempo;

A Embrapa Meio Ambiente de Jaguariúna, na pessoa do Dr. Wagner Bettiol, por ter permitido a coleta de solo no experimento;

Ao prof. Dr. José Carlos Casagrande (CCA-UFSCar) pela sincera amizade, pelos ensinamentos constantes, pela ajuda nos momentos difíceis, e principalmente por ter me dado a oportunidade de conhecer o mundo da ciência do solo, sem isso jamais teria chegado onde estou.

A prof. Dr^a. Mara Cristina Pessôa da Cruz e ao prof. Dr. Manoel Evaristo Ferreira (UNESP-Jaboticabal), pela amizade, por sempre me incentivarem, e por terem confiado e acreditado em mim no momento mais difícil da minha carreira acadêmica.

Ao grande amigo Dr. Márcio Koiti Chiba, pelo irrestrito apoio e dedicação, fundamental para a concretização dessa etapa;

Ao Dr. Rodrigo Boaretto pela amizade e participação essencial na finalização desse trabalho e pela convivência na república;

Ao meu amigo Dr. Otávio Camargo pelos ensinamentos, sugestões e elucidações que muito contribuíram para a realização e desenvolvimento desse trabalho, por sempre me incentivar, e principalmente pelos ensinamentos sobre a vida.

Ao amigo Dr. Cristiano Alberto de Andrade pelo irrestrito apoio e participação, fundamental para a concretização dessa etapa, e também pela agradável convivência diária no trabalho;

Ao Pesquisador Fernando Zambrosi pela amizade, prestatividade e pela convivência na república;

Ao grande Vítor Teixeira pela ajuda ímpar na condução dos experimentos e convivência durante seu período de estágio no IAC;

A técnica do Laboratório de Fertilidade do IAC, Renata, fundamental na realização das leituras das análises no plasma;

A Dr^a. Mônica Ferreira de Abreu e a Dr^a. Aline Coscione pela amizade e auxílio nas determinações analíticas;

Aos amigos Pesquisadores do IAC: Sandro Brancalião, Ricardo, Isabella, Berton, Mara, Nilza, Pedro Furlani, Ondino, Raij, Cleide, Luis Teixeira e Sônia Dechen, pelo companheirismo e amizade;

Aos professores Dr. Francisco Monteiro, Dr. Arquimedes Lavorenti e Dr. Jorge Khiel, pelas sugestões e elucidações no exame de qualificação, que muito contribuíram para realização e desenvolvimento desse trabalho;

Aos membros da banca examinadora: Dr. Luis R.F. Alleoni, Dr^a. Mara C. P.Cruz, Dr. Jorge Khiel e Dr^a. Adriana M. Pires, pelas considerações que certamente irão contribuir para o meu crescimento profissional, e para a elaboração dos trabalhos científicos;

“Amigo é coisa pra se guardar do lado esquerdo do peito, dentro do coração ...”

Aos amigos e colegas que convivi durante o curso de pós-graduação: Letícia (Padrão), Lúcia, Lílían e Juliana (las pitts), Fabiana, Barizon, Chiba, Jonas Chiarardia (JJ), Claudeir (51), Camila (Ciriema), Limonge (Limão), Faroni, Isabela (Toca), Tatiele, Zambrosi, Cristiano, Claudinha, Anderson Lange (Folha), Joãozinho, Haroldo, Gláucia, Jackson, Marcos Siqueira (vulgo Tucano), Tiago (Cabeça), Luciana (Lambari) e tantos outros pela agradável convivência;

Aos amigos da República do Urso: Barizon, Folha, Mim, Daniel, Marcelo, Joãozinho, Colômbia et al. por tantas vezes me darem abrigo e por permitirem que eu tocasse violão durante os churrascos.

Aos amigos de ontem, hoje e sempre, José Francisco Garcia, André Tomazella, Gustavo Becari, Robson Barizon, Anderson Lange, Márcio Chiba, Rafael Dassiê, Ricardo Cadurim,

Marcelo Raffaini, Eduardo Osório de Oliveira, Mateus, Tadeu, Lucão, Henrique, Jaime, Marcos Siqueira, Mônica, Simone, Giselle, Tácito, André Paulo, Claudia, Celinha, Dani, Flávio, Vinicius, Augusto Teodoro, Mango, Augusto Castro, Fábio, Roberval, Guilherme, Fred, Márcio, Cholbi, Renata, Mara Rubia, Alberto, Guilherme, Nilza, Sandro, Érika Mangilli, Adriana Pires, Roberta, Gabriel, a minha irmã Graziela, e a tantos outros que distantes ou não, sempre foram e serão grandes companheiros da vida;

Aos amigos do Futebol off Course: pelos momentos de diversão e discussão virtual sobre assuntos futebolísticos e políticos que me fizeram sorrir nos momentos de estresse, e melhorar meu “português”;

A Comissão de Pós-graduação de Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade oferecida;

As secretárias Nancy (Dep. de solos), Ana e Angélica (Dep. de Ciências Exatas - Química) pela ajuda sempre quando precisei;

À Silvia e Eliana da Biblioteca Central da ESALQ/USP, pelas correções das referências bibliográficas;

Enfim, a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho, o meu muito obrigado!

“Cada um de nós compõem a sua própria história e cada ser em si carrega o dom de ser capaz, e ser feliz...”

**“Viver, apesar das decepções;
Caminhar, apesar dos obstáculos,
Lutar, apesar das barreiras;
Acreditar acima de tudo.”**
(Autor desconhecido)

**“O que antecipamos raramente ocorre;
o que menos esperamos geralmente acontece...”**
(Benjamin Disraeli).

SUMÁRIO

RESUMO.....	10
ABSTRACT.....	11
1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Utilização de lodo de esgoto na agricultura.....	15
2.2 Metais pesados no lodo de esgoto.....	17
2.3 Teores e formas de cobre, níquel, zinco e cádmio em solos.....	22
2.3.1 Cádmio.....	24
2.3.2 Cobre	25
2.3.3 Níquel	26
2.3.4 Zinco.....	27
2.4 Mobilidade de metais no solo	28
2.5 Adsorção de metais em solos.....	30
2.6 Isotermas de adsorção	34
2.7 Dessorção de metais	36
2.8 Interação pH e metais	37
2.9 Interação da matéria orgânica com metais	39
2.10 Interação dos óxidos de ferro com os metais.....	42
2.11 Comportamento de metais em solos contaminados	44
2.12 Biodisponibilidade de metais no lodo	45
2.13 Fitodisponibilidade de metais em solos tratados com lodo de esgoto	47
2.14 Absorção de metais pelas plantas.....	48
2.15 Métodos de Avaliação da Fitodisponibilidade de Metais.....	49
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	52
3.1 Solo.....	53
3.2 Análises químicas.....	54
3.3 Análises físicas.....	55
3.4 Envelopes de dessorção de Cd, Ni, Zn e Cu em solo tratado com lodos de esgoto.....	57
3.5 Adsorção de Cu, Zn, Cd e Ni em função do tempo de agitação	58
3.6 Adsorção de Cu, Zn, Cd e Ni em solo tratado com diferentes doses e tipos de lodo	59

3.6.1 Energia Livre (ΔG_0).....	60
3.7 Experimento de fitodisponibilidade de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratado com lodo de esgoto.....	60
3.8 Análise dos resultados.....	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 Efeitos nos atributos do solo.....	62
4.2 Envelopes de dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratado com lodo de esgoto.....	66
4.2.1 Dessorção de zinco.....	67
4.2.2 Dessorção de níquel.....	73
4.2.3 Dessorção de cobre.....	78
4.2.4 Dessorção de cádmio.....	82
4.2.5 Sequência de dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn.....	85
4.3 Adsorção de Cu, Zn, Cd e Ni em função do tempo de agitação.....	86
4.4 Isotermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratado com lodos de esgoto.....	92
4.5 Adsorção de Cd, Cu Ni e Zn.....	92
4.6 Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich nas isotermas de adsorção.....	107
4.7 Correlações entre os parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich e atributos do solo.....	113
4.8 Energia Livre (ΔG_0) das reações de Cd, Cu, Ni e Zn.....	115
4.9 Avaliação da fitodisponibilidade de Cd, Cu, Ni e Zn pelo Método de Neubauer.....	120
5 CONCLUSÕES.....	124
REFERÊNCIAS.....	125

RESUMO

Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratado com lodo de esgoto

O destino de metais pesados em solos é principalmente controlado por reações de sorção e de precipitação em superfícies minerais. Resultados de pesquisa têm evidenciado certa contradição quanto à mobilidade dos metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. Parte dos resultados permite afirmar que a mobilidade dos metais nesses solos é baixa ou nula, enquanto que outra parcela questiona a capacidade do solo em reter esses elementos, sendo esta capacidade função de fatores como tempo, nível de contaminação, condições climáticas, alterações químicas e degradação da matéria orgânica. O objetivo do trabalho foi avaliar a dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn em função do pH, a capacidade adsortiva e a fitodisponibilidade desses metais em um Latossolo tratado por cinco anos consecutivos com doses de lodos provenientes das estações de tratamento de Barueri (LB) e de Franca (LF). Amostras de solo foram coletadas da camada 0-0,2m, dos seguintes tratamentos: testemunha; dose de lodo estabelecida para adubação nitrogenada da cultura do milho (1N); duas vezes (2N), quatro vezes (4N) e oito vezes a dose de lodo recomendada (8N). O efeito do pH na dessorção dos metais foi avaliado por meio da determinação da concentração dos mesmos em extratos obtidos em agitações sequenciais, a primeira de 24 horas e as seguintes de 2 horas cada até a dessorção máxima, usando solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (relação solo:solução de 1:10) e pH ajustado com HNO_3 ou NaOH 1 mol L^{-1} . A faixa de variação de pH investigada foi de 3,5 a 7,5. A adsorção dos metais foi avaliada nas amostras de solo agitadas com solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e concentrações crescentes de cada metal. Plantas de arroz foram cultivadas pelo método de Neubauer para avaliação da fitodisponibilidade dos metais. A dessorção dos metais foi crescente com o aumento das doses dos lodos e o LB exibiu maiores valores comparativamente ao LF. A redução do pH proporcionou o aumento dos teores de metais dessorvidos. A capacidade adsortiva do solo também aumentou com a dose de lodo. As amostras tratadas com LF adsorveram mais metais que as tratadas com LB, concordando com os resultados de dessorção. As quantidades de metais nas plantas de arroz apresentaram boa correlação com os teores dessorvidos e com os extraídos do solo com DTPA, indicando que a fitodisponibilidade aumenta com o uso de lodo. Conclui-se que o pH do solo é fator importante no controle da disponibilidade dos metais e sua redução implica em menor capacidade do solo tratado com lodo em reter os metais estudados, além de existir também diferenças importantes relacionadas com as doses aplicadas e origem e características dos lodos de esgoto.

Palavras-chave: Dessorção; Adsorção; Metais pesados; Cádmio; Cobre; Níquel; Zinco; Lodo de esgoto; Fitodisponibilidade; pH

ABSTRACT

Adsorption and desorption of Cd, Cu, Ni e Zn in sewage sludge amended soil

The fate of metals in the soil environment is mostly controlled by sorption reactions on the surface of soil constituents. There have been many studies on the mobility of metals in sludge-amended soils and some contradictions arise from them. Several results indicated a low or even null degree of mobility while others questioned the capacity of soils components in retaining those elements, which is dependent on degree of contamination, climatic conditions, chemical alterations and decomposition of organic matter. This thesis reports the evaluation of the of Cd, Cu, Ni and Zn desorption from soils as function of pH; the adsorptive capacity and the bioavailability of those metals in soil samples collected in a field trial where sewage sludge was applied during 5 consecutive years. The waste was collected in two sewage treatment plants: Barueri (LB) and Franca (LF) in São Paulo state, Brazil. Soil was sampled (0-20 cm) in the trial plots of the following treatments: check; sewage rate corresponding to the amount of total nitrogen recommended for maize (1N) and rates of 2, 4 and 8 times the 1N rate, which were identified as 2N, 4N and 8N, respectively. The pH effect on metal desorption was evaluated by a sequential extractions procedure with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 mol L^{-1} solution: the first step lasted 24 h and the subsequential ones 2 h till no significant amount of metal could be extracted. The soil: extractant solution ratio was 1:10 and the pH ranged from 3,5 to 7,5 obtained after proper additions of HNO_3 or NaOH 1 mol L^{-1} solutions aliquots. Metal adsorption was carried out in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 mol L^{-1} solution with increasing metal concentration. A Neubauer-type trial was carried out with rice plants to evaluate metal bioavailability. Metal desorption increased with sewage rates and higher amounts were obtained for LB as compared to LF. Metal desorption also increased as pH decreased. Soil samples where LB sewage was applied adsorbed higher metal amounts, which is in accordance with desorption results. Metal bioaccumulation in rice plants in the Neubauer experiment was well correlated with the desorbed amounts and with the DTPA extracted values thus indicating that bioavailability rises when sewage sludge is applied. Soil pH appears as the key factor in controlling Cd, Cu, Ni and Zn availability and the more it decreases the less they are retained by soil. It should also be mentioned the striking effects of and sludge characteristics and rates.

Key words: desorption; adsorption; heavy metals; bioavailability; sewage sludge; cadmium; copper; nickel; zinc.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a maior parte dos esgotos, é lançada *in natura* nos cursos d'água, o que compromete a quantidade e a qualidade dos recursos hídricos das regiões densamente habitadas. Tal situação torna o tratamento de esgotos uma prática indispensável para a preservação dos recursos hídricos. Entretanto, durante o tratamento dos esgotos há geração do lodo de esgoto, cuja disposição final é problemática e pode elevar consideravelmente os custos de operação de uma estação de tratamento.

Embora uma fração muito pequena dos esgotos seja tratada em nosso país, quantidades significativas e crescentes de lodo de esgoto estão sendo geradas o que torna a questão da disposição final desse resíduo extremamente importante. Dentre as alternativas para a destinação final do lodo, a utilização deste na agricultura como fertilizante e condicionador de solos vêm se apresentando como uma alternativa bastante viável. A aplicação de lodo de esgoto proporciona inúmeros benefícios aos solos agrícolas, mas a adoção dessa prática por anos sucessivos traz grandes preocupações com relação à baixa degradabilidade desse resíduo e efeitos nas características físicas e químicas do solo, além da possibilidade de poluição do solo e da água com metais.

O acúmulo de metais em solos agrícolas devido a aplicações sucessivas de lodo de esgoto é o fator que causa maior preocupação com relação a segurança ambiental necessária para a viabilização desta prática (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001). Segundo Chang et al. (1987), os metais podem expressar seu potencial poluente diretamente nos organismos do solo, através da disponibilidade às plantas em níveis fitotóxicos, além da possibilidade de se inserirem na cadeia alimentar através das próprias plantas ou pela contaminação das águas de superfície e subsuperfície.

Embora seja o solo um controlador natural da biodisponibilidade de metais, os fatores que governam sua capacidade em retê-los são extremamente complexos, dificultando se efetuar previsões acerca do comportamento desses elementos, principalmente a longo prazo (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001).

A maior ou menor disponibilidade dos metais é determinada pelos atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos, como: teor e tipo de argila, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica, pH, entre outros. Estes atributos influenciam as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxiredução que, em conjunto,

governam a formas de ocorrência dos elementos no solo. A adição de lodo de esgoto pode alterar as principais características químicas do solo e influencia diretamente na biodisponibilidade dos metais.

Há dois aspectos a serem considerados a respeito da biodisponibilidade dos metais adicionados a solos por lodo de esgoto (PAGE et al., 1987). Quando aplicado ao solo o lodo de esgoto desempenha ao mesmo tempo o papel de fonte e de agente imobilizador de metais; o segundo, é que a absorção de metais pelas plantas pela aplicação do resíduo é variável, podendo se ajustar a modelos lineares, assintóticos, ou até mesmo não apresentar resposta alguma.

Diversos trabalhos concluem que a mobilidade de metais e, conseqüentemente, a biodisponibilidade de metais aplicados através de lodo de esgoto é nula ou muito baixa (EMMERICH et al., 1982; BAXTER et al., 1983; CHANG et al., 1984; WILLIAMS et al., 1987). Entretanto a capacidade do solo em reter tais elementos ao longo do tempo, considerando os níveis de ocorrência da contaminação, fatores climáticos envolvidos e taxas de degradação da carga orgânica dos diferentes resíduos contaminantes, vem sendo questionada por diferentes autores (McBRIDE et al., 1995; CAMOBRECO et al., 1996; McBRIDE, 1997). Nesse contexto, podem ser consideradas duas abordagens comentadas a seguir.

A *teoria do platô* sugere que os metais permaneceriam adsorvidos e não estariam prontamente disponíveis às plantas, pois o resíduo, mesmo sendo uma fonte de contaminação de metais, aumentaria a capacidade de retenção desses elementos pelo solo através de sua carga orgânica. Por outro lado, a *teoria da bomba relógio* sugere que com o tempo, após a interrupção das aplicações, a retenção dos metais pode ser prejudicada, ocorrendo liberação dos mesmos para a solução do solo. Ainda segundo essa teoria, a capacidade finita do solo para imobilizar metais pode diminuir com a degradação da matéria orgânica do lodo, aumentando, desse modo, a disponibilidade de metais às plantas. Adicionalmente, à medida que solos são acidificados por processos naturais, a solubilidade e a atividade desses metais tendem a ser incrementada.

Ainda não há consenso a respeito da validade dessas duas teorias e os poucos trabalhos que se ocuparam em avaliar a fitodisponibilidade de metais em solos tratados com lodo de esgoto e que se apoiaram nas mesmas, apresentaram resultados discordantes e pouco conclusivos (SILVEIRA et al., 2003b). Fica evidenciada, portanto, a necessidade de estudos que levem em consideração um maior tempo de exposição ao lodo e o comportamento dos metais adicionados aos solos.

O objetivo geral do presente trabalho foi considerar a relação entre as concentrações dos metais Cd, Zn, Cu e Ni em solução e a na fase sólida de solos tratados com lodo de esgoto.

Dentre os objetivos específicos pode ser enumerados:

- determinar a capacidade adsortiva de solos que receberam lodo de esgoto através de adição de Cd, Zn, Cu e Ni;
- quantificar a dessorção de Cd, Zn, Cu e Ni em solos tratados com lodo de esgoto considerando a influencia de fatores como pH;
- relacionar resultados de dessorção dos metais citados com resultados obtidos em experimentos de fitodisponibilidade.

Este trabalho pretende confirmar as seguintes hipóteses:

- adsorção de metais será maior nos solos tratados com as maiores doses de lodo de esgoto;
- os solos tratados com lodo de esgoto submetidos a baixos valores de pH apresentarão maior dessorção de metais;
- solos tratados com diferentes tipos e doses de lodo de esgoto apresentarão pequena disponibilidade de metais às plantas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Utilização de lodo de esgoto na agricultura

O tratamento dos esgotos não resolve por si só a questão ambiental provocada por esse material. O tratamento de um resíduo acaba gerando outro, que também exige uma solução adequada para seu destino final. A vantagem é decorrente de uma diminuição da escala do problema.

Lodos de esgoto são resíduos semi-sólidos predominantemente orgânicos, com teores variáveis de componentes inorgânicos provenientes do tratamento de águas residuárias domiciliares ou industriais (ANDRADE, 1999).

Estima-se que a produção de lodo no Brasil está entre 150 e 220 mil toneladas de matéria seca por ano. Considerando que apenas 30% da população urbana têm seu esgoto devidamente coletado e tratado, estima-se que se este fosse integralmente tratado a geração de lodo superaria 400 mil toneladas por ano (SOARES, 2004). Segundo Andreoli (2002), a ampliação dos serviços de coleta de esgoto tem um potencial para multiplicar a produção de lodo em nosso país em 3 a 4 vezes.

No Estado de São Paulo, onde se concentra a maior parte das estações de tratamento, já se ultrapassou há alguns anos a produção de 100 toneladas de lodo seco por dia (OLIVEIRA, 2000). Conforme previsão de Tsutya (2000), a produção de lodo de esgoto em base seca na região metropolitana de São Paulo será de 785 toneladas diárias em 2015.

Existem diversas alternativas para a destinação final do lodo, tais como: disposição em aterro sanitário, incineração, uso na construção civil e a sua aplicação em áreas agrícolas. Essa última alternativa vem sendo adotada por inúmeros países no mundo, como os Estados Unidos da América (EUA), onde quase a metade do lodo produzido é aplicada aos solos. Na Comunidade Européia, cerca de 30 % do lodo de esgoto gerado é utilizado como fertilizante na agricultura (SILVEIRA et al., 2003b).

A utilização agrícola destaca-se como uma boa alternativa à disposição em aterro sanitário, pois esta última pode acarretar maiores níveis de poluição do ar, águas superficiais, águas subterrâneas e do solo (HALL, 1998). Além disso, segundo Gonçalves e Ludovice (2000), a disposição em aterros sanitários ou exclusivos, bem como a incineração, requerem tecnologias sofisticadas e que podem apresentar alto custo por unidade de massa tratada.

O uso de lodo de esgoto em áreas agrícolas pode ocasionar benefícios nas propriedades dos solos, tais como: aumento no teor de matéria orgânica, melhoria na disponibilidade de nutrientes, bem como nas propriedades físicas: capacidade de retenção de água, estabilidade de agregados e, ainda, nas propriedades biológicas dos solos. Dependendo do tipo de tratamento do esgoto, o lodo pode aumentar o pH do solo (KARAPANAGIOTIS, 1991; TSADILAS et al., 1995; PAUL; CLARCK, 1996; LOPEZ-MOSQUERA et al., 2000; KHAN; SCULLION, 2000; SASTRE et al., 2001). Segundo Bettiol e Camargo (2001) um lodo de esgoto típico, apresenta em torno de 40% de matéria orgânica, 4% N, 2% P, além de demais macro e micronutrientes. Dessa forma, o uso de lodo na agricultura além de suprir nutrientes apresenta-se como uma alternativa de redução de custos aos produtores (CORRÊA, 2004; CARVALHO; BARRAL, 1981).

Embora a disposição de lodo de esgoto possa trazer alguns benefícios aos solos agrícolas, a adoção dessa prática por anos sucessivos traz preocupações no que diz respeito à baixa degradabilidade desse resíduo e quanto à possibilidade de poluição do solo e da água com patógenos e metais, que dependendo da região em que o lodo de esgoto é gerado ocorrem a níveis alarmantes (OLIVEIRA, 2000).

Segundo Oliveira et al. (2005), a principal limitação do uso agrícola do lodo de esgoto é a presença de metais potencialmente tóxicos. A concentração desses metais no lodo depende da atividade, do desenvolvimento urbano e industrial da área que abastece a estação de tratamento. Ainda segundo os autores, a adição de grandes quantidades de lodo de esgoto em aterros sanitários e na reciclagem agrícola pode levar à situação de solos altamente contaminados com metais.

Com o intuito de evitar a contaminação ambiental, diversos países criaram legislações e critérios para controlar a utilização deste resíduo na agricultura. Entretanto, apesar das legislações a respeito da disposição de resíduos em países desenvolvidos serem bem definidas, as normas para aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas são extremamente variáveis. Embora existam vários resultados de pesquisas a respeito do assunto, ainda há muitas dificuldades para se estabelecer critérios para aplicação de lodo de esgoto (RODELLA;ALCARDE, 2001).

No Brasil, a Comissão Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução CONAMA 375, publicada no diário oficial em 30 agosto de 2006 na seção I páginas 141 à 146, recomenda que a aplicação máxima anual de lodo e produtos derivados, expressa em toneladas por hectare, não deverá exceder o quociente entre a dose de nitrogênio expressa em kg/ha

segundo a recomendação agronômica oficial do Estado para a cultura, e o teor de nitrogênio disponível no lodo (N disp), calculado de acordo com a expressão seguinte:

$$\text{Taxa de aplicação (t/ha)} = \frac{\text{N recomendado (kg/ha)}}{\text{Ndisp (kg/t)}}$$

O cálculo da taxa de aplicação máxima anual deverá considerar também os resultados dos ensaios de elevação de pH provocado pelo lodo no solo predominante na região, de modo a garantir que o pH final da mistura solo-lodo não ultrapasse o limite de 7,0. Também deverão ser respeitados os limites de carga total acumulada teórica de alguns elementos inorgânicos no solo, segundo a Tabela 1 (CONAMA, 2006).

Tabela 1 - Carga acumulada teórica permitida de substâncias inorgânicas pela aplicação do lodo (kg/ha) durante os sete anos após a publicação da Resolução CONAMA 375

Elementos	Carga acumulada teórica (kg/ha)
Arsênio	30
Bário	265
Cádmio	4
Chumbo	41
Cobre	137
Crômio	154
Mercúrio	1,2
Molibdênio	13
Níquel	74
Selênio	13
Zinco	445

Fonte: CONAMA, 2006.

2.2 Metais no lodo de esgoto

O termo metal pesado causa controvérsia ao ser aplicado a metais e aparece em muitos trabalhos de poluição do ambiente. Metais pesados são definidos como elementos químicos inorgânicos com densidade superior a 5 kg dm^{-3} numa temperatura de 300 K ou que possuem número atômico superior à 20 (COKER; MATTHEWS, 1983; MARQUES et al., 2002). A utilização do termo vem sendo muito criticada, pois vem sendo usado na literatura científica para caracterizar um grupo heterogêneo de elementos poluentes, nos quais se incluem os metais, semi-metais e não-metais (PUNZ; SIEGHARDT, 1993).

Em certos casos o termo vem sendo gradualmente substituído por outros, como *metal tóxico* e *potencialmente tóxico*, uma vez que com a utilização de resíduos na agricultura, elementos como arsênio e selênio, que não são contemplados pela definição anteriormente apresentada, também estão sendo estudados (PIRES et al., 2006). A determinação das concentrações destes elementos, bem como antimônio, prata e cobalto, torna-se importante devido ao provável impacto negativo que estes podem causar ao ambiente (CETESB, 1999). Apesar de alguns destes elementos serem classificados como não-metal (Se) e semi-metal (As), os princípios químicos que regem o comportamento desses elementos no solo são semelhantes àqueles dos metais (CAMARGO et al., 2001). O fato de ser metal pesado não significa que seja tóxico em qualquer concentração, pois alguns deles como Fe, Mn, Cu, Zn e Ni, são nutrientes de plantas e elementos essenciais para os seres humanos (GARCIA et al., 1990).

Os metais que mais se destacam pelo potencial de toxicidade às plantas e animais são: Pb, Cd, Ni, Zn e Cu, que, independentemente da origem, quando presentes no solo em quantidades elevadas podem entrar na cadeia alimentar por meio de acúmulo no tecido vegetal e provocar o desenvolvimento de doenças crônicas e agudas nos animais e seres humanos (ATSDR, 2005).

Os seres humanos podem ser afetados de forma direta e indireta pelos metais acumulados em partes comestíveis de plantas. O efeito direto é causado pela ingestão dos vegetais contaminados e o efeito indireto dá-se através da ingestão de animais previamente contaminados ou de subprodutos preparados com estes vegetais (LAKE, 1987). Este efeito pode ser agravado pelo fato de antes das plantas apresentarem sintomas de toxicidade estes metais podem ocorrer em concentrações superiores às permitidas para os seres humanos. Além disso, os metais possuem efeito cumulativo nos organismos e podem provocar, desta forma, intoxicações crônicas, cânceres, problemas cardíacos e respiratórios, alergias, etc. (CASSARET; DOULL'S, 1986).

Quando absorvidos pelos vegetais podem afetar ou impedir totalmente seu desenvolvimento. Além disso, dependendo do metal, da forma química e da quantidade presente, estes chegam a sofrer reações no solo e, ao se lixiviarem, atingem o lençol freático, ocasionando severos danos ao meio ambiente.

Apesar de o termo metal pesado estar correlacionado geralmente com toxicidade, alguns destes elementos atendem aos critérios de essencialidade às plantas, aos animais e aos seres

humanos e são denominados biogenéticos, ou seja, a presença desses é essencial para o funcionamento de algumas rotas metabólicas (AGUIAR et al., 2002).

As principais fontes naturais de metais são os minerais, como sulfetos, óxidos e silicatos, entre outros, bem como as emissões vulcânicas (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 1992; MATTIAZZO, 1994). Diversas fontes antropogênicas causam impacto ao ambiente, tais como: fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, incineração de resíduos urbanos e industriais e, principalmente, mineração, fundição e refinamento de petróleo (TAVARES; CARVALHO, 1992).

O lodo de esgoto estritamente doméstico possui normalmente quantidade baixa de metais potencialmente tóxicos, mas quando esgotos industriais e águas de chuva entram no sistema de captação do esgoto urbano, este pode ter sua concentração de metais aumentada significativamente (USEPA, 1986). Inúmeras podem ser fontes responsáveis pela introdução destes metais nos sistema de tratamento de esgoto (Quadro 1).

Metal	Origem
Cádmio	Indústrias de tratamento de superfícies metálicas, plásticos, fabricação de radiadores, borracha, pigmentos etc...
Chumbo	Fabricação de baterias, tintas, escoamento pluvial de vias públicas e canalizações
Cobre	Canalizações de água quente, fábrica de fios elétricos, radiadores de automóveis e tratamento de superfícies metálicas.
Cromo	Curtumes, fabricação de ligas especiais de aço, tratamento de superfícies metálicas.
Níquel	Fábrica de ligas de aço especiais, recobrimento de superfícies metálicas por eletrólise, hidrogenação de óleos e substâncias orgânicas, tintas e cosméticos
Zinco	Produtos farmacêuticos, fábrica de tintas, borracha, pilhas elétricas e galvanização
Manganês	Fábrica de ligas de aço, cerâmicas e porcelanas, baterias, aditivo de combustíveis, fungicidas e pesticidas.

Fonte: ASTDR (2005).

Quadro 1 - Atividades industriais geradoras de metais encontrados no lodo de esgoto

Concentrações elevadas de alguns metais em lodos de esgoto resultam em ações mais restritivas quanto ao uso agrícola desses materiais em diversos países, incluindo o Brasil (EUROPEAN COMISSION, 2002; CONAMA, 2005). Sendo assim, faz-se necessário buscar um sistema de gestão do tratamento dos esgotos mais eficiente e sustentável, no qual o tratamento de

esgotos industriais seja feito pelas próprias unidades geradoras, o que certamente reduziria os teores desses metais nos lodos.

Em vista do exposto, além dos teores de nutrientes presentes no lodo de esgoto, uma avaliação preliminar dos teores de metais potencialmente tóxicos é essencial para indicar a possibilidade ou não de seu uso agrícola.

Os fatores determinantes da composição química do lodo de esgoto são: o método de tratamento, a variabilidade sazonal e o tipo e o grau de industrialização da região onde são gerados os esgotos (SOMMERS et al., 1996).

No Brasil ainda não há um levantamento sistemático levando em conta a caracterização química do lodo de esgoto gerado em diferentes localidades e os métodos de tratamento empregados. Isto impossibilita o conhecimento da composição do lodo gerado no país de uma maneira mais abrangente, a qual serviria como base para a avaliação do destino mais adequado para este resíduo.

Apesar de escassos, alguns trabalhos disponíveis na literatura oriundos de pesquisas científicas realizadas com lodos de esgoto gerados no Estado de São Paulo permitem avaliar a variação da composição química dos lodos. Com esse objetivo, foi elaborada a Tabela 2, elaborada por Oliveira (2000), pela compilação de alguns trabalhos.

Tabela 2 – Concentrações totais de metais em lodo de esgoto encontradas no Brasil

Metal	Concentração (mg kg ⁻¹)	
	Mínima	Máxima
Cd	4	35
Cr	545	2227
Cu	379	2404
Fe	34954	170955
Mn	54	820
Ni	378	1331
Pb	119	835
Zn	683	4327

Fonte: Oliveira (2000).

Tsutiya (2001) caracterizou quimicamente diversos lodos provenientes de diferentes estações de tratamento do Estado de São Paulo (Tabela 3). Segundo o autor, a composição dos lodos estudados não apresentou grandes diferenças em termos qualitativos, porém, em termos quantitativos ocorreu uma grande variabilidade de teores.

Os dados apresentados permitem observar as grandes diferenças de concentração de metais conforme a região em que os lodos são gerados. Em regiões pouco industrializadas, como Humaitá e Bertioga, as concentrações de metais são bem mais baixas que nas regiões mais industrializadas, como a de Barueri. Além disso, verifica-se que os valores encontrados nesta tabela estão bem abaixo dos valores máximos da Tabela 2, o que atesta a dificuldade levantada por diversos autores na caracterização química dos lodos de esgoto, devido a sazonalidade e ao grau de desenvolvimento regional.

Tabela 3 - Características químicas de lodos de esgoto (base seca) oriundos de ETEs do Estado de São Paulo

Elementos	Estação de Tratamento de Esgoto						
	Barueri	Franca	Suzano	Lavapés	Bertioga	Humaitá	Bichoró
	-----mg kg ⁻¹ -----						
Zn	1870	1560	2705	682	438	549	556
Cu	348	160	543	120	136	136	231
Cd	18	7	6	6	2,9	1,5	2,6
Pb	189	31	245	151	65	65	74
Ni	349	34	227	32	14	13	12

Fonte: Adaptado de Tsutiya (2001).

A concentração total de metais no lodo de esgoto depende também do processo de estabilização da matéria orgânica. Na fase final do tratamento de esgoto o material biológico resultante é tratado para produzir um lodo com menor evolução de odores, baixa atratividade de vetores e maior facilidade de manuseio e destinação. O método de estabilização utilizado pode também alterar significativamente as concentrações totais de metais no lodo de esgoto (PIRES et al., 2006). Richard et al. (1997) observaram este efeito quando o lodo desaguado foi submetido aos processos de peletização/secagem, compostagem, incineração e estabilização alcalina com calcário e outros reagentes alcalinos. Na compostagem e estabilização alcalina obteve-se um efeito de diluição dos metais pela adição de coadjuvantes, enquanto que na incineração perdas significativas ocorreram em consequência das elevadas temperaturas atingidas. O método de estabilização da matéria orgânica do lodo de esgoto pode ainda afetar a mobilidade dos metais no ambiente, cujo reflexo mais importante é representado pela fitodisponibilização desses elementos.

Fuentes et al. (2004) compararam a distribuição dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Fe, Zn e Pb em quatro diferentes tipos de lodo: digerido aerobicamente; digerido anaerobicamente, proveniente de tanque de digestão e não estabilizado, produzidos na Espanha. Os autores demonstraram que o tipo de tratamento influencia fortemente a forma com que os metais ocorrem no resíduo. Em geral, quanto maior o tempo de digestão da matéria orgânica, maior será a quantidade de metais encontrada na fase residual, que é a fração menos disponível. Segundo Canellas et al. (1999), uma fração da matéria orgânica do lodo, resistente à decomposição, poderia quelatar metais, impossibilitando a absorção desses elementos tóxicos pelas plantas e a contaminação de cursos d'água. Entretanto, a fração ligada aos ácidos orgânicos solúveis poderia formar complexos solúveis com metais impedindo-os de reagir com grupos funcionais de componentes inorgânicos dos solos (YAMADA et al., 1984). O metal na forma de complexos orgânicos solúveis é provavelmente menos adsorvido ou precipitado e de menor disponibilidade para as plantas do que aquele na forma de íon livre (NEAL; SPOSITO, apud OLIVEIRA et al., 2003).

Os resíduos inorgânicos presentes no lodo, tais como: fosfatos, silicatos, óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de Fe e Mn, contribuem provavelmente para o aumento da retenção de metais com o tempo de aplicação, reduzindo o risco de contaminação deste material (OLIVEIRA et al., 2003).

2.3 Teores e formas de cobre, níquel, zinco e cádmio em solos

Os metais estão presentes no ambiente desde a formação do planeta e sua distribuição nos solos sob condições naturais é generalizada (SOARES, 2004). Contudo, quanto à origem, os metais presentes nos solos podem ser classificados como: litogênicos e antropogênicos, ou seja, ter origem natural, que depende do material de origem dos solos e do grau de intemperização, ou origem ligada a atividade humana, que é a principal razão do aumento nos teores de metais em solos agrícolas (CAMARGO et al., 2001; ABREU et al., 2002).

Os metais presentes naturalmente nos solos originam-se do intemperismo da rocha matriz, sobretudo aquelas ricas em sulfetos, óxidos, silicatos, fosfatos e carbonatos. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), as faixas de teores de alguns elementos químicos em solo são as seguintes, expressas em mg kg^{-1} : Pb, 10 a 84; Cd, 0,06 a 1,1; Cr, 7 a 221; Hg, 0,02 a 0,41; Cu, 6 a 80; Zn, 17 a 125; Ni, 4 a 55; Mn, 50 a 2000; Co, 1,6 a 24,5; As, 2,2 a 25 e Se, 0,05 a 1,27.

Além de estarem presentes no solo em decorrência do material de origem, os metais podem ser adicionados no solo através de material orgânico (RANGEL, 2003). Apesar da possibilidade de ocorrer mobilização dos metais ao longo do perfil do solo, normalmente, os maiores teores são encontrados nos horizontes superficiais, onde ocorre maior acúmulo de matéria orgânica (MARQUES et al., 2001). Contudo, os níveis mais elevados de metais no solo têm sido observados com maior frequência nas áreas que sofreram ações antrópicas, como sucessivas adições de fertilizantes, corretivos e pesticidas; por meio de deposições atmosféricas e, principalmente, pelo uso de resíduos como escórias de siderurgia e lodos de esgoto (AMARAL SOBRINHO et al., 1997).

A CETESB através da norma técnica P 4.230, apresenta os valores orientadores para avaliação da contaminação dos solos por metais (Tabela 4). Por essa norma são definidos valores de referência, concentrações de substâncias no solo ou na água subterrânea que caracterizam um solo como livre de contaminação e que devem ser utilizados como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas. Os valores de prevenção são concentrações de substâncias, acima das quais podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea, e que devem ser utilizados para disciplinar a introdução de substâncias no solo. Os valores de intervenção são concentrações de substâncias no solo ou na água subterrânea acima das quais existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico.

Tabela 4 - Valores orientadores para a presença de substâncias inorgânicas para solo no Estado de São Paulo

Substância	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial
	-----mg Kg ⁻¹ (peso seco)-----				
Antimônio	< 0,5	2	5	10	25
Arsênio	3,5	15	35	55	150
Bário	75	150	300	500	750
Cádmio	< 0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobalto	13	25	35	65	90
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Mercúrio	0,05	0,5	12	36	70
Molibdênio	< 4	30	50	100	120
Níquel	13	30	70	100	130
Prata	0,25	2	25	50	100
Selênio	0,25	5	-	-	-
Vanádio	275	-	-	-	-
Zinco	60	300	450	1000	2000

Fonte: adaptado de Cetesb 2006.

2.3.1 Cádmio

O cádmio é um metal de transição, de número atômico 48, peso atômico de 112,4 e densidade 8,642 g cm⁻³. Raramente é encontrado em estado puro na natureza e sua presença no ambiente está diretamente relacionada aos minérios de zinco (ADRIANO, 1986).

A concentração média de cádmio na crosta terrestre é 0,15 mg kg⁻¹. Os teores médios encontram-se na faixa de 0,15 nas rochas ígneas, variando de 0,01 a 0,6 nos basaltos e de 0,01 a 1,6 mg kg⁻¹ nos granitos. As rochas sedimentares apresentam as mais altas concentrações de cádmio, na faixa de 10 a 980 mg kg⁻¹. Já nas rochas metamórficas os teores variam entre 0,04 mg kg⁻¹ nos gnaisses e 0,02 mg kg⁻¹ nos xistos (ALOWAY, 1990).

Em solos não contaminados por fontes antropogênicas, a concentração do metal varia conforme a rocha de origem. Solos formados a partir de rochas ígneas apresentam teores entre 0,1 e 0,3 mg kg⁻¹ de Cd, naqueles derivados de rochas metamórficas a concentração de cádmio se

encontra entre 0,1 e 1 mg kg⁻¹ e em solos oriundos de rochas sedimentares próximo de 11 mg kg⁻¹. Os teores de cádmio podem atingir valores bem mais altos em solos próximos à minérios de zinco, pois a presença desse metal na natureza está intimamente ligada ao zinco. As formas mais comuns encontradas no solo são: livre (Cd²⁺), complexadas (CdCl⁺, CdOH⁺, CdHCO₃⁺, CdCl₃⁻, CdCl₃⁻, CdCl₄²⁻, Cd(OH)₃⁻ e Cd(OH)₄²⁻) e quelatizadas por ligantes orgânicos (ALOWAY, 1990; ADRIANO, 1986; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

A concentração de Cd na solução do solo é governada por diversas reações, tais como: adsorção, fixação e complexação, cuja ocorrência em escala maior ou menor escala depende das condições do meio. Em baixas concentrações do elemento ocorre adsorção ao complexo organo-mineral; em teores mais altos, ocorre precipitação com carbonato e fosfato, o que é facilitado por pH mais alto. Nos solos ácidos, as reações com a matéria orgânica e sesquióxidos são as principais responsáveis pelo controle da sua solubilidade (MALAVOLTA, 1994).

O cádmio pode ser adicionado ao solo através de adubos fosfatados, calcários, pesticidas, efluentes industriais e domésticos, podendo atingir o lençol freático, assim como ser absorvido plantas e ser inserido na cadeia alimentar, causando danos ao meio ambiente e aos seres humanos (POMBO, 1995). Este elemento é amplamente utilizado na fabricação de fungicidas, baterias, no tratamento da borracha, na produção de pigmentos, e na indústria de galvanoplastia (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

2.3.2 Cobre

O cobre, elemento de número atômico 29, peso atômico 63,54 e densidade 8,96 g cm⁻³, está presente em todas as rochas da crosta terrestre (AUBERT; PINTA, 1977). Este elemento de transição externa pertence ao grupo químico IB da Tabela Periódica. O teor de cobre na crosta terrestre é de 0,01 %, sendo o 26º metal em ordem de abundância. Nos solos, o teor total de Cu varia de 2 a 100 mg kg⁻¹, estando os teores médios na faixa de 20 a 30 mg kg⁻¹. Entretanto, em função do material de origem do solo, esse limite pode ser ampliado para 150 mg kg⁻¹, como é o caso dos solos derivados de rochas basálticas e os solos oxidicos de clima tropical (MATIAZZO-PREZZOTTO, 1994). O aporte de cobre ao solo devido a deposições atmosféricas é da ordem de 32542 Mg, no mundo (NIAGRU, 1989).

A forma iônica mais comum de cobre em solos é Cu²⁺. Acima de pH 7, o cobre é complexado estando presente significativamente nas formas CuOH⁺ e Cu₂(OH)₂²⁺. Outra forma

comum de cobre no solo, independentemente do pH é o CuCO_3 (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

O cobre é um elemento de pouca mobilidade nos solos, se acumulando geralmente no horizonte superficial dos solos, entretanto, em solos ácidos e com baixos teores de matéria orgânica este elemento pode apresentar maior disponibilidade (FELIX, 2005).

A matéria orgânica do solo exerce grande influência sobre a disponibilidade de Cu. A complexação do cobre pela matéria orgânica do solo é a mais forte entre os metais de transição divalentes. Os grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, presentes nesses compostos húmicos, formam estruturas negativamente carregadas que apresentam grande afinidade com o cobre (SODRÉ ; COSTA, 2001). O alto grau de seletividade da matéria orgânica do solo para com o Cu se deve a formação de complexos de esfera interna, também conhecido como adsorção específica (GUILHERME; ANDERSON, 1998). Quando presente na solução do solo em baixas concentrações, este é imobilizado principalmente pelos ácidos húmicos, mas a medida que os sítios fortes de ligação vão se saturando, uma maior quantidade de Cu é solubilizada pelos ácidos fúlvicos ou por compostos orgânicos mais simples (McBRIDE, 1989). A adsorção de Cu pode se dar ainda de forma não específica, através da interação eletrostática, estando assim na forma trocável.

No lodo de esgoto a concentração de Cu varia de 240 a 1030 mg kg⁻¹, sendo o Cu proveniente de resíduos da fabricação de fios elétricos e ligas de bronze e latão (PIERRISNARD, 1996).

2.3.3 Níquel

O níquel caracteriza-se como um elemento de transição do grupo VIII da Tabela Periódica. Além disso, é classificado como um metal pesado, cujo número atômico é 28, peso atômico 58,71 e densidade 8,91 g cm⁻³. Apesar de ser um metal com alto potencial de toxicidade, o níquel satisfaz os critérios de essencialidade, o que o credencia como um micronutriente (MALAVOLTA, 1994), evidenciando que toxicidade é uma questão de concentração.

A concentração de níquel na crosta terrestre é em média 0,018%, o que o torna o 25º elemento em abundância na superfície terrestre, sendo duas vezes mais abundante que o cobre (MATIAZZO-PREZZOTTO, 1994). O teor total de Ni em solos varia de 5 a 700 mg kg⁻¹, com um valor médio de 20 mg kg⁻¹ na camada de solo de 0-20 cm de profundidade. Em solos

derivados de serpentina, a concentração total de Ni pode variar de 80 a 7100 mg kg⁻¹ (UREN, 1992). Esta amplitude é causada por vários fatores, incluindo o material de origem do solo, sendo os teores menores que o limite inferior encontrados em solos calcários (SILVA, 1995).

O níquel é encontrado na solução do solo principalmente na forma do aquocomplexo $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Sua atividade diminui com o aumento de pH e da atividade de ligantes orgânicos e inorgânicos pela formação de complexos. Dentre os complexos formados, os mais facilmente encontrados são: NiSO_4 , NiOH^+ , organo-complexos com ácido fúlvico e com ácido cítrico. Além disso, na fase sólida do solo o níquel pode ser encontrado na forma inorgânica, como complexos com óxidos de Fe e Al, e na forma orgânica (UREN, 1992).

O Ni total do solo pode ser dividido aproximadamente nos seguintes compartimentos: 58% na forma residual, 12% ligado à matéria orgânica, 15% associado a óxidos de Fe e Mn, 9% na forma trocável e 6% na forma solúvel (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). O Ni pode ser incorporado ao solo por meio da calagem e do uso de fertilizantes fosfatados, estes últimos podendo conter até 300 mg kg⁻¹ do metal (McGRATH, 1995).

No lodo, alto teores de Ni se devem ao tratamento efluentes proveniente de indústrias que o utilizam na fabricação de ligas metálicas, em baterias e compostos eletrônicos, cosméticos e em catalisadores (BERTONCINI, 2002).

Senesi et al. (1989) e Egreja Filho (2000) destacam a grande afinidade do Ni por materiais orgânicos, principalmente quando esses são adicionados aos solos. Dudley et al. (1987) e Uren (1992) ressaltam que em solos adubados com lodo de esgoto, o Ni encontra-se preferencialmente na forma de complexos orgânicos.

2.3.4 Zinco

O zinco é um elemento de transição do grupo IIB da Tabela Periódica. Possui número atômico 30, peso atômico 63,57 e densidade 7,133 g cm⁻³, o que o caracteriza como metal pesado. É encontrado principalmente em rochas graníticas e basálticas em concentrações que variam de 40 a 100 mg kg⁻¹, respectivamente. O aporte atmosférico mundial proveniente da combustão do carvão, de indústrias que produzem aço e ferro e da atividade vulcânica é da ordem de 1.372.000 Mg ano⁻¹. Os fertilizantes fosfatados contêm de 50 a 1450 mg kg⁻¹ de Zn; os calcários de 10 a 450 mg kg⁻¹, e os pesticidas de 1,3 a 25 mg kg⁻¹. As formas mais comuns

encontradas no solo são: livre (Zn^{2+}) e complexadas: $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{CO})_3$, $\text{Zn}(\text{PO}_4)$ (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

No solo, o Zn encontra-se adsorvido a minerais e compostos orgânicos e, sobretudo, na forma de precipitados. O zinco encontra-se na forma trocável nos óxidos e argilas, e que na matéria orgânica, ocorre tanto complexado aos ácidos fúlvicos, quanto na forma trocável (SPOSITO et al., 1982). Amostras de 20 solos da Nova Zelândia foram submetidas ao fracionamento de Zn, mostrando que a participação de cada fração, em relação ao Zn total, variou entre solos. Na média, 3% do Zn total encontram-se na forma trocável, 5% ligado à matéria orgânica, 9, 18 e 24% associados a óxidos de Mn, de Fe amorfo e cristalino, respectivamente. A fração residual responde por 40% (OLIVEIRA et al., 1999).

Em função da sua origem, a concentração de Zn no lodo de esgoto pode ser alta, principalmente quando o esgoto tem forte contribuição de efluentes de indústrias farmacêuticas, cosméticos, tintas, pigmentos, borrachas, pilhas, galvanoplastia e de fabricação de ligas metálicas (PIRES et al., 2006).

2.4 Mobilidade de metais no solo

A dinâmica dos metais no solo é governada por uma série de reações químicas que ajudam a determinar os riscos ambientais a eles associados. As principais preocupações em relação à adição de metais aos solos são: entrada na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola devido a efeitos fitotóxicos, acúmulo no solo, alteração da atividade microbiana e contaminação de recursos hídricos (PIRES et al., 2006). A fração solúvel em água resulta da partição do metal entre as fases sólida e líquida do solo, e sua importância resulta dela representar a quantidade prontamente biodisponível no ambiente, bem como de ser passível de movimentação em profundidade no perfil do solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1995). Nesse sentido, algumas reações químicas como precipitação, oxi-redução, adsorção e complexação, afetam a solubilização desses metais e a cinética química dos processos (CAMARGO et al., 2001) (Figura 1).

Figura 1 – Esquema das reações que controlam o teor de metais presentes na solução do solo (adaptado de Mattigod et al., 1981)

A possibilidade de existirem inúmeros equilíbrios faz com que os metais ocorram no solo sob diversas formas: adsorvidos eletrostaticamente aos sítios de troca; incorporados à superfície da fase inorgânica; participando de reações de precipitação e dissolução; ligados a compostos orgânicos; na solução do solo. Destas, consideram-se como disponíveis às plantas e outros organismos, os metais em formas solúveis, dissolvidos na solução do solo, ou na forma trocável (BECKETT, 1989; ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 1992).

A movimentação dos metais no solo é um tema que tem sido muito estudado. Nessas pesquisas tem-se observado que os metais Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se conseqüentemente na superfície dos solos contaminados, enquanto Zn, Mn, Ni e principalmente o Cd, com mobilidade relativamente elevada, apresentam maior risco de contaminação da água subterrânea (AMARAL SOBRINHO et al., 1998).

O destino de metais em solos é controlado principalmente por reações de precipitação em superfícies minerais. Fases precipitadas no solo reduzem significativamente a toxicidade e a biodisponibilidade dos elementos, isolando metais em fases relativamente estáveis de baixa solubilidade (PELTIER et al., 2005).

A retenção de metais sob formas iônicas pelos colóides do solo é um processo importante para a manutenção da qualidade ambiental, pela diminuição da mobilidade, biodisponibilidade e transporte em ambiente aquático e no solo (AMARAL SOBRINHO et al., 1998). A compreensão dos mecanismos de adsorção e sua quantificação são fundamentais para o entendimento dos possíveis destinos dos metais poluentes em solos contaminados, possibilitando o controle ambiental preventivo.

2.5 Adsorção de metais em solos

O termo retenção ou sorção pode e deve ser usado quando o mecanismo de remoção do soluto da solução não é conhecido (SOARES, 2004). Adsorção é o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (SPOSITO, 1989). Esta terminologia deveria ser usada apenas para descrever a formação de complexos do soluto com os sítios de superfície, porém este termo é utilizado freqüentemente para descrever a remoção do soluto da solução independentemente do mecanismo ocorrido (BUCHTER et al., 1989). Segundo Ford et al. (2001), o termo adsorção pode ser empregado principalmente quando não se conhece o mecanismo de interação entre um íon e uma superfície sólida.

A adsorção é considerada o mais importante processo regulador da concentração de metais na solução do solo. As reações de adsorção-dessorção de metais nas superfícies dos constituintes coloidais do solo são consideradas responsáveis pela concentração na solução do solo e conseqüentemente pela disponibilidade às plantas (SWIFT; McLAREN, 1991).

Os principais mecanismos envolvidos na adsorção dos metais, de acordo com Camargo et al. (2001) são: troca iônica, adsorção não específica ou de esfera externa; adsorção específica ou de esfera interna; e a complexação com o material orgânico do solo (quelação).

A adsorção não-específica ou de esfera-externa ocorre como resultado da ação de forças eletrostáticas entre cátions metálicos presentes na solução do solo e a superfície carregada com cargas negativas dos colóides. Estas interações eletrostáticas ocorrem quando um íon carregado entra no campo de influência de uma superfície sólida com carga líquida superficial de sinal contrário (FORD et al., 2001). Esse tipo de adsorção é de baixa energia, ou seja, os metais encontram-se em equilíbrio dinâmico com a solução do solo. O cátion adsorvido não-especificamente mantém sua água de solvatação, enquanto na adsorção de esfera interna há perda da água de solvatação. Nos complexos de esfera externa a valência do cátion é considerada como

o principal fator determinante da seletividade de imobilização na superfície dos colóides (SPOSITO, 1989).

A ocorrência de adsorção específica ou de esfera interna se deve a elevada afinidade existente entre a superfície adsorvente e os cátions livres em solução. Neste tipo de adsorção os íons penetram na estrutura do átomo e ligam-se por meio de ligações covalentes ou iônicas com os grupos O e OH da superfície do solo. Este mecanismo de adsorção explica a razão pelo qual o solo adsorve determinados íons em concentrações superiores à capacidade de troca catiônica (YONG et al., 1992; PHILIPS, 1999). Os principais fatores que interferem nessa afinidade são a relação entre a valência e o raio iônico do cátion e a polaridade do cátion quando submetido a um campo elétrico. Nos dois casos o raio iônico desempenha papel fundamental, uma vez que um maior raio iônico implica em menor campo elétrico capaz de manter a água de solvatação em face à competição pela complexação pelo grupo funcional da superfície coloidal. Além disso, o maior raio iônico permite ampla expansão da configuração eletrônica e maior tendência de distorção (polarizibilidade) mediante um campo elétrico, o que é pré-requisito para a ocorrência de ligações covalentes como as que existem nos complexos de esfera interna.

Os principais tipos de ligações químicas envolvidas entre os átomos na adsorção específica são: covalente, onde ocorre o compartilhamento de elétrons de ambas as espécies iônicas envolvidas; e covalente-coordenada, onde o compartilhamento ocorre somente por uma das espécies iônicas envolvidas (YONG et al., 1992).

A adsorção não-específica é altamente dependente do balanço de cargas elétricas na superfície coloidal, uma vez que se fundamenta na atração eletrostática. Por sua vez, a adsorção específica mostra-se pouco dependente da carga superficial do colóide, embora o aumento das cargas negativas dos colóides facilite a aproximação e reação entre os cátions metálicos e os grupos funcionais dos colóides. A eletronegatividade é um fator importante para determinar qual cátion será quimiossorvido preferencialmente. Para cátions divalentes, a ordem de preferência, baseada na eletronegatividade, é a seguinte: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Sr}$ (MEURER, 2000).

Em solos de regiões tropicais altamente intemperizados, com predominância de cargas variáveis, o pH é o principal fator determinante do balanço de cargas no solo e sua elevação determina aumento de cargas negativas por meio de desprotonação de H^+ ou ligação de OH^- à

superfície coloidal. A redução de pH, por outro lado, leva ao aumento das cargas positivas por meio de protonação de H^+ ou remoção do íon OH^- do colóide.

Gomes et al. (2001) obtiveram em solos brasileiros as seguintes ordens decrescentes de seletividade de adsorção de alguns metais: $Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$; e $Pb > Cr > Cu > Cd > Ni > Zn$. Os mesmos autores observaram por meio de correlações estatísticas que pH, para Pb; pH e CTC, para Cd, Cr e Ni; e carbono orgânico, argila e teor de gibsitita, para Cu; foram as propriedades edáficas que melhor explicaram a seletividade de adsorção. O teor de zinco adsorvido não se correlacionou significativamente com as características químicas e mineralógicas estudadas: pH, CTC, carbono orgânico e teores de argila, óxidos de Fe e Al, hematita, goetita e gibsitita.

A biodisponibilidade dos metais é afetada por fatores como a CTC, o teor de matéria orgânica e o pH do solo (MELO, 1997). A maioria dos metais tem a sua disponibilidade às plantas acentuada em meio ácido e, por outro lado, reduzida pela elevação do pH (RAIJ, 1991).

Um tipo de reação muito semelhante à adsorção de esfera interna em partículas minerais é a reação entre ligantes orgânicos e metais livres, a qual se reserva a designação de complexação. Tanto a formação de complexos entre metais e ligantes orgânicos e entre metais e ligantes inorgânicos podem ser entendidos por meio da classificação entre ácidos e bases de Lewis e o conceito de duros e moles (Quadro 2):

- Ácidos de Lewis: são espécies químicas (átomos, moléculas ou íons) que possuem um orbital vago para acomodar um par de elétrons;
 - *Ácidos duros*: são aceptores de elétrons altamente carregados com carga positiva, de pequeno tamanho, não sendo facilmente excitados por outros elétrons, sem polarizibilidade (capacidade dos orbitais eletrônicos se deformarem na presença de um campo elétrico e fazerem com que o centro de carga positivo e negativo não coincidam, gerando certa polaridade temporária) e associados a bases duras por meio de ligações iônicas;
 - *Ácidos moles*: são aceptores de elétrons com pequena carga elétrica, tamanho relativamente grande e possuem elétrons externos facilmente excitados. São polarizáveis e reagem com bases moles por meio de ligações covalentes;

- Bases de Lewis: espécies químicas, que podem ser átomos, moléculas ou íons, contendo pelo menos um par de elétrons na camada de valência, os quais podem ser compartilhados em ligação covalente;
 - *Bases duras*: são doadores de elétrons com baixa polarizabilidade, altamente eletronegativos e de difícil oxidação, além de não possuírem orbitais eletrônicos vazios de baixa energia;
 - *Bases moles*: são doadores de elétrons com alta polarizabilidade, baixa eletronegatividade e com forte tendência para oxidação, e está associado com orbitais eletrônicos vazios e de baixo posicionamento.

A teoria dos ácidos e bases duros e moles prevê que bases duras tendem a se unir a ácidos duros e bases moles preferem se unir a ácidos moles (BERTON, 1989; HARTER; NAIDU, 1995).

Ácidos de Lewis	Bases de Lewis
<i>Ácidos duros</i>	<i>Bases duras</i>
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Se^{+3}	H_2O , OH^- , F^- , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cl^- , CO_3^{-2} , ClO_4^- , NO_3^- , ligantes orgânicos com grupos funcionais carboxílicos e/ou fenólicos
<i>Ácidos de transição</i>	<i>Bases de transição</i>
Fa^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2}	Br^- , NO_2^- , N_2
<i>Ácidos moles</i>	<i>Bases moles</i>
Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Zn^+ , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Sn^{+2}	I^- , CN^- , CO , ligantes orgânicos com grupos funcionais contendo N e/ou S

Fonte: Adaptado de Sparks (1995).

Quadro 2- Classificação em ácidos e bases de Lewis e segundo o conceito de duros e moles

Pelas informações contidas na Tabela 5, os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, comumente encontrados em lodos de esgoto, são ácidos moles ou de transição no caso do Cr e do Pb. Dessa forma, os metais Cd, Cu, Ni e Zn na forma livre na solução tendem a serem complexados (ligações covalentes) pelos ligantes orgânicos que possuem grupos funcionais com N ou S. Desse modo, a reação desses metais (ácidos moles) com os grupos carboxílicos e fenólicos das moléculas orgânicas (bases duras) deve ser predominantemente de origem eletrostática (adsorção não-específica) devido a falta de afinidade entre ácidos e bases. No caso do Cr e do Pb, estes

apresentam afinidade pelos três tipos de bases, competindo com os ácidos duros pelos sítios eletrostáticos e com os ácidos moles na formação de complexos por meio de ligações covalentes.

A estabilidade do complexo metal-ligante (M-L) é dada pela constante de estabilidade:

$$K = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Muitos pesquisadores sugerem que a mobilidade de metais em solos tratados com lodo de esgoto é nula ou muito baixa. Em contrapartida, parte da comunidade científica questiona a persistência da capacidade do solo em reter tais elementos, em função do tempo, dos níveis de ocorrência de contaminação, dos fatores climáticos envolvidos e das taxas de degradação da carga orgânica dos diferentes resíduos contaminantes (McBRIDE et al, 1995; CAMOBRECO et al., 1996 e McBRIDE et al, 1997).

A maioria dos estudos de adsorção de metais com componentes do solo, como óxido de ferro, considera apenas tempos de reação relativamente curtos, de poucas horas (FORBES et al. 1976; BENJAMIM; LECKIE, 1981). No entanto, como demonstrado por Bruemmer et al. (1988), a adsorção de metais pode continuar aumentando mesmo após várias semanas de reação. Com o passar do tempo, maior quantidade do metal é mobilizada. Para Kuo e Mikkelsen (1980) e Mckenzie (1980) isto é devido ao envelhecimento ou cristalização dos produtos de reação. Os autores também observaram que o contínuo aumento da quantidade adsorvida com a elevação do tempo de reação resultou na diminuição do pH₅₀, ou seja, valor de pH onde se tem 50% da adsorção máxima.

2.6 Isotermas de adsorção

As isotermas de Freundlich e Langmuir são muito utilizadas para avaliar a adsorção de metais. Olsen e Watanabe (1957) usaram tais equações para solos e desde então têm sido amplamente empregadas para inúmeros cátions e ânions (FITTER; SUTTON, 1957; BALLAUX; PEASLEE, 1975; RYDEN et al., 1977; BARROW, 1978; MEAD, 1981; SIBBESSEN, 1981; SINGH, 1984; WONG et al., 1990; ALLEONI, 1996).

Goldberg e Sposito (1984) mostram como diferentes modelos de adsorção derivam de uma equação geral:

$$x = \frac{b.K.c^\beta}{1 + K.c^\beta}$$

onde x é quantidade de elemento adsorvido por unidade de massa do solo; c , a concentração do elemento na solução de equilíbrio e b, k e β são parâmetros empíricos.

A isoterma de Freundlich é um caso especial da equação 1 onde: $\beta = n$, $b = 1$; $0 < \beta < 1$ e o produto $K.c^n < 1$:

$$x = K.c^n$$

Esta equação tem sido, freqüentemente, utilizada, para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos pelo solo. Na forma linear:

$$\log x = \log K + n \log c$$

Olsen e Watanabe (1957) foram os primeiros pesquisadores a utilizarem a equação de Langmuir para descrever a adsorção de fosfato em solos. A partir daí passou a ser amplamente utilizado para inúmeros cátions e ânions. Ela também é um caso especial da equação 1, quando β é igual a 1, sendo representada como:

$$x = \frac{b.K.c}{1 + K.c}$$

ou sob a forma linear, mais comumente utilizada em estudos de solo:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{b} + \frac{1}{K.b} \cdot \frac{1}{c}$$

No caso do modelo de Langmuir o parâmetro K é denominado termo de afinidade, refletindo a taxa relativa de adsorção e dessorção no equilíbrio, enquanto que o parâmetro b é denominado de adsorção máxima.

Em muitos estudos de comportamento de metais no solo há interesse em se determinar o coeficiente de distribuição K_D , utilizado em estudos de avaliação de risco e no estabelecimento de valores limites de concentrações de metais na elaboração de normas por órgãos controladores. Este coeficiente de distribuição corresponde a uma faixa restrita de concentrações, em geral baixas, que resulta na porção linear das isotermas de adsorção. O coeficiente de distribuição também se origina de uma condição especial da equação 1, onde $b = \beta = 1$ e $K.c < 1$. Assim tem-se:

$$x = K_D.c$$

Para melhorar o ajuste da equação aos dados experimentais, Holford et al.(1974) propuseram a equação de Langmuir com duas etapas de adsorção:

$$x = \frac{K_1 b_1 c}{1 + Kc} + \frac{K_2 b_2 c}{1 + Kc}$$

Mead (1981); Ryden et al. (1977) e Ballaux e Peaslee (1975), utilizaram dois, três e seis termos de adsorção para compor o modelo de Langmuir, respectivamente.

Outras equações semelhantes foram desenvolvidas: Gunary (1970), Harter e Baker (1977), Griffin e Au (1977) e Sibbesen (1981), entre outros.

2.7 Dessorção de metais

A concentração de metais na solução do solo é governada pelos processos de adsorção, dessorção, precipitação e dissolução, controlados principalmente pela acidez e pelo potencial redox do solo (ROSS, 1994; MOREIRA, 2004).

A disponibilidade de metais nos solos para as plantas depende da sua dessorção na superfície dos materiais coloidais do solo para a solução (SWIFT; McLAREN, 1991; RUBIO et al., 2003; CASAGRANDE et al., 2004). Bolt et al. (1986) afirmaram que o conhecimento do processo de dessorção de metais no solo é tão importante quanto o conhecimento dos mecanismos de adsorção.

Comparativamente aos estudos de adsorção (McLAREN; CRAWFORD, 1973; JARVIS, 1981; McLAREN et al., 1981; SANDERS, 1982; ZHU; ALVA, 1993), pode-se afirmar que pouco tem sido feito quanto à dessorção de metais, havendo dificuldades metodológicas para sua execução. Embora os estudos de adsorção de metais em solos sob condições tropicais sejam relativamente abundantes, poucos têm examinado o processo da dessorção (HOGG et al., 1993). Isto é contraditório porque em situações de deficiência de nutrientes é o processo de dessorção que controla a quantidade e a taxa da liberação dos elementos para a planta (BOLT et al., 1986).

Segundo Gao et al. (2003), a dessorção de metais depende do teor livre do elemento na solução do solo, do pH do solo, da temperatura, da quantidade do elemento adicionado e do tempo de contato entre o solo e a solução. McBride (1989) relata que o abaixamento do pH favorece a dessorção de metais, pois os íons H^+ podem deslocar parte dos metais adsorvidos em forma não trocável.

Nos estudos de troca iônica, a forma do íon é idêntica na adsorção e na dessorção. Entretanto, o processo de dessorção pode ser afetado pela histerese (EVANGELOU, 1998). Os metais ligados à matéria orgânica são rapidamente adsorvidos, enquanto a dessorção ocorre de modo mais lento (YIN et al., 2001). Assim, a liberação tende a ser lenta e/ou incompleta, em razão da histerese, pois os complexos de esfera interna requerem energia de ativação grande para o processo de dessorção (McBRIDE, 1989). O efeito da histerese é afetado pela duração do período de equilíbrio (EVANGELOU, 1998). Assim, a histerese ela tende a ser mais intensa quanto maior for o tempo de contato do solo com o elemento (BARROW, 1985; PADMANABHAM, 1983, CASAGRANDE et al., 2001).

2.8 Interação pH e metais

A principal variável investigada em estudos de adsorção é o pH e isso se deve ao efeito significativo do mesmo sobre a fração do metal adicionado que é adsorvido (JENNE, 1998). O pH é o principal fator que governa as reações de adsorção de metais por colóides orgânicos e inorgânicos do solo (UREN, 1992).

Segundo Takahashi e Imai (1983) a reação de adsorção pode consistir em uma troca a baixo pH e/ou baixa concentração do metal ou ser decorrente da precipitação de hidróxido metálico, seguida de dissolução e posterior adsorção na superfície coloidal, em condições de elevados valores de pH e concentração. Um terceiro mecanismo, ainda desconhecido segundo os autores, ocorre a valores de pH e concentrações intermediárias em relação às anteriores.

A adsorção é acompanhada de liberação de prótons, sendo estes considerados os maiores competidores pelos sítios de adsorção (FARRAW et al., apud MAGUIRRE et al., 1981). A entrada de um cátion divalente no sítio corresponde à saída de 1 ou 2 íons H^+ , o que diminui o pH. Muitas das argilas estudadas por Maguirre et al. (1981), apresentaram pouca capacidade adsortiva em pH 4,0. Portanto, quanto menor o pH, menor será a capacidade de retenção de metais.

Maguirre et al. (1981) observaram que sob pH superior a 6,0, resta na solução do solo uma concentração de metais extremamente pequena. Segundo McBride (1989), a adsorção de metais geralmente torna-se mais específica, ou seja, com estrutura fechada e com enlace em

ponte, à medida que o pH aumenta, e torna-se não-específica, com uma estrutura aberta que mantém a reversibilidade da reação, em pH baixo (Figura 2).

A adsorção de metal dependente de pH tem sido usualmente modelada assumindo duas classes de sítios:

- sítios de troca de íons, ou sítios de adsorção não específicos que trocam cátions do eletrólito suporte fracamente ligados, íons metálicos hidratados, representando complexos de esfera externa

- sítios de adsorção específica: sítios hidroxilados de superfícies anfotéricas (Al-OH, Si-OH), os quais hidrolisam.

Assim, os íons metálicos ligam-se diretamente aos grupos superficiais -O e -OH e não são facilmente deslocados pelos íons do eletrólito, pois formam complexos de esfera interna (SPOSITO, 1984; SCHINDLER et al., 1987; COWAN et al., 1992; ZACHARA et al., 1993). O efeito do pH sobre a adsorção de íons metálicos depende do metal envolvido e da superfície na qual ela ocorre (BARROW; WHELAN, 1998). Mellis et al. (2004) estudando a adsorção de níquel em solos ácidos, observaram que para valores de pH acima de 6,5, praticamente todo Ni adicionado foi adsorvido. A retenção de Ni, Cd, Zn e Cu em sistemas competitivos e teores elevados de metais é altamente relacionada ao aumento de pH (BASTA; TABATABAI, 1992). Por outro lado, a dessorção de metais é favorecida pelo abaixamento do pH, pois os íons H^+ podem deslocar uma fração dos metais adsorvidos em forma não trocável (McBRIDE, 1989). Schultz et al. (1987), estudando a adsorção/dessorção de Pb, Cu, Zn, Ni, Cd e Cr (III) sobre ferridrita, determinaram que o abaixamento do pH para 4,5 promoveu uma considerável dessorção dos metais, porém, uma fração de todos os metais ainda permaneceu adsorvida, com exceção do Cd. Covelo et al. (2004), estudando a adsorção/dessorção de metais em sistema competitivo, verificaram competição favorável de Pb, Cr e Cu pelos sítios de adsorção com relação a Cd, Ni, e Zn, sendo o Cd o elemento com maior capacidade de dessorção no sistema. Piarengeli et al. (2005) mostrou o efeito do pH na dessorção de Cd em Latossolos verificando que o aumento do pH diminuiu a dessorção. Além disso, segundo os mesmos autores, a dessorção de Cd não depende apenas do pH, mas também das características físicas, químicas e mineralógicas dos solos.

Figura 2 - Adsorção específica e não específica (McBRIDE, 1989)

2.9 Interação da matéria orgânica com metais

A matéria orgânica é um componente chave na qualidade dos sistemas agrícolas em razão de seu conteúdo e sua qualidade serem os mais importantes fatores que mantêm a fertilidade dos solos e a sustentabilidade dos agroecossistemas (REEVES, 1997). Em solos altamente intemperizados das regiões tropicais e subtropicais, a matéria orgânica exerce papel importante

no fornecimento de nutrientes às culturas, na retenção de cátions, na complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, na estabilidade da estrutura, na infiltração e retenção de água, na aeração e na atividade e diversidade microbiana (STEVENSON, 1994).

Segundo Cantarella et al. (1992), os teores de metais no solo aumentam com o aumento da matéria orgânica, sendo os teores máximos encontrados em solos contendo 50 a 150 g dm⁻³ de matéria orgânica. Acima de 150 g dm⁻³ de matéria orgânica há uma tendência de decréscimo até atingir valores mínimos em solos orgânicos. Este decréscimo pode ser explicado pelo fato de compostos minerais serem a fonte primária de micronutrientes no solo e, com o aumento de matéria orgânica, a proporção de metais ligados a esta fração torna-se menor, devido ao decréscimo simultâneo da densidade do solo.

Em suma, a matéria orgânica do solo é um importante reservatório de metais, porém o percentual disponível desses elementos às plantas depende da natureza dos complexos formados, da atividade microbiana, do pH e do potencial de oxi-redução, dentre outros.

A matéria orgânica oferece sítios para a troca de cátions, mas a grande afinidade dos metais com a matéria orgânica é devida a ligantes ou grupos que formam complexos ou quelatos com esses metais. Os principais grupos funcionais que tomam parte nas reações são os carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, enólicos e alguns tipos de grupos carbonila (STEVENSON, 1991). Sabe-se que a força de ligação dos metais com a matéria orgânica varia desde ligações consideradas fracas, atração eletrostática, até ligações fortes em função da formação de quelatos (STEVENSON, 1991). Ainda, as diferentes frações da matéria orgânica do solo influenciam a disponibilidade de metais pela formação de quelatos e complexos, além de promoverem a mobilização vertical de quelatos organometálicos solúveis (ROSS, 1994).

O fenômeno da quelação no solo afeta a solubilidade dos metais, aumentando, conseqüentemente, a sua mobilidade, tanto por difusão como por fluxo de massa. Vários fatores contribuem para a estabilidade dos quelatos de metais no solo: o número de anéis formados por uma molécula do agente quelante; o tamanho dos anéis e a natureza dos átomos doadores de elétrons (LEHMAN, 1963). Outros fatores ligados diretamente ao ambiente onde ocorre a reação são importantes na estabilidade dos quelatos. Entre eles destaca-se o pH do meio. Uma vez que o agente quelante é uma base de Lewis, ele reagirá com um ácido de Lewis, formando uma ligação covalente coordenada inclusive com o íon hidrogênio. O íon hidrogênio é capaz de competir com

o íon metálico pelo mesmo lugar do quelante nos casos em que a constante de equilíbrio é muito baixa (CAMARGO, 1991).

Diversos constituintes orgânicos do solo, como aminoácidos, ácidos mono, di e tricarboxílicos, polifenóis, podem reagir com vários elementos, entretanto, devido à maior porcentagem dos ácidos fúlvicos e húmicos na matéria orgânica do solo, a contribuição deles na complexação dos elementos é maior. As combinações de metal e matéria orgânica insolúvel são associadas ao ácido húmico e as combinações de metal e matéria orgânica solúvel em água são associadas ao ácido fúlvico (STEVENSON, 1991).

McBride (1994) propôs a seguinte sequência de preferência na complexação pela matéria orgânica: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Mg}$. Os metais listados no início da ordem tendem a formar complexos de esfera interna com os grupos funcionais por coordenação direta, e os últimos preferem formar complexos de esfera externa, tornando-se trocáveis. O autor ainda ressalva que os complexos formados podem ser solúveis ou não, o que afeta a sua disponibilidade.

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) a constante de estabilidade dos metais referentes à formação de complexos organo-metálicos no solo varia de acordo com a seguinte sequência: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn}$. Dados obtidos dos mesmos autores mostram que a ordem de afinidade os metais pelos ácidos húmicos é: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$, enquanto que para os ácidos fúlvicos esta ordem é: $\text{Pb} = \text{Cu} > \text{Zn} = \text{Ni} = \text{Mn}$.

Conforme Cantarella et al. (1992), a fração ativa da matéria orgânica do solo, constituída principalmente por materiais de fácil decomposição, é a maior responsável pela formação de complexos organo-metálicos solúveis. Uma das maneiras pela qual tais complexos contribuem para o aumento da disponibilidade de micronutrientes para as culturas é pelo efeito de “proteção”, evitando que sejam insolubilizados, mantendo-os em solução. Trata-se na verdade de uma competição entre os equilíbrios de precipitação e o equilíbrio de complexação: uma grande afinidade do metal para com ligantes orgânicos reverte a tendência dos mesmos se precipitarem,

Alguns complexos solúveis são produzidos e degradados periodicamente nos solos através da atividade microbiana. Concentrações altas desses produtos podem ser encontradas na rizosfera ou em zonas localizadas do solo, como em locais próximos a resíduos em decomposição.

Em algumas situações, a aplicação de grandes quantidades de resíduos orgânicos com relação C/N alta pode provocar uma diminuição na disponibilidade de metais. Uma das possíveis razões é a imobilização dos elementos pela microflora do solo, durante o processo de decomposição dos resíduos incorporados (STEVENSON, 1991).

Complexos metálicos de baixa solubilidade, formados com frações orgânicas mais estáveis do húmus, pouco contribuem para o fornecimento de micronutrientes às plantas. Em alguns casos, esses complexos causam inclusive a diminuição da disponibilidade dos micronutrientes. Por outro lado, em solos contendo níveis muito elevados de metais, a formação desses complexos pode ser benéfica se o complexo reduzir a concentração do elemento a níveis não tóxicos às plantas (CANTARELLA et al., 1992).

Pierangeli et al. (2005) ressaltam a dificuldade de comparação entre resultados dos vários trabalhos existentes na literatura sobre a influência da matéria orgânica na retenção de metais. Isso ocorre porque a matéria orgânica apresenta diversos grupamentos funcionais reativos, responsáveis pela retenção de metais tais como grupos amino; imino; carboxila; fenólico; alcoólico; carbonila e sulfidril. Ainda segundo os autores, a matéria orgânica com predominância de grupos carboxílicos certamente terá comportamento distinto de uma outra em que prevalecem grupos nitrogenados. Assim, o ideal, seria caracterizar a matéria orgânica do solo antes de se proceder a estudos de adsorção/dessorção.

2.10 Interação dos óxidos de ferro com os metais

Ocorrendo sob concentrações relevantes nos solos, os óxidos de Fe e Al são de elevada importância para a adsorção e apresentam afinidades distintas quanto à adsorção de metais. Além do mais, as ligações formadas entre os metais e as superfícies dos óxidos são altamente dependentes de pH (FORBES et al., 1976; BARROW et al., 1981; OKAZAKI et al., 1986; BIBAK, 1994).

A ocorrência dos óxidos de ferro em solos das regiões tropicais se dá sob a forma de alguns minerais cristalinos, dentre os quais predominam a goetita e a hematita, e as formas mal cristalizadas como a feridrita (KAMPF; CURI, 2000). Segundo Meurer (2000), a goetita e a hematita podem adsorver especificamente metais na seguinte ordem de preferência: $Cu > Pb > Cd > Co > Ni > Mn$.

Solos com teores semelhantes de óxidos de ferro podem diferir apreciavelmente quanto à capacidade de reter metais, dependendo da natureza desses óxidos (HARTER, 1979). Conforme Silveira et al. (1999), em solos muito intemperizados, com predominância de mineralogia oxidica na fração argila, os óxidos e hidróxidos de Fe e Al, mesmo em baixas concentrações influenciam significativamente a adsorção de metais, devido a acentuada afinidade destes pela superfície reativa dos óxidos.

Entretanto, não apenas o conteúdo dos óxidos é importante, mas também sua natureza e grau de cristalinidade (ALLEONI, et al., 2005). Espécies amorfas ou mal cristalizadas de óxidos de Fe são freqüentes no solo e possuem maior superfície específica quando comparados com as formas cristalinas, o que torna a adsorção mais intensa nessas formas pouco cristalinas (GOLDBERG et al., 2001). A gibsitita é praticamente o único óxido de alumínio cristalino presente em solos das regiões tropicais e comum em Latossolos e Argissolos brasileiros, estando seus teores intimamente ligados ao grau de intemperismo desses solos (FONTES; WEED, 1996; ALLEONI, 1996). As formas mal cristalizadas de óxidos de Al possuem maior superfície específica e, portanto, maior reatividade em relação à adsorção (BOHN, 1979).

Em estudos de adsorção de longa duração, foi observado que a adsorção de metais por óxidos de Fe e Al, acontecia em duas etapas: uma rápida, na superfície de troca ou adsorção e outra representada por um processo lento e contínuo de adsorção.

A adsorção lenta foi caracterizada como:

- substituição por um íon da matriz;
- passagem do íon para a fase sólida, através de um processo ativo (cristalização);
- difusão dos íons nos microporos (BACKES et al., 1995; KINNIBURGH; JACKSON, 1981).

É possível se estabelecer uma ordem de seletividade dos metais com relação à adsorção nos óxidos. Em alguns casos, metais podem apresentar seletividades não muito diferentes, mas ainda assim é possível distingui-los com base na tendência do metal em se hidrolisar (GERTH; BRUMMER, 1983, apud McBRIDE, 1989).

A mineralogia tem implicações na magnitude das cargas elétricas dos solos das regiões tropicais, sobretudo nos horizontes subsuperficiais, nas quais há altos teores de gibsitita e de caulinita, além de menores teores de matéria orgânica em relação à camada superficial (SILVEIRA; ALLEONI, 2003). Segundo revisão feita por Uren (1992), tanto para solos como

para caulinita e óxidos de Fe, Al e Mn, a ordem relativa de adsorção é: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$. Os autores sugerem que em solos argilosos os colóides inorgânicos dominam as reações de adsorção, enquanto os colóides orgânicos são dominantes apenas em solos arenosos e turfosos. A caulinita, para Mattigod et al. (1979), normalmente com alta cristalinidade, baixa capacidade de troca de cátions e baixa superfície específica, pouco contribui para a adsorção do níquel no solo.

Conforme McBride, citado por Backes et al. (1995), a menor reversibilidade dos metais adsorvidos em óxidos ocorre porque a quimiossorção está quase sempre envolvida, fazendo com que a energia de ativação para a dessorção seja muito maior que a da adsorção. Dessa maneira, a velocidade de dessorção a temperatura ambiente, se torna mais lenta que a velocidade de adsorção, permitindo a incorporação do metal na matriz oxidica. Pierangeli et al. (2005), destacam a importância de se entender o comportamento adsorptivo e dessorptivo dos metais em cada ambiente e situação, bem como a padronização dos procedimentos usados nos estudos, pois estes são essenciais para dar suporte às análises de risco e estimativa de formas de ocorrência dos metais.

2.11 Comportamento de metais em solos contaminados

Solos contaminados com metais também podem ser objeto de estudos de adsorção. Nesse sentido, Delmas et al. (2002) trabalhando com amostra de solos poluídos pelo tráfego de veículos em rodovias, estudaram a adsorção de Pb e Zn pelos mesmos, concluindo que as elevadas concentrações iniciais não impediram a adsorção de quantidades adicionais significativas desses metais.

Estudos de adsorção e dessorção de metais já foram conduzidos adicionando-se agentes complexantes às soluções em equilíbrio com amostras de solo ou seus constituintes (HONG; DARBAN et al. 2000). Zhou et al (2003) detectaram efeito negativo da adição de ácidos orgânicos e EDTA na adsorção de Cd, evidenciando que a capacidade desse metal em formar complexos diminuiu a concentração da forma catiônica livre em solução. Esse é um aspecto interessante a ser considerado em estudos de dessorção, visto que na solução do solo ânions orgânicos e inorgânicos podem competir pelo metal em solução, afetando o relacionamento do mesmo com a fase sólida adsorvente. Nascimento (2006), avaliou a capacidade de seis quelantes

na dessorção de Cd, Pb, Zn, Cu e Ni em um solo contaminado, verificando alta capacidade dos agentes quelantes sintéticos DTPA e EDTA em dessorver metais.

Williams et al. (1980) estudaram a mobilidade dos metais Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn num solo ácido de textura argilosa tratado com lodo de esgoto. Foram aplicadas doses anuais de 180 Mg ha⁻¹ em base seca de lodo de esgoto. Após três anos de sucessivas aplicações, os autores verificaram pouca ou nenhuma mobilidade dos metais pelo perfil do solo. Os autores consideraram todos os metais praticamente imóveis no solo, atribuindo este fato às possíveis reações de retenção desses elementos.

Bertoncini (1997), verificou a possibilidade de lixiviação de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn através de um experimento conduzido em tubos de percolação utilizando-se três solos de regiões tropicais: Neossolo Quartzarênico (NQ), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), e Latossolo Vermelho (LV), aos quais foram incorporadas sucessivas quantidades de lodo de esgoto. Os elementos Cd, Cr e Zn não foram detectados nos lixiviados, provavelmente devido ao pH estar entre 6,5 a 7,5, valores esses observados em todos os tratamentos com lodo. Nesta condição, pode ter ocorrido a co-precipitação desses elementos junto a óxidos de ferro e alumínio, determinando a baixa solubilidade desses cátions. O Cu, por sua vez, foi lixiviado no LV e no NQ, sendo que em ambos os casos, a lixiviação do elemento esteve correlacionada ao arraste de substâncias orgânicas. A lixiviação de níquel ocorreu somente no solo NQ, provavelmente em função da baixa capacidade de retenção do mesmo.

Atualmente há diversos trabalhos na literatura que avaliaram a mobilidade de metais em solos tratados com lodo de esgoto (PIGOZZO et al., 2004; RUBIO et al., 2003; OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001). Porém, pouquíssimos trabalhos quantificam a capacidade de adsorção e dessorção desses solos.

2.12 Biodisponibilidade de metais no lodo

Os metais geralmente encontrados no lodo de esgoto são chumbo, níquel, cádmio, cromo, cobre e zinco, sendo suas concentrações função da natureza e intensidade da atividade industrial, bem como em função do tipo de processo empregado no tratamento dos esgotos (MATTIGOD; PAGE, 1983). Normalmente, o esgoto doméstico apresenta menores teores de metais que o esgoto industrial. Lodos de esgoto condicionados com polímero apresentam maior biodisponibilidade de metais em relação àqueles condicionados com cloreto de férrico e óxido de

cálcio (PIRES; MATTIAZZO, 2003). A biodisponibilidade de metais está diretamente relacionada às características químicas do lodo de esgoto e do solo (SILVEIRA et al., 2003).

Biodisponibilidade é a quantidade ou concentração de um elemento ou substância química que pode ser absorvida por um organismo vivo, criando, assim, um potencial de toxicidade ou fornecendo a quantidade essencial ao seu desenvolvimento (PARAMETRIX, 1999).

Aplicações sucessivas e em longo prazo de lodo de esgotos podem conduzir a um acúmulo de metais nos solos agrícolas (LÓPEZ-MOSQUERA et al., 2000) e, mesmo considerando um curto período de aplicação de lodo de esgotos, os níveis de metais no solo podem ser aumentados consideravelmente. Diversos autores observaram aumento dos teores de Cu, Cr, Ni e Zn em solos que receberam aplicações de lodo de esgoto (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001; PIGOZZO et al., 2004; NASCIMENTO et al., 2004). Os metais podem alcançar níveis fitotóxicos no solo, prejudicando o rendimento das colheitas, além de reduzir a atividade biológica do solo, e uma vez inseridos no sistema agrícola entram na cadeia alimentar, causando diversos danos (OBRADOR et al., 1997; MORENO et al., 2003; WANG et al., 2003). Além disso, em função das condições ambientais e da taxa em que são acrescentados aos solos, os metais chegam a ser lixiviados no perfil do solo e atingir os lençóis freáticos, ocasionando problemas ambientais ainda maiores (SILVEIRA et al., 2003b).

Há dois aspectos a serem considerados a respeito da biodisponibilidade dos metais adicionados a solos por lodo de esgoto. O resíduo desempenha ao mesmo tempo o papel de fonte e de agente imobilizador e, além disso, a absorção de metais pelas plantas pela aplicação do resíduo, se ajusta a modelos lineares, assintóticos, podendo até mesmo não ser detectada resposta alguma (PAGE et al., 1987). Nesse contexto, podem ser consideradas duas abordagens comentadas a seguir.

A *teoria do platô*, que sugere que os metais permaneceriam adsorvidos, não prontamente disponíveis às plantas e que o resíduo, fonte de contaminação de metais, através de sua carga orgânica aumenta a capacidade de retenção desses elementos pelo solo (OLIVEIRA, 2000). Chang et al. (1997) e Logan et al. (1997), relatam que após as concentrações de metais no tecido vegetal terem atingido o chamado platô, depois de sucessivas aplicações de lodo de esgoto, estas permanecerão nestes níveis até mesmo depois da interrupção das aplicações do resíduo. As taxas de degradação da carga orgânica do lodo de esgoto e seus efeitos sobre o pH do solo constituem

dois fatores que poderiam reverter o comportamento dos metais previsto pela teoria do platô (LOGAN et al, 1997).

Por outro lado, McBride (1995) ressaltou o papel da lenta degradação da matéria orgânica do lodo na liberação de metais em formas mais solúveis, atribuindo a esse fenômeno a chamada *teoria da bomba relógio*. De acordo com essa teoria, a capacidade do solo adsorver metais é aumentada pela adição do lodo, devido ao incremento de matéria orgânica, mas com o tempo, após a interrupção das aplicações, a retenção dos metais pode ser prejudicada ocorrendo liberação dos mesmos para a solução do solo. Ainda segundo o autor, a capacidade finita do solo para imobilizar metais, descartando a contribuição adsorptiva da matéria orgânica do lodo, pode obedecer à isoterma de Langmuir. Chang et al. (1997) esclarece que ocorrendo um fenômeno de adsorção explicado pelas isotermas de Langmuir, a concentração de equilíbrio aumentará rapidamente, à medida que a capacidade de adsorção do solo diminuir com a degradação da matéria orgânica do lodo, aumentando, desse modo, a disponibilidade de metais às plantas. Adicionalmente, à medida que solos são acidificados por processos naturais, a solubilidade e atividade desses metais tendem a ser incrementadas.

Ainda não há consenso a respeito das duas teorias e os poucos trabalhos que descreveram a biodisponibilidade de metais em solos tratados com lodo de esgoto que se apoiaram nas mesmas apresentaram resultados discordantes e pouco conclusivos. Fica evidenciando, portanto, a necessidade de mais estudos, que levem em consideração um maior tempo de exposição ao lodo e o comportamento dos metais adicionados aos solos (OLIVEIRA et al., 2000; SILVEIRA et al., 2003).

2.13 Fitodisponibilidade de metais em solos tratados com lodo de esgoto

Para definir fitodisponibilidade, basta modificar a definição de biodisponibilidade, substituindo-se o termo "organismos vivos" para "plantas". Uma vez que a planta é um organismo vivo, os teores fitodisponíveis são biodisponíveis, mas nem sempre os teores biodisponíveis são fitodisponíveis.

A fitodisponibilidade é controlada pelo equilíbrio entre os metais na fase sólida e os metais na fase solúvel do solo. Quanto maior for a porcentagem de metais presentes na fase sólida do solo em relação ao teor total, menor será a disponibilidade desses elementos para serem absorvidos pelas plantas, animais e microrganismos (PIRES et al., 2006). A capacidade do solo

em manter os metais na fase sólida varia entre os diferentes tipos de solos, conforme as diferentes propriedades que estes podem apresentar, destacando-se: pH da solução do solo, teores de matéria orgânica e cálcio dissolvidos e teores de óxidos e de matéria orgânica presentes na fase sólida. A forma em que o metal se encontra no solo pode ainda ser alterada na rizosfera e dentro do trato digestivo de organismos que vivem no solo ou por processos antropogênicos (ALLEONI et al., 2005).

A maior parte dos metais, presentes nos solos tratados com lodo de esgoto, ocorre na fase sólida desses sólidos e por sua vez podem estar assim distribuídos nas mais variadas formas químicas (OLIVEIRA, 2000). De acordo com Lee e Shuman (1996), o resultado desta repartição do metal na fase sólida determina diretamente a sua concentração na solução do solo e, conseqüentemente, seu destino no ambiente. Diante desta constatação, alguns pesquisadores recomendam, e parece lógico se aceitar, o teor de metais fitodisponíveis em lugar do teor total para fixar limites reguladores de metais no solo (SAUERBECK; HEIN, 1991).

2.14 Absorção de metais pelas plantas

A absorção dos metais pelas plantas ocorre a partir do contato do metal com as raízes, isto se dá por três mecanismos: interceptação, fluxo de massa ou difusão. A interceptação apresenta pouca importância quando comparada aos outros dois processos, podendo assim afirmar que o movimento dos metais para a raiz é decorrente de fluxo de massa e difusão. Quando a quantidade de metais fornecida por fluxo de massa é inferior à absorvida pelas plantas, a concentração em solução próxima das raízes diminui. Com isso, ocorre o processo de difusão em direção às raízes, em função do gradiente de concentração gerado (BARBER, 1995).

É interessante determinar qual o papel de cada um dos dois processos na absorção. McLaughlin (1998) afirma que, quando o movimento por difusão for mais efetivo, a ocorrência de fatores que reduzem a mobilidade difusiva do contaminante, como a complexação, pode reduzir a absorção pelas plantas. Mas se o fluxo de massa é predominante, o aumento da taxa de transpiração da planta pode resultar em maior absorção do contaminante (BLAYLOCK et al., 1997).

As vias de movimentação na planta são apoplásticas ou simplásticas (TAIZ; ZEIGER, 1998). No caso do apoplasto, muitas vezes o metal fica retido nas cargas negativas superficiais

presentes nas paredes dos poros, não sendo realmente absorvido (REID et al., 1996). Com isso, a quantidade total de metais absorvida pelas plantas pode ser superestimada.

Ainda existem muitas dúvidas a respeito dos mecanismos de absorção dos metais pelas plantas (BARBER, 1995). Diversos autores desenvolveram pesquisas tentando elucidar esses mecanismos. Welch e Norvell (1999) especulam que a entrada de metais divalentes talvez ocorra através de um canal de Ca^{2+} ou Mg^{2+} localizado em proteínas intrínsecas da membrana. Segundo Kochian (1993), a absorção de Fe em dicotiledôneas é facilitada pela redutase fêrrica presente na membrana plasmática. Esta enzima seria a responsável pela abertura do canal de Ca^{2+} , permitindo a absorção do próprio ferro e de outros íons divalentes. Outra possibilidade levantada por vários autores é a ocorrência de competição iônica em termos de absorção radicular, evidenciando que os transportadores não são altamente específicos. Além disso, o raio iônico efetivo do metal é um parâmetro fundamental na competição, conforme o verificado para Cu^{2+} e Zn^{2+} (REID et al., 1996; CATALDO et al., 1983).

A complexação dos metais é outro fator que aumenta a absorção destes elementos pelas plantas (VASSIL et al., 1998; BLAYLOCK et al., 1997; WALLACE et al., 1977). Este aumento pode estar relacionado com a manutenção dos metais em solução ou com maiores limitações na difusão do metal livre, em comparação aos complexos, para atingir os sítios de absorção, tendo em vista a forte ligação entre os metais e superfícies sólidas aliada ao alto grau de tortuosidade dos poros do solo (HUANG et al., 1997; BARBER, 1995).

2.15 Métodos de Avaliação da Fitodisponibilidade de Metais

A absorção de metais pelas plantas ocorre a partir da solução do solo e desta forma, como já discutido anteriormente, o teor total de metais no solo não é um bom indicativo da fitodisponibilidade. Geralmente sugere-se que a estimativa do teor fitodisponível seja feita utilizando-se a concentração de metal presente na solução do solo. Esta concentração é um parâmetro de difícil determinação, principalmente devido às condições originais se alterarem no processo de coleta da solução. Além disso, a concentração do metal em solução geralmente é baixa, exigindo o uso de instrumentos analíticos com maior precisão e menores limites de detecção (PIRES et al., 2006).

Existem diferentes formas de avaliar a fitodisponibilidade dos metais presentes na solução do solo. Soluções extratoras, por exemplo, são usadas para caracterizar a fração do elemento no

solo apta a ser absorvida pelas plantas e são facilmente adaptadas à rotina dos laboratórios de análise. Entretanto, podem ser criticadas quando aplicadas a solos de diferentes tipos.

A especiação dos metais na solução do solo, ou seja a avaliação das formas químicas em que os metais se encontram na solução também pode ser utilizada nos estudos de fitodisponibilidade. Entretanto, a determinação de cada espécie química solúvel do metal é analiticamente muito difícil em função das baixas concentrações e uma alternativa são os modelos de especiação iônica, como Geochem e Minteq entre muitos outros, que têm sido utilizados para estimar estas concentrações.

Apesar das dificuldades, pode-se ainda efetuar a especiação direta de metais através de técnicas analíticas na solução do solo ou em extratos aquosos que a representem. No entanto, muitos métodos usados para a determinação, não são satisfatórios, pois podem perturbar o equilíbrio da solução de amostra de tal forma que o metal livre determinado resulte da soma do metal não complexado com algumas frações do metal complexado que dissociou em resposta à medida (WU et al., 2000). Para minimizar o problema, tem se utilizado o método de Equilíbrio de Donnan, que é uma adaptação da diálise de Donnan em membrana, desenvolvida por Cox e colaboradores (COX et al., 1984; COX; TARDOWISKI, 1980). Dentre as vantagens atribuídas a essa técnica destaca-se a mínima perturbação dos equilíbrios naturais que ocorre na amostra durante as medições (RODELLA, 2006).

Outra dificuldade no estudo da composição real da solução consiste na dinâmica dos processos que ocorrem no solo, particularmente na rizosfera, onde os microorganismos e as raízes estão constantemente alterando o equilíbrio estabelecido entre as diferentes formas de metal presentes na fase sólida e na solução do solo. Muitos dos métodos desenvolvidos na tentativa de estimar os teores fitodisponíveis têm sua eficiência dependente da situação em que a metodologia de extração é empregada. Para que um método de extração de teores fitodisponíveis de metais seja validado é imprescindível que se obtenham correlações significativas entre as concentrações de metais extraídas do solo e aquelas presentes nas plantas cultivadas no mesmo solo (PIRES et al., 2006).

Lindsay (1974) ressalta que procedimentos de extração adotados empiricamente devem ser substituídos por métodos mais bem fundamentados. É caso do pressuposto que a absorção de íons da solução do solo deve ser controlada, ou pelo menos mediada, pelo próprio sistema

radicular, ao liberar componentes específicos que se ligam a estes íons por reações de complexação.

Atualmente, a fitodisponibilidade de metais originários de lodo de esgoto ainda é avaliada diretamente pelas concentrações do metal absorvido pela planta. Ainda não existe uma padronização quanto ao método que deve ser utilizado para estimar o teor fitodisponível de metais presentes no solo antes da implantação da cultura, sendo geralmente empregadas soluções extratoras como: DTPA, Mehlich 3, HCl, entre outros. As principais dificuldades são: variação da eficiência dos extratores testados em função da concentração do metal no lodo; do processo de obtenção do resíduo; do tipo de solo; da presença de outras espécies químicas; da espécie vegetal e do metal em questão. Mattiazzo et al. (2001) realizaram uma revisão sobre a eficiência dos extratores comumente utilizados e concluíram que ainda não existia um extrator que apresentasse boa correlação com as quantidades de metais absorvidas pelas plantas, considerando todas as variáveis anteriormente descritas.

Uma alternativa seria o uso de métodos biológicos, com a utilização de plantas para a avaliação da disponibilidade de metais. Testes do tipo Neubauer são simples, rápidos e eficientes para se determinar a fitodisponibilidade de metais, como mostrou Vale (1997) ao correlacionar teores solúveis dos micronutrientes nos fertilizantes e sua absorção pelas plantas de arroz, procurando identificar o extrator que melhor caracterizaria a disponibilidade dos micronutrientes às plantas.

Neubauer e Schneider (1923) e Vandecaveye (1948), citados por Catani e Bergamin Filho (1961), foram os primeiros pesquisadores a desenvolver essa técnica e a interpretar os dados obtidos pela mesma. Este método se baseia na idéia de que um grande número de plântulas crescendo num volume pequeno de terra absorverá toda quantidade de nutrientes disponíveis num pequeno espaço de tempo (MELLO et al., 1983).

Experimentos de Neubauer são especialmente adequados para comparação de procedimentos de extração de nutrientes do solo. Felix (2005) avaliou a fitodisponibilidade de cobre em solos tratados com calda bordalesa, na presença ou não de EDTA, obtendo correlação significativa do uso do agente quelante com a absorção pelas plantas. A absorção de cobre também influenciou a produção de massa seca.

Materechera (1999) utilizaram plântulas de trigo que se desenvolveram durante 21 dias para correlacionar teores disponíveis determinados com extratores químicos com a absorção pelas

plantas, encontrando maiores coeficientes de correlação para macronutrientes e zinco do que para demais micronutrientes. O autor comenta que, a despeito da dificuldade de extrapolação para condições de campo, a técnica de Neubauer oferece uma forma barata e rápida de se relacionar teores disponíveis de nutrientes com absorção dos mesmos e medidas de crescimentos de plantas.

Da mesma forma, Rupa e Shukla (1999) avaliaram a disponibilidade de cobre e zinco às plantas por diversos extratores, inclusive o DTPA, usando o experimento de Neubauer. Também usando um experimento tipo Neubauer, Yu et al. (2004) conseguiram estabelecer um procedimento de extração por meio de resina de troca iônica para estimar o teor de Cr (VI) no solo, de forma a avaliar a fitotoxicidade desta forma de cromo às plantas.

De um modo geral, as pesquisas têm demonstrado que os metais Cu e Ni apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na camada do solo onde os resíduos contaminantes são incorporados, enquanto que o Zn e principalmente o Cd são relativamente móveis e, portanto, apresentam maior potencial para contaminar o subsolo e as águas subterrâneas. Por outro lado, muitas dúvidas a respeito da questão ainda são pertinentes, o que se justifica pela existência de poucos trabalhos de longo prazo e que levem em consideração as mais diversas condições de ambiente e de solos. Em regiões tropicais existe uma carência de estudos desta natureza, pois, não se pode desconsiderar o fato de que a mobilidade e disponibilidade de metais em condições de solos altamente intemperizados, sob regime de temperaturas e precipitações pluviométricas mais elevadas, possa diferir dos resultados obtidos nas regiões temperadas.

Sendo assim, é de extrema importância a realização de estudos de adsorção e dessorção de metais em solos tratados com lodo de esgotos, pois o conhecimento dos mecanismos de sorção desses metais norteia as normas para a aplicação desse resíduo em áreas agrícolas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo desenvolveu-se em 5 etapas distintas:

- Caracterização química de amostras de solo coletadas em um experimento de campo que incluía tratamentos com doses de lodo de esgoto. Estas amostras foram empregadas nos estudos subseqüentes;
- Estudo de dessorção de Cu, Zn, Cd e Ni em função do pH;
- Efeito do tempo de equilíbrio entre amostra de solo e solução de metal na adsorção de metais;

- Estudo de adsorção de Cu, Zn, Cd e Ni ;
- Estudos de fitodisponibilidade de Cu, Zn, Cd e Ni através do método Neubauer modificado.

A escolha dos metais citados baseou-se nos seguintes motivos, o cádmio por ser um elemento bastante móvel, e que apesar de apresentar teores baixos nos lodos utilizados neste estudo, se contido no resíduo em maiores concentrações pode representar uma ameaça à qualidade ambiental, e os outros metais, Cu, Ni e Zn por serem encontrados em elevados teores e já apresentarem em avaliações do experimento elevações nos teores do solo e acúmulo na parte aérea das plantas de milho.

3.1 Solo

As amostras que serviram de base para o estudo sobre comportamento de Cu, Zn, Cd e Ni no solo foram coletadas em um experimento onde desde 1999 foram efetuadas aplicações sucessivas de lodos de esgoto na cultura do milho. O experimento está instalado sob um Latossolo Vermelho Distroférrico (textura argilosa), localizado no Campo Experimental da Embrapa Meio Ambiente em Jaguariúna (SP), latitude 22°41' sul, longitude 47° W. Gr. e altitude de 570 m.

Os lodos de esgotos são oriundos das Estações de Tratamento de Esgoto de Barueri (SP), que trata esgotos doméstico e industrial (Lodo de Barueri – LB) e de Franca (SP), que trata esgoto essencialmente doméstico (Lodo de Franca – LF). As aplicações de lodo foram feitas por cinco anos consecutivos, e as principais características químicas desses lodos são apresentadas na Tabela 5, determinadas de acordo com o método EPA SW-846-6051 (EPA, 1986).

Para a condução do presente estudo foram coletadas no campo amostras superficiais (0-0,2 m), nas parcelas referentes aos seguintes tratamentos:

- testemunha absoluta;
- dose lodo de esgoto estabelecida para fornecer a quantidade de N da fertilização mineral recomendada para a cultura (RAIJ et al., 1996);
- duas vezes a dose de lodo recomendada (2N);
- quatro vezes a dose de lodo recomendada (4N);
- oito vezes a dose de lodo recomendada (8N);

As quantidades de cada lodo aplicadas por ano em cada tratamento estão na Tabela 6.

Em cada parcela coletou-se terra em cinco pontos aleatoriamente obtendo-se uma porção de 3 kg de terra por parcela. Como o objetivo deste estudo era avaliar a biodisponibilidade dos metais em solos tratados com lodo de esgoto, as amostras coletadas nas diferentes parcelas referentes as repetições dos respectivos tratamentos foram juntadas, misturadas e homogeneizadas, obtendo-se uma amostra composta de cada tratamento. Portanto como eram dois os lodos estudados, 9 amostras compostas foram objeto do presente estudo.

O preparo das amostras consistiu de secagem em estufa a 60°C até peso constante, as quais em seguida foram devidamente armazenadas para posterior realização de análises de caracterização e estudos de avaliação da biodisponibilidade dos metais.

Tabela 5 - Quantidades de lodo de esgoto aplicados nos cinco cultivos de milho

Tratamentos	Lodo de esgoto (Kg ha ⁻¹ – base seca)				
	1 ^o	2 ^o	3 ^o	4 ^o	5 ^o
Testemunha	-	-	-	-	-
LF 1N	3014	3504	3766	4432	4300
LF 2N	6028	7008	7533	8863	8700
LF 4N	12057	14017	15065	17726	17400
LF 8N	24113	26033	30131	35452	34800
LB 1N	8095	3995	5315	5295	3200
LB 2N	16190	7991	10631	10591	6500
LB 4N	32381	15981	21262	21182	12900
LB 8N	64762	31962	42524	42363	25800

As análises químicas de rotina foram realizadas conforme a metodologia empregada no Sistema IAC de Análise de Solo (RAIJ et al., 2001) e as análises físicas conforme Camargo et al. (1986).

3.2 Análises químicas

- Carbono orgânico (% C): oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

- pH em H₂O, em KCl 1 mol L⁻¹ e em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ usando relação solo-solução de 1:2,5.

- Acidez potencial (H+Al): extração pela solução 0,5 mol L⁻¹ de acetato de cálcio ajustada a pH 7,0;
- Al trocável: extração com solução de KCl 1 mol L⁻¹ e titulação com NaOH 0,05 mol L⁻¹, com indicador de azul de bromotimol.
- Cátions trocáveis (K, Ca, Mg): extração dos elementos com resina trocadora de íons, seguindo-se determinação por espectrometria de absorção atômica de Ca e Mg e de K por fotometria de emissão em chama (K). A partir dos resultados analíticos obtidos foram calculados:
 - Soma de bases (SB) = Ca + Mg + K;
 - CTC efetiva (CTC_e) = SB + Al;
 - CTC total (CTC_t) = SB + H + Al;
 - Saturação por bases (V%) = (SB/CTC total) * 100;
 - Saturação por alumínio (m%) = (Al*100) / CTC efetiva.
- Fósforo (P): extração dos teores disponíveis de P por resina trocadora de íons e quantificação por espectrofotometria.
- Teores disponíveis de Cu, Zn, Cd e Ni: extraídos do solo usando solução extratora DTPA-TEA em pH 7,3 e determinação por espectrometria de absorção atômica (REED; MARTENS, 1996).
- Teor total de Cu, Zn, Cd e Ni: determinado pelo método SW 846-3051 (EPA, 1994).
- Teores totais de óxidos (SiO₂ e Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂): obtidos pelo ataque com ácido sulfúrico.
- ΔpH = pH KCl - pH H₂O.
- Índice Ki = (SiO₂/Fe₂O₃) x 1.7 (índice de intemperização).
- Retenção de cátions (RC) = CTC_e x 100 / teor de argila

3.3 Análises físicas

- Análise granulométrica: pelo método da pipeta.
- Superfície específica (SE): pelo método de Cihacek e Bremmer (1979), baseado na técnica de retenção de éter monoetílico do etilenoglicol (EMEG), proposto por Heilman et al. (1965).

Tabela 6- Características químicas dos lodos de esgotos das Estações de Tratamento de Esgoto de Franca (LF) e Barueri (LB), localizadas no Estado de São Paulo, utilizados em cinco cultivos de milho

Atributo	Unidade ⁽¹⁾	Primeiro Plantio		Segundo Plantio		Terceiro Plantio		Quarto Plantio		Quinto Plantio	
		LB	LF	LB	LF	LB	LF	LB	LF	LB	LF
Fósforo	g/kg	15,9	16,0	31,2	21,3	26,9	12,9	17,7	13,8	17,9	27,3
Potássio	g/kg	1,0	1,0	1,97	0,99	1,0	1,0	1,5	1,5	1,0	1,0
Sódio	g/kg	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,9	0,5	0,5	0,9	0,4
Arsênio	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1
Cádmio	mg/kg	12,8	3,2	9,5	2,0	9,4	2,05	16,2	1,14	14,0	0,6
Chumbo	mg/kg	364,4	199,6	233	118	348,9	140,5	137,9	78,6	148,7	43,0
Cobre	mg/kg	1058	239,8	1046	359	953,0	240,9	682,8	187,1	867,8	196,
Cromo total	mg/kg	832,8	633,8	1071	1325	1297,2	1230,3	609,3	202,0	639,6	182,4
Mercúrio	mg/kg	<0,01	<0,01	<1	<1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1
Molibdênio	mg/kg	<0,01	<0,01	<1	<1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1
Níquel	mg/kg	518,4	54,7	483	74	605,8	72,4	331,3	63,9	270,0	49,5
Selênio	mg/kg	<0,01	<0,01	<1	<1	<0,01	<1	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1
Zinco	mg/kg	2821	1230	3335	15900	3372	1198	2327,9	773,0	3330,0	890,6
Boro	mg/kg	36,2	40,7	11,2	7,1	29,3	19,7	10,7	10,4	17,6	13,6
Carbono Orgânico	g/kg	248,2	305,1	271	374	292,9	382,4	354,2	370,9	534,4	475,4
pH		6,6	6,3	6,4	6,4	6,4	5,4	8,5	8,9	8,0	8,3
Umidade **	%	66,4	83	80,2	82,4	71,2	82,7	79,5	74,6	78,8	78,5
Sólidos Voláteis	%	43,0	60,5	-	-	56,8	72,5	62,6	67,0	59,6	58,65
N Total **	g/kg	21	56,4	49,7	67,5	42,	68,2	50,8	49,7	79,7	57,7
Enxofre	g/kg	13,4	16,3	10,8	13,3	17,1	15,7	11,7	9,3	14,5	10,1
Manganês	mg/kg	429,5	349,3	335	267	418,9	232,5	277,5	439,8	246,9	712,9
Ferro	mg/kg	54181	33793	32500	31700	37990	24176	39058	39895	32100	64900
Magnésio	g/kg	3,0	2,2	3,7	2,5	4,5	22	3,7	2,7	3,8	5,0
Alumínio	mg/kg	28781	32564	25300	33500	23283	23317	11959	18189	14230,7	21672,2
Cálcio	g/kg	40,3	29,2	22,8	16,8	47,8	24,8	20,1	13,3	19,4	11,5

⁽¹⁾Valores apresentados em base de matéria seca. ^(*)Determinado de acordo com EPA SW-846-3051 (1986), no IAC (Campinas, São Paulo). ^(**)Valores do N total foram determinados na amostra sob condição original, na Embrapa Meio Ambiente.

3.4 Envelopes de dessorção de Cd, Ni, Zn e Cu em solo tratado com lodos de esgoto

A dessorção de metais ainda é pouco estudada, principalmente em solos das regiões tropicais e, assim, ainda não se tem uma metodologia bem definida para a realização destes estudos. Neste estudo, a marcha analítica para dessorção de Zn, Cu, Cd e Ni foi baseada nos procedimentos empregados por Casagrande et al. (2004), com algumas modificações.

O experimento de dessorção foi conduzido em esquema fatorial $9 \times 5 \times 2$ (pH, dose de lodo, tipo de lodo de esgoto) seguindo o delineamento inteiramente casualizado, com três repetições.

Alíquotas de 2,00 g de terra fina seca em estufa foram transferidas para tubos de polietileno, juntamente com 20 ml de solução $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, mantendo-se a relação 1:10 sugerida por Hartcher e Naidu (2001) para estudos de adsorção. Para a obtenção dos envelopes de dessorção, dessorção dos metais em uma determinada faixa de pH, foram adicionadas aos tubos contendo as amostras, alíquotas de soluções de HNO_3 e NaOH 1 mol L^{-1} para se obter variação de pH entre 3,5 a 7,5, totalizando 9 pontos de pH. O estudo foi conduzido em triplicata e o nitrato de cálcio escolhido devido à baixa afinidade do íon nitrato em complexar cátions metálicos (SILVEIRA, 1999).

Primeiramente as amostras foram submetidas à agitação por 24 horas em agitador horizontal a 100 oscilações por minuto, com o intuito de se extrair do solo as formas livres, ou mais prontamente disponíveis dos metais estudados. Decorrido aquele tempo da agitação, as suspensões de amostras foram centrifugadas a 2500 rpm durante 10 minutos.

Em seguida, as amostras foram agitadas por períodos consecutivos de 2 horas com 20 ml de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, até que se atingisse a dessorção máxima, ou seja, quando o metal não fosse mais detectado pela metodologia analítica adotada. Após cada período de agitação, repetia-se o procedimento de centrifugação e filtragem, sendo o sobrenadante devidamente acondicionado em frascos de polietileno e submetido à determinação dos metais em espectrometria de emissão atômica em plasma (ICP-AES). A soma das quantidades dos metais determinadas em cada extração forneceu a quantidade total dessorvida em cada amostra estudada nos diferentes valores de pH.

3.5 Adsorção de Cu, Zn, Cd e Ni em função do tempo de agitação

Diversos trabalhos de adsorção de metais preconizam um período de agitação de 24 horas como necessário para que o sistema atinja o equilíbrio (PETRUZELLI et al., 1985). Alguns autores, contudo, têm utilizado a agitação das amostras por 1 hora (MOREIRA, 2004; FONTES; GOMES, 2003).

Com o intuito de avaliar a influência do tempo de agitação na adsorção dos metais estudados no presente trabalho foram elaboradas isotermas de adsorção com doses crescentes de Cu, Zn, Cd e Ni para as amostras de solo referentes aos tratamentos testemunha absoluta e LB 4N (LB-lodo da ETE de Barueri). Embora as amostras referentes ao tratamento 8N tenham recebido mais lodo que o tratamento 4N, as amostras deste apresentaram os maiores teores totais de metais. Nas amostras de solo tratado com lodo de Barueri, os teores de Cd, Cu, Ni e Zn foram superiores aos observados nas demais amostras estudadas, o que justifica a escolha efetuada.

Os estudos de adsorção seguiram o método de batelada (*batch*) de laboratório, procedimento experimental bem estabelecido e amplamente usado (Soares, 2005). Adotou-se o protocolo experimental sugerido por Haitcher e Naidu (2001), empregando-se como eletrólito suporte a solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol L⁻¹ (relação 1:10) em substituição a solução NaNO_3 0,01 mol L⁻¹, pois esta última provocou a dispersão da argila em algumas amostras. As concentrações iniciais das soluções postas em contato com as amostras de solo foram baseadas nos valores orientadores da Cetesb citados na Tabela 4:

- 0; 5; 10; 25; 50; 70; 100; 140; 280 mg L⁻¹ de Cu como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
- 0; 6; 10; 30; 50; 100; 150; 300; 500 mg L⁻¹ de Zn como $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
- 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0; 4,0; 10; 18 mg L⁻¹ de Cd como $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 0; 1; 3; 5; 10; 20; 30; 40; 60 mg L⁻¹ de Ni como $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Os valores máximos de concentrações apresentados correspondem ao dobro do valor de intervenção industrial de cada metal. Este experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado e em esquema fatorial 9 x 2 (concentrações de metal e doses de lodo) em três repetições.

Para a determinação da quantidade de metais adsorvidos, amostra de 2,00 g de terra fina seca em estufa foi agitada em agitador horizontal a 100 oscilações por minuto em tubos

de polietileno com 20 ml de solução de CaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, contendo as diferentes concentrações de metais citadas anteriormente. Foram avaliados os tempos de agitação de 1 hora e 24 horas, em triplicata.

Após a agitação, foi determinado o pH final das amostras que em seguida foram filtradas em papel de filtro qualitativo para a separação da fase líquida. Os metais na solução de equilíbrio foram determinados por espectrometria de emissão atômica em plasma (ICP-AES).

As concentrações de metais adsorvidos ao solo foram determinadas utilizando-se a seguinte expressão: $S = (C_0 - C_e) FD$, em que S é a quantidade de metal retido pela fase sólida, C_0 é a concentração de metal da solução colocada em contato com o solo, C_e é a concentração de metal na solução após a agitação e FD é fator de diluição, que considera a relação solução (FD = 20 mL de solução / 2 g de terra = 10).

Foram elaborados gráficos em função das quantidades dos respectivos metais em função das concentrações de equilíbrio. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados com o auxílio do programa *CurveExpert 1.3* (HYAMS, 2004) para a obtenção dos parâmetros de cada um dos modelos citados.

3.6 Adsorção de Cu, Zn, Cd e Ni em solo tratado com diferentes doses e tipos de lodo

Para cada uma das 9 amostras compostas coletadas no tratamento testemunha e nos solos tratados com lodo de esgoto (LB 1N, LB 2N, LB 4N, LB 8N, LF 1N, LF 2N, LF 4N e LF 8N) foram obtidas as curvas de adsorção com as doses crescentes de Cu, Zn, Cd e Ni citadas no item anterior. O procedimento utilizado foi idêntico ao do estudo para se determinar a influência do tempo de agitação na adsorção, porém adotando o tempo de 24 horas. Aos resultados de adsorção foram ajustados para os modelos de Langmuir e Freundlich.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado e em esquema fatorial $9 \times 5 \times 2$ (concentrações de metal, doses de lodo e tipos de lodo) em três repetições.

3.6.1 Energia Livre (ΔG^0)

Com base nos resultados obtidos nas isotermas de adsorção, foi calculada a energia livre molar do sistema. Para isso utilizou-se a seguinte equação termodinâmica (SILVEIRA, 1999):

$$\Delta G^0 = R T (\ln [\text{Cu}] \text{ em equilíbrio} - \ln [\text{Cu}] \text{ adicionado})$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, $8,30 \text{ J mol}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ e T a temperatura absoluta, fixada a 298K.

3.7 Fitodisponibilidade de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratado com lodo de esgoto

A fitodisponibilidade dos metais estudados foi avaliada empregando-se o método de extração biológica de *Neubauer*. No presente experimento, empregou-se a modificação preconizada por Catani e Bergamin (1960) do procedimento original estabelecido por Neubauer e Schneider (1923). O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado em três repetições e os nove tratamentos corresponderam, como nos estudos anteriores, as quatro doses de cada lodo de esgoto considerado e também a testemunha.

Foram misturados 20,0 g de solo das amostras utilizadas nos experimentos de dessorção e adsorção descritos anteriormente com 40 g de areia lavada. Sobre a mistura, colocada em placas de Petri foram espalhados 20 g de areia e semeadas 25 sementes de arroz. Em seguida as sementes foram cobertas com 10 g de areia e receberam 16 g de água. A água foi repostada todos os dias, mantendo-se o peso inicial das placas.

Decorridos 21 dias após a germinação, o solo estava completamente explorado pelas raízes das plantas de arroz e as plantas foram colhidas, lavadas e secas em estufa a 40°C até peso constante. O material vegetal correspondente à parte aérea das plantas foi triturado e em seguida transferido para frascos de teflon PFA destinado a digestão em forno microondas. A cada frasco foram adicionados 1 mL de ácido nítrico e 2 mL de peróxido de hidrogênio, deixando-o aberto por 30 minutos para pré-digestão. Após esse período, os frascos fechados foram levados ao forno de microondas, onde foi concluída a digestão. O extrato foi transferido para tubos de 10 mL e a determinação dos metais foi feita por espectrometria de emissão atômica por plasma (ICP-AES).

3.8 Análise dos resultados

No estudo de dessorção foi realizada a análise de variância para o efeito dos tratamentos. O efeito do pH foi avaliado através de análise de regressão polinomial, para os demais fatores foram realizados testes de comparação múltipla de médias por Tukey a 5%. A análise de variância também foi efetuada para o ensaio de Neubauer considerando-se as variáveis: quantidade de metal extraído pelas plântulas de arroz e massa seca da parte aérea na planta. Essas análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa SANEST (ZONTA; MACHADO, 1991).

A avaliação das isotermas de adsorção foi efetuada através das comparações das curvas de adsorção pelo teste F, conforme metodologia descrita no Apêndice 1. Neste teste foram considerados todos os dados experimentais empregados no ajuste ao modelo de Freundlich (Apêndice A).

Os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, adaptados aos dados experimentais de adsorção, foram correlacionados com atributos do solo. As concentrações de metais extraídas pelas plantas no experimento de Neubauer foram correlacionadas com os teores extraídos por DTPA e com os teores dessorvidos no pH 5,5. Em todos os casos, para obtenção dos coeficientes de correlação simples foi utilizado o programa SAS - *Statistical Analysis System*.

Os experimentos de dessorção foram conduzidos em esquema fatorial 9 x 5 x 2 (pH, dose de lodo, tipo de lodo de esgoto) seguindo o delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Foi realizada análise de variância para o efeito dos tratamentos. O efeito do pH foi avaliado através de análise de regressão polinomial, para os demais fatores foram realizados testes de comparação múltipla de médias por Tukey a 5%. A análise de variância também foi efetuada para o ensaio de Neubauer considerando-se as variáveis: quantidade de metal extraído pelas plântulas de arroz e massa seca da parte aérea na planta. Essas análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa SANEST (ZONTA; MACHADO, 1991).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeitos nos atributos do solo

Após as sucessivas aplicações das doses dos lodos na área experimental, e que constituíram os tratamentos estudados, constata-se que os atributos químicos do solo foram afetados em maior ou menor extensão (Tabela 7). A partir dos resultados obtidos serão tecidos alguns comentários, baseando-se nos critérios propostos por Raij et al. (2001).

As amostras estudadas apresentaram predominantemente acidez média (pH entre 5,1 e 5,5). Com relação a saturação por bases, todas as amostras apresentam valores médios (V entre 51 e 70 %), com exceção das amostras referentes aos tratamentos LB 4N, LF 1N e LF 2N que apresentam o índice de saturação por bases alto (V entre 71 e 90%).

Os teores médios de K foram classificados como baixos ($0,8$ a $1,5 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$), enquanto os de Ca e Mg foram altos, superiores a $7 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ e $8 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ respectivamente. Dentre os macronutrientes, o fósforo foi o elemento que apresentou as maiores variações em função das doses e do tipo de lodo empregado no experimento de campo. Com exceção da testemunha, que apresentou valor baixo de P, na medida em que se aumentou a dose de lodo, os teores de fósforo se elevaram proporcionalmente, atingindo níveis muito altos ($> 80 \text{ mg L}^{-1}$) nos tratamentos LB 4N, LF 4N e LB 8N. Tal constatação é importante, pois é fato conhecido a forte interação que este elemento possui com a solubilidade de zinco, em que deficiências de Zn são induzidas por adubações fosfatadas elevadas (RAIJ, 1991).

Assim como o fósforo, o teor de matéria orgânica variou entre os tratamentos, sendo que a maioria deles apresentou teor médio. Nos tratamentos LB 4N e LF 4N a aplicação de lodo elevou o teor de MO em cerca de 1,7 vezes em relação à testemunha. Em estudos de adsorção e dessorção de metais pesados, deve-se atentar a estes incrementos, pois a matéria orgânica afeta significativamente, tanto a retenção quanto a disponibilidade dos metais no solo (ALLOWAY, 1995).

Os teores disponíveis de Cd, Cu, Ni e Zn determinados nas amostras encontram-se dentro dos valores de referência de qualidade propostos pela Cetesb (CETESB, 2001), apesar dessa legislação adotar critérios de orientação baseados nos teores totais destes elementos, e não nos trocáveis ou teoricamente disponíveis.

Tabela 7- Resultados médios de análise química do solo nos tratamentos estudados

Parâmetros	Tratamentos								
	T	LB1N	LB2N	LB4N	LB8N	LF1N	LF2N	LF4N	LF8N
M.O. (g dm ⁻³)	26	32	34	41	35	26	31	45	32
pH CaCl ₂	5,3	5,3	5,4	5,5	5,3	5,6	5,6	5,3	5,2
pH H ₂ O	6,5	6,2	6,3	6,0	6,0	6,6	6,3	6,0	6,0
pH KCL	5,0	5,0	5,0	5,0	4,9	5,2	5,3	4,8	4,8
Δ pH	-1,5	-1,2	-1,3	-1,0	-1,1	-1,4	-1,0	-1,2	-1,2
P (g dm ⁻³)	6	28	64	221	134	22	42	130	70
K (mmol _c dm ⁻³)	0,5	0,8	0,6	0,6	0,5	1,0	0,6	0,5	0,7
Ca (mmol _c dm ⁻³)	33	43	49	67	53	39	51	54	41
Mg (mmol _c dm ⁻³)	15	15	17	22	17	15	21	17	14
H+Al (mmol _c dm ⁻³)	30	34	30	34	34	23	24	38	38
Al trocável	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
S.B. (mmol _c dm ⁻³)	48,5	56,8	66,6	85,6	70,5	65	72,6	81,5	55,7
C.T.C. (mmol _c dm ⁻³)	78,5	92,8	96,6	123,6	104,5	88	96,6	119,5	93,7
C.T.C _e (mmol _c dm ⁻³)	49,5	57,8	67,6	86,6	71,5	66	73,6	82,5	54,7
V (%)	62	61	64	72	67	74	75	68	59
Zn (mg kg ⁻¹)	2,09	13,12	24,59	87,17	57,83	6,74	7,55	20,88	11,94
Cu (mg kg ⁻¹)	0,92	3,96	7,04	27,20	15,95	1,81	2,12	4,75	2,86
Cd (mg kg ⁻¹)	0,01	0,05	0,11	0,37	0,22	0,01	0,01	0,03	0,02
Ni (mg kg ⁻¹)	0,02	0,83	1,62	0,01	0,01	0,19	0,28	1,02	0,53

Observando os teores totais determinados nas amostras estudadas (Tabela 8), verificamos que o zinco nos tratamentos LB 2N, LB 4N e LB 8N ultrapassam o limite de referência de qualidade (60 mg kg⁻¹ de Zn), chegando próximo ao nível de alerta nas doses mais elevadas (300 mg kg⁻¹ de Zn em áreas agrícolas). O mesmo ocorre para o cobre, chegando este a ultrapassar o limite de alerta (60 mg kg⁻¹ de Cu) na dose LB 4N. Quanto ao níquel, as parcelas tratadas com lodo de Franca apresentam teores inferiores ao valor de referência de qualidade (13 mg kg⁻¹ de Ni), enquanto as amostras tratadas com o lodo de Barueri superam este limite. Os teores totais de cádmio determinados variaram conforme os tratamentos. Na testemunha, e nas amostras referentes aos tratamentos LF 2N, LF4N, LB 4N e LB 8N, os teores totais determinados ultrapassaram o valor de referência (0,5 mg kg⁻¹ de Cd), mas não atingiram o valor de alerta (3 mg kg⁻¹ de Cd).

Em função dos resultados das análises químicas fica nítida a diferença das alterações químicas provocadas pelo uso do lodo na agricultura, bem como as variações nessas alterações provocadas pelas doses e pela diferença da qualidade dos lodos, que é diretamente influenciada pela atividade ocupacional das regiões onde este resíduo é gerado.

Tabela 8 - Teores totais de Cu, Ni, Cd e Zn no solo tratado com doses de lodo de esgoto de Franca (LF) e Barueri (LB)

Tratamentos	Teores Totais			
	Zn	Cu	Ni	Cd
	-----mg kg ⁻¹ -----			
Testemunha	18,1	13,8	1,8	0,9
LF 1N	30,8	19,0	3,7	0,9
LF 2N	31,5	15,5	4,5	0,8
LF 4N	57,5	22,7	12,1	0,2
LF 8N	49,7	19,0	9,8	0,2
LB 1N	50,3	25,9	3,6	0,2
LB 2N	77,7	31,7	14,4	0,3
LB 4N	204,6	81,0	25,8	0,7
L B8N	115,3	42,3	12,7	0,7

As aplicações sucessivas de lodo não proporcionaram grandes alterações nos teores de óxidos e índices Ki e Kr (Tabela 9). O índice Ki das amostras indica que o solo utilizado encontra-se em estágio avançado de intemperização, sendo este virtualmente desprovido de materiais primários ou secundários menos resistentes ao intemperismo. A relação molecular $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, Kr, indica que o solo estudado trata-se de um solo caulinitico, ou seja, com predomínio de argila 1:1. Além da predominância da caulinita, as amostras apresentam valores de óxidos de ferro de baixo a médio. A ocorrência dos óxidos de ferro com os índices Ki e Kr conduzem a pressuposição de que neste solo há predomínio de óxidos de ferro livre e de gibbsite (EMBRAPA, 1999).

Tabela 9 - Análises químicas complementares: teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , índices Ki e Kr, e retenção de cargas (RC)

Amostras	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	Ki	Kr	RC
	-----%-----							
Testemunha	11.2	14.2	5.6	0.9	0.0	1.3	1.1	11.0
LF 1N	12.1	15.2	5.9	0.9	0.1	1.4	1.1	14.0
LF 2N	10.2	15.9	5.8	0.9	0.0	1.1	0.9	16.0
LF 4N	11.3	14.5	5.6	1.0	0.0	1.3	1.1	18.0
LF 8N	12.7	16.0	6.0	0.9	0.0	1.4	1.1	11.0
LB 1N	11.4	15.4	5.9	1.0	0.0	1.3	1.0	12.0
LB 2N	11.7	15.5	6.0	1.0	0.0	1.3	1.0	15.0
LB 4N	9.8	15.7	6.5	1.1	0.0	1.1	0.8	18.0
L B8N	11.7	14.8	6.1	1.0	0.0	1.3	1.1	15.0

Essas características conferem ao solo do experimento o predomínio de cargas variáveis dependentes de pH. As cargas elétricas variáveis ou dependentes de pH são função das atividades dos íons H^+ e OH^- na solução do solo, ou seja, da variação do pH. Conforme a composição mineralógica do solo, este pode apresentar, simultaneamente, cargas elétricas positivas e cargas elétricas negativas (MEURER, 2000). Segundo o mesmo autor, solos que apresentam cargas elétricas dependentes de pH, permitem avaliar o predomínio de cargas positivas ou negativas através do índice ΔpH . Quando o valor de ΔpH for positivo, então, a carga líquida na superfície será positiva; logo, quando o ΔpH for negativo, a carga líquida das partículas será negativo.

Os valores de ΔpH determinados nos tratamentos com lodo de esgoto indicam balanço de carga negativa, o que favorece a adsorção de cátions metálicos ao solo. Isto se deve principalmente a presença de matéria orgânica na camada superficial do solo. A matéria orgânica pode se ligar aos argilominerais presentes no solo, como a caulinita e os óxidos de ferro, diminuindo as cargas positivas, resultando num aumento das cargas negativas. A adição de lodo no solo pode aumentar este efeito, em função da matéria orgânica do resíduo.

A granulometria do solo não foi alterada pela aplicação de lodo de esgoto. Segundo a classificação da Embrapa (1999) o solo foi classificado em termo de textura como argiloarenoso. Ocorreu pouca variação nos teores de areia, silte e argila o que demonstra a homogeneidade da área experimental (Tabela 10).

Tabela 10 - Análise granulométrica

Amostras	Argila <0,02mm	Silte 0,053-0,002mm	Areia Total 2,00 - 0,053 mm	Areia Grossa 2,00 - 0,210 mm	Areia Fina 0,210 - 0,053 mm	SE m ² /g
	-----g kg ⁻¹ -----					
Testemunha	451	60	489	337	152	71,22
LF 1N	469	64	467	317	150	65,08
LF 2N	465	58	478	319	158	64,29
LF 4N	460	75	465	321	144	70,97
LF 8N	479	58	462	312	151	65,07
LB 1N	467	57	476	327	149	71,85
LB 2N	463	67	470	310	160	71,40
LB 4N	483	73	444	294	151	65,99
LB 8N	484	55	461	306	155	70,94

Quanto aos valores de superfície específica, as aplicações de lodo não provocaram alterações significativas no solo. Os baixos valores de SE observados em todos os tratamentos refletem à predominância de caulinita e de óxidos de ferro e alumínio, na fração argila do Latossolo estudado.

4.2 Envelopes de dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratado com lodos de esgoto

Valores de dessorção máxima dos metais variaram conforme o metal estudado, o tratamento com lodo e o valor de pH. O Zn foi o elemento que necessitou do maior número de extrações para atingir a dessorção máxima e por conta disso, foi utilizado para definir o número de extrações necessárias para que se atingisse a dessorção máxima em todas as amostras.

Dessa forma, adotou-se como padrão para o experimento a realização de 9 extrações consecutivas.

A dessorção foi crescente com o aumento das doses de lodo empregadas nos tratamentos e decrescente com o aumento do pH. De maneira geral, os maiores teores de metais dessorvidos foram verificados nas três primeiras extrações, verificando-se, um posterior decréscimo até a dessorção tornar-se nula.

A dessorção total para cada valor de pH foi obtida pelo somatório dos valores dessorvidos em cada extração. Os resultados dessa variável encontra-se nas Tabelas 11, 12, 13 e 14. Houve interação tripla significativa entre os fatores pH, dose e tipo de lodo, procedendo-se então o desdobramento desta interação. Os resultados de dessorção originais e as curvas ajustadas pela regressão podem ser observados nas Figuras 3, 4, 5 e 6. As Figuras 7, 8, 9 e 10, apresentam as porcentagens de dessorção em função dos teores totais dos metais nos pHs 3,5 e 5,5.

A dessorção dos metais estudados apresentou forte influência do pH em todas as amostras, exceto na testemunha, devido aos seus baixos teores naturais. A elevação de pH diminuiu a dessorção, chegando a ser praticamente nula em valores de pH superiores a 6,5. A retenção de Cd, Cu, Ni e Zn em sistemas competitivos e teores elevados de metais é altamente beneficiada pela elevação de pH (BASTA; TABATABAI, 1992). Por outro lado, a dessorção de metais é favorecida pela redução do pH, podendo os íons H^+ deslocar uma

fração dos metais pesados adsorvidos ao solo, inclusive os que se encontram na forma não trocável (McBRIDE, 1989).

A origem do lodo e a dose empregada nos tratamentos também influenciaram a dessorção dos metais. As amostras tratadas com lodo de Barueri dessorveram maiores quantidades de metais que as amostras tratadas com lodo de Franca. Esses resultados são consistentes com outros encontrados na literatura, que indicam que a concentração e disponibilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto variam em função da natureza e intensidade da atividade industrial da região em que é gerado, bem como em função do tipo de processo empregado no tratamento dos esgotos (MATTIGOD; PAGE, 1983; PIRES; MATTIAZZO, 2003).

Para melhor análise do efeito do pH na remobilização, os resultados de dessorção foram discutidos individualmente para cada metal estudado.

4.2.1 Dessorção de zinco

Mediante a realização dos envelopes de dessorção de zinco (Zn) no solo tratado com os lodos de esgoto, a dessorção de Zn mostrou-se fortemente dependente do pH. Com o aumento do pH, os valores de Zn dessorvidos diminuíram obedecendo a tendência quadrática em todas as amostras estudadas (Figura 3). Diversos autores observaram o decréscimo na disponibilidade de Zn em consequência do aumento do pH em solos (MACHADO; PAVAN, 1987; CUNHA et al., 1994; MATOS et al., 1996; ABREU et al., 1998). Este decréscimo na concentração de Zn é devido ao aumento da adsorção do metal pelos constituintes da fase sólida (BAR-YOSEF et al., 1980).

Usando as equações de regressão determinou-se para cada tratamento o valor de pH no qual a dessorção de Zn passa a ser nula. Nas amostras tratadas com lodo de Barueri os valores desse pH variaram conforme a dose de lodo empregada. Para o LB 1N, o valor de pH em que a dessorção passa a ser nula foi de 5,5, no LB 2N esse comportamento foi observado a partir do pH 6,5. Já nas amostras LB 4N e LB 8N, esses valores de pH foram respectivamente 7,5 e 7,0. As amostras tratadas com lodo de Franca apresentaram a mesma tendência, sendo os valores de pH calculados os seguintes: 5,5 para as amostras LF 1N e LF 2N, 7,0 para a amostra LF 4N e 6,5 para a LF 8N.

Este aumento gradativo do pH de dessorção nula, observado em função do aumento das doses de lodo aplicadas, pode ser explicado com base nas diferenças apresentadas nos teores totais de zinco e de matéria orgânica (MO) no solo (Tabelas 8 e 7). Amostras que contêm elevados teores de Zn apresentam também maior quantidade de MO. Tais alterações químicas são freqüentemente observadas em solos tratados com altas doses de lodo de esgoto (BERTON et al., 1989; MELO et al., 1994; TSUTYA, 2000; SUI; THOMPSON; 2000; VAZ; GONÇALVES, 2002; OLIVEIRA; MATTIAZO, 2001; PIGOZZO et al., 2004; NASCIMENTO et al., 2004). Os maiores valores de pH de dessorção nula, e por consequência as maiores quantidades de Zn dessorvido, foram obtidos nessas amostras (Figura 3). Esta observação coloca em dúvida a *teoria do platô*, a qual sugere que os metais pesados permaneceriam adsorvidos, não prontamente disponíveis às plantas, e que o resíduo, fonte de contaminação de metais pesados, através de sua carga orgânica aumentaria a capacidade de retenção desses elementos pelo solo (OLIVEIRA, 2000).

Esta teoria não leva em consideração o efeito do pH na disponibilização de metais pesados. Logan et al. (1997) alertaram para o fato de que as taxas de degradação da carga orgânica do lodo de esgoto e seus efeitos sobre o pH do solo, além da própria acidificação natural, constituem fatores que poderiam reverter o comportamento dos metais previsto pela teoria do platô. A teoria da bomba relógio proposta por McBride (1995) ressalta o papel da lenta degradação da matéria orgânica do lodo na liberação de metais em formas mais solúveis. De acordo com essa teoria, a capacidade do solo adsorver metais pesados é aumentada pela adição do lodo, devido ao incremento de matéria orgânica, mas com o tempo, após a interrupção das aplicações, a retenção dos metais pode ser prejudicada ocorrendo liberação dos mesmos para a solução do solo.

Há evidências de que uma fração da matéria orgânica do lodo, resistente a decomposição, pode quelatar metais pesados, diminuindo a mobilidade e disponibilidade desses elementos (CANELLAS et al., 1999). Entretanto, outra fração, ligada aos ácidos orgânicos solúveis, pode formar complexos solúveis com metais pesados protegendo-os das reações com componentes inorgânicos presentes no solo (YAMADA et al., 1984).

Segundo Oliveira et al. (2003), compostos orgânicos simples, como aminoácidos e ácidos fosfóricos, assim como ácidos fúlvicos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular

são complexantes efetivos ou agentes quelatantes de Zn. Os ácidos fúlvicos formam quelatos com o Zn em uma ampla faixa de pH, aumentando a solubilidade e, conseqüentemente, a mobilidade deste elemento no solo (KIEKENS, 1995). Outra hipótese é que o Zn, por afinidade formaria mais facilmente complexos com ácidos orgânicos solúveis do que com os grupos hidroxila na superfície dos sólidos inorgânicos, o que facilitaria o deslocamento desse elemento para a solução e posterior complexação (OLIVEIRA et al., 2003). Tais considerações indicam que estes fenômenos podem estar ocorrendo nos solos estudados e explicariam os aumentos dos valores de pH onde a dessorção do metal é nula com o aumento das doses de lodo aplicadas no solo.

A influência do pH na dessorção de zinco apresentou variações conforme o lodo empregado (Tabela 12). Para melhor visualização destas variações foram elaborados gráficos de dessorção em função do teor total de Zn para os valores de pH 3,5, o valor mais baixo estudado, e 5,5, considerado o valor de pH natural das amostras. No pH 3,5 a porcentagem de zinco dessorvido em relação ao teor total determinado nas amostras tratadas com lodo de Barueri variou de 78 a 75 % nas amostras LB 8N e LB 4N respectivamente, e atingiu 49 % na amostra LB 1N. Para o mesmo valor de pH, as amostras tratadas com lodo de Franca apresentaram porcentagens de dessorção em relação aos seus teores totais, variando de 35 a 57 % nas amostras LF 8N e LF 4N, chegando até 22 % no LF 1N. No pH 5,5 correspondente ao valor natural das amostras, essa porcentagem foi bastante reduzida para os dois lodos (Figura 7).

Os tratamentos referentes a aplicação do lodo de Franca apresentaram menor porcentagem de dessorção em relação as amostras tratadas com lodo de Barueri. Isto demonstra que a dessorção de Zn em solos tratados com lodo, além de depender do pH, sofre forte influência do tipo de lodo.

Os lodos utilizados no experimento de campo provavelmente apresentavam diferenças quanto à composição da matéria orgânica. Andrade (2004) verificou diferenças significativas quanto à composição da fração orgânica em lodos provenientes de diferentes estações de tratamento. A diferença na composição da fração orgânica pode resultar em diferenças significativas na cinética de decomposição. Segundo Fuentes et al. (2004), quanto maior o tempo de digestão da matéria orgânica, maior a quantidade de metais pesados na fase residual, que é a fração menos disponível. Araújo e Nascimento (2005)

utilizando o fracionamento químico da MO em dois solos incubados com lodo de esgoto, verificaram que as concentrações de Zn obedeciam à seguinte ordem: residual > matéria orgânica > trocável > óxido de ferro cristalino > óxido de ferro amorfo.

Outro fator que pode explicar a diferença nas porcentagens de dessorção encontradas é a variação na relação ácidos húmicos/ácidos fúlvicos, tal como observado no lodo de esgoto utilizado por Oliveira et al. (2003). Neste trabalho os autores verificaram que o lodo utilizado apresentava baixa relação ácido húmico/ácido fúlvico. Segundo Araújo e Nascimento (2005) quando a matéria orgânica do lodo adicionado no solo apresenta baixa relação ácido húmico/ácido fúlvico, o Zn tende a ser complexado sobretudo por agentes quelantes de baixo peso molecular. Com o aumento da acidez do solo, a estabilidade dos complexos orgânicos com o Zn diminui, aumentando a disponibilidade do elemento (STEVENSON; FITCH, 1989). À luz dessas considerações, pode-se levantar a hipótese de que no lodo de Barueri a relação ácido húmico/ácido fúlvico seria mais baixa do que no lodo de Franca, o que explicaria as diferenças encontradas nas porcentagens de dessorção.

A Tabela 11 apresenta as comparações de médias da dessorção de Zn quanto as doses de lodo empregadas nos tratamentos e o tipo de lodo para cada valor de pH estudado. Nota-se que nas amostras referentes ao tratamento 1N, o fator tipo de lodo deixa de exercer influência na dessorção do metal a partir do pH 5,5. Até este valor de pH, as amostras tratadas com lodo de Barueri (LB) apresentaram valores de dessorção de zinco superiores aos valores obtidos nas amostras tratadas com lodo de Franca (LF). Nas amostras referentes a dose 2N o tipo de lodo deixa de exercer essa influência a partir do pH 6,0. Nos tratamentos 4N e 8N até o pH 6,0 as amostras tratadas com o LB dessorveram mais zinco que as amostras tratadas com o LF, a partir desse valor os resultados de dessorção não apresentaram diferenças estatísticas.

Com a elevação do pH, há aumento das cargas negativas, diminuindo a competição entre os metais e o íon hidrogênio pelo mesmo sítio de troca, aumentando assim a adsorção deste metal (CHRISTENSEN, 1984). Além disso, a precipitação de compostos específicos de Zn com o aumento do pH pode também explicar o decréscimo na disponibilidade desse elemento em altos valores de pH, embora a natureza de tais compostos não seja bem conhecida (LINDSAY, 1979).

Tabela 11- Comparação de médias de dessorção de Zn em função do pH, e aplicação de doses dos lodos de Barueri (LB) e Franca (LF)

Tratamento		0 (1)	1N	2N	4N	8N
		-----mg kg ⁻¹ -----				
pH 3,5	LB	2,97 Ae	24,50 Ad	49,60 Ac	153,78 Aa	89,61 Ab
	LF	2,97 Ad	6,72 Bcd	10,19 Bc	33,03 Ba	17,50 Bb
pH 4,0	LB	2,43 Ae	19,63 Ad	42,49 Ac	142,42 Aa	76,78 Ab
	LF	2,43 Ad	5,28 Bcd	8,95 Bbc	21,80 Ba	11,74 Bb
pH 4,5	LB	1,58 Ae	11,41 Ad	29,05 Ac	114,12 Aa	61,20 Ab
	LF	1,58 Ac	2,66 Bc	3,23 Bc	20,82 Ba	10,47 Bb
pH 5,0	LB	0,79 Ad	4,10 Ad	10,97 Ac	91,17 Aa	50,58 Ab
	LF	0,79 Ac	0,82 Bc	0,79 Bc	17,22 Ba	6,75 Bb
pH 5,5	LB	0,30 Ad	0,43 Ad	14,20 Ac	57,83 Aa	30,05 Ab
	LF	0,30 Ab	0,40 Ab	0,63 Bb	12,35 Ba	2,08 Bb
pH 6,0	LB	0,22 Ac	0,38 Ac	1,63 Abc	37,01 Aa	5,19 Ab
	LF	0,22 Ab	0,19 Ab	0,30 Ab	6,75 Ba	1,20 Bb
pH 6,5	LB	0,16 Ab	0,25 Ab	0,43 Ab	6,10 Aa	1,52 Ab
	LF	0,16 Aa	0,18 Aa	0,33 Aa	1,98 Aa	0,73 Aa
pH 7,0	LB	0,19 Aa	0,11 Aa	0,37 Aa	2,50 Aa	1,30 Aa
	LF	0,19 Aa	0,10 Aa	0,20 Aa	1,18 Aa	0,67 Aa
pH 7,5	LB	0,08 Aa	0,03 Aa	0,29 Aa	1,68 Aa	0,96 Aa
	LF	0,08 Aa	0,02 Aa	0,23 Aa	1,25 Aa	0,60 Aa

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na linha, entre doses de lodo em cada pH, e maiúsculas na coluna, para cada lodo, diferem entre si a 5% ($p < 0,05$).

(1) Doses de lodo correspondentes a zero (0), uma (1N), duas (2N), quatro (4N) e oito (8N) vezes a necessidade de N para a cultura do milho.

LB 1N: $y = 2,82x^2 - 37,10x + 120,82$ $R^2 = 0,98$ $P > 0,00001$
 LB 2N: $y = 4,17x^2 - 58,86x + 207,25$ $R^2 = 0,97$ $P > 0,00001$
 LB 4N: $y = 4,63x^2 - 94,22x + 437,8$ $R^2 = 0,98$ $P > 0,00001$
 LB 8N: $y = 4,46x^2 - 73,98x + 299,63$ $R^2 = 0,97$ $P > 0,0001$

LF 1N: $y = 0,76x^2 - 9,90x + 32,18$ $R^2 = 0,97$ $P > 0,002$
 LF 2N: $y = 1,28x^2 - 16,51x + 52,7$ $R^2 = 0,94$ $P > 0,00001$
 LF 4N: $y = 1,23x^2 - 21,42x + 91,52$ $R^2 = 0,97$ $P > 0,00002$
 LF 8N: $y = 1,42x^2 - 19,78x + 69,34$ $R^2 = 0,98$ $P > 0,00001$

Figura 3- Envelopes de desorção de Zn em um Latossolo Vermelho Distroférico (textura argilosa) tratado com lodo de esgoto

Figura 7- Porcentagens de desorção de Zn em função dos teores totais em solos tratados com lodo de esgoto

4.2.2 Dessorção de níquel

Os resultados referentes a dessorção de Ni em função do pH estão expressos na Figura 4. Nas amostras tratadas com lodo de Barueri os envelopes de dessorção de Ni se ajustaram de forma quadrática as equações de regressão. Devido aos baixos teores de Ni contidos nos lodos provenientes de Franca, nos tratamentos LF 1N e LF 2N, os envelopes de dessorção de Ni não se ajustaram aos modelos de regressão propostos. Isto ocorreu provavelmente em função dos baixos teores totais de Ni apresentados nessas amostras (Tabela 8).

Por meio das equações de regressão, determinou-se para cada tratamento o valor de pH no qual a dessorção de Ni se estabiliza passando a ser praticamente nula ($< 1 \text{ mg kg}^{-1}$). Nas amostras tratadas com lodo de Barueri os valores de pH variaram conforme a dose de lodo empregada. Nas amostras LB 1N e LB 2N, o valor de pH onde a dessorção passa a ser praticamente nula é de 5,5; na amostra LB 4N o valor desse pH é 6,5, e 6,0 na LB 8N. Nas amostras tratadas com lodo de Franca só foi possível determinar o valor de pH de dessorção nula nas amostras LF 4N e LF 8N, sendo estes 5,5 e 6,5.

Borges e Coutinho (2004) constataram que a aplicação de lodo de esgoto causou aumentos nos teores de Ni nas frações trocável, orgânica e também nas frações de óxidos de Fe e Al não cristalinos em um Latossolo Vermelho eutroférico. Ainda segundo os mesmos autores, a elevação do pH do solo proporcionou a diminuição do teor do metal na fração trocável e aumentos na fração orgânica. Quanto a distribuição do Ni no solo, os autores verificaram que a maior proporção desse elemento esteve associado às frações residuais e óxidos de Fe e Al cristalinos, e que o Ni presente nas frações mais disponíveis não passava de 0,2%. Sanders et al. (1986) também verificaram que o Ni foi susceptível às alterações de pH em solos tratados com lodo de esgoto, sendo encontrado nas frações mais estáveis. Segundo Scheidegger et al. (1996), a adsorção de metais geralmente torna-se mais específica na medida em que o pH aumenta, havendo formação de complexos de esfera interna. A adsorção de metal dependente de pH tem sido usualmente modelada assumindo duas classes de sítios: a) troca de íons ou sítios de adsorção não específicos que trocam cátions do eletrólito suporte fracamente ligados, íons metálicos hidratados, representando complexos de esfera externa; e b) adsorção específica nos sítios hidroxilados de superfícies

anfotéricas (Al-OH, Si-OH), os quais hidrolisam. Assim, os íons metálicos que se ligam diretamente aos grupos superficiais O e OH, não são facilmente deslocados pelos íons do eletrólito, pois formam complexos de esfera interna (SPOSITO, 1984; SCHINDLER et al., 1987; COWAN et al., 1992; ZACHARA et al., 1994).

O níquel para Puls e Bohn (1988) e Schulthess e Huang (1990) tem a tendência de ser adsorvido especificamente por argilas e óxidos e sofre hidrólise na faixa de pH de 3 a 9. Casagrande et al. (2001) estudaram a dessorção de Ni em função do pH em solos tropicais oxídicos. Neste trabalho os autores verificaram que mesmo quando as amostras de solo receberam aplicações de altas doses do metal, a dessorção do metal foi praticamente nula em amostras de solo com pH igual ou acima de 7,0. Estas informações corroboram com os resultados de dessorção de Ni observados neste experimento.

Na Tabela 12 encontram-se os valores que originaram as curvas dos envelopes de dessorção de Ni. A dessorção de Ni em cada valor de pH apresentou diferenças significativas quanto às doses aplicadas e tipo de lodo. A influência do fator tipo de lodo variou conforme a dose do resíduo aplicada no campo. Nas amostras que receberam aplicações de lodo para suprir a adubação nitrogenada necessária à cultura do milho (dose 1N), a partir do pH 4,0 o fator tipo de lodo deixou de exercer influência na dessorção de Ni. Nas amostras referentes ao tratamento 4N o fator tipo de lodo deixou de exercer influência significativa nos resultados de dessorção a partir do pH 6,0. As amostras referentes aos tratamentos 2N e 8N, apresentaram de maneira geral influência do fator tipo de lodo em toda a faixa de pH estudada.

Para cada tipo de lodo também foi verificada a interação entre doses de lodo e pH na dessorção de Ni. Para o lodo de Barueri verificou-se que até a faixa de pH de 5,5/6,0 as amostras tratadas com as maiores doses de lodo dessorveram Ni em quantidade significativamente maior que as demais, após este valor a dessorção de Ni passa a ter influência somente do pH, e não mais da dose. Nas amostras tratadas com lodo de Franca as doses de lodo apresentaram diferenças estatísticas significativas até o pH 6,0, sendo a dose LF 8N a que mais dessorveu o metal. A partir desse valor de pH essas diferenças praticamente deixaram de existir.

Conforme ressaltado nas discussões dos resultados de dessorção de Zn, os teores de MO variaram conforme a dose de lodo aplicado. Estes teores são maiores nas amostras que

receberam as maiores aplicações de lodo: LB e LF 4N; e LB e LF 8N. Como verificado, a capacidade de dessorção de Ni foi maior nas amostras que receberam as maiores doses de lodo. Além disso, os maiores valores de pH em que a dessorção passou a ser praticamente nula também foi encontrados nas amostras que apresentam os maiores teores de matéria orgânica.

O pH e a matéria orgânica são os fatores que mais afetam direta e indiretamente a biodisponibilidade de metais pesados (RUBIO et al., 2003; YIN et al, 2002). Camargo et al. (1989) estudaram a adsorção de níquel em amostras superficiais de latossolos paulistas saturadas por cálcio. A adsorção específica parece ter sido pequena e praticamente não houve adsorção preferencial de níquel em relação a cálcio. A adsorção máxima de Ni não chegou a 40% da CTC a pH 7,0 e correlacionou-se com pH e carbono orgânico. Mellis et al. (2004), estudando a adsorção de níquel em solos ácidos, observaram que para valores de pH acima de 6,5 praticamente todo Ni adicionado foi adsorvido, além disso, verificaram também forte influência da matéria orgânica na adsorção do metal.

Ainda sobre o efeito da MO e do pH na velocidade de dessorção e na quantidade dessorvida de níquel, diversos trabalhos mostraram que os metais ligados à matéria orgânica são rapidamente adsorvidos, enquanto a dessorção ocorre de modo mais lento (McBRIDE, 1989). Dessa forma, a liberação tende a ser lenta e/ou incompleta, em razão da histerese, pois os complexos de esfera interna requerem energia de ativação grande para o processo de dessorção. O surgimento do efeito da histerese é afetado pelo comprimento do período de equilíbrio (EVANGELOU, 1998), e tende a ser tanto menor (maior histerese) quanto maior o tempo de contato do solo com o elemento (BARROW, 1985; PADMANABHAM, 1983).

Na Figura 8 encontram-se os gráficos da porcentagem de dessorção de Ni em função dos teores totais dos tratamentos estudados para os valores de pH 3,5 e 5,5. As porcentagens de dessorção de Ni em relação aos teores totais variaram em função do tipo de lodo e do pH. No pH 3,5 as porcentagens de Ni dessorvido em relação ao teor total determinado nas amostras tratadas com lodo de Barueri foram as seguintes: 60 % no tratamento LB 8N; 42 e 40 % nos tratamentos LB 4N e LB 2N; e 12 % no tratamento LB 1N. Para o mesmo valor de pH as porcentagens de dessorção de Ni em relação aos seus teores totais para as amostras tratadas com lodo de Franca foram: 91 % no tratamento

LF 8N; 34% no LF 4N; 82 % no LF 2N; e 40 % no LF 1N. No pH 5,5 houve redução das porcentagens de dessorção de Ni (Figura 8).

Tabela 12- Comparação de médias de dessorção de Ni em função do pH, e aplicação de doses dos lodos de Barueri (LB) e Franca (LF)

Tratamento		0	1N	2N	4N	8N
		-----mg kg ⁻¹ -----				
pH 3,5	LB	0,08 Ad	4,39 Ac	5,68 Ac	10,75 Aa	7,65 Ab
	LF	0,08 Ac	1,49 Bbc	2,87 Bb	2,75 Bb	6,82 Aa
pH 4,0	LB	0,19 Ad	2,32 Ac	5,04 Ab	9,16 Aa	8,58 Aa
	LF	0,19 Ac	1,51 Abc	1,94 Bb	1,68 Bbc	6,88 Ba
pH 4,5	LB	0,06 Ac	2,99 Ab	4,08 Ab	8,03 Aa	7,68 Aa
	LF	0,06 Ad	2,76 Abc	3,73 Ab	1,54 Bcd	6,74 Aa
pH 5,0	LB	0,04 Ac	2,17 Ac	3,45 Ab	6,40 Aa	6,33 Aa
	LF	0,04 Ac	1,43 Aab	2,15 Bab	1,25 Bbc	3,65 Ba
pH 5,5	LB	0,02 Ad	1,80 Ac	2,75 Abc	4,94 Aa	3,94 Aab
	LF	0,02 Ac	1,65 Aab	2,72 Aa	0,63 Bbc	1,65 Bab
pH 6,0	LB	0,02 Ac	2,21 Ab	3,95 Aa	3,93 Aa	4,26 Aa
	LF	0,02 Ab	2,02 Aa	1,99 Ba	0,62 Bab	0,89 Bab
pH 6,5	LB	0,02 Ad	1,77 Abc	3,75 Aa	0,70 Acd	2,91 Aab
	LF	0,02 Ac	2,46 Aa	2,32 Bab	0,34 Ac	0,86 Bbc
pH 7,0	LB	0,00 Ab	1,46 Aa	4,09 Ab	0,56 Ab	2,75 Aa
	LF	0,00 Ab	1,14 Aab	2,57 Ba	0,07 Ab	1,19 Bab
pH 7,5	LB	0,00 Ac	1,76 Ab	4,01 Aa	0,74 Abc	3,36 Aa
	LF	0,00 Ac	1,54 Aab	2,84 Ba	0,60 Abc	1,56 Bab

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na linha, entre doses de lodo em cada pH, e maiúsculas na coluna, para cada lodo, diferem entre si a 5% ($p < 0,05$).

(1) Doses de lodo correspondentes a zero (0), uma (1N), duas (2N), quatro (4N) e oito (8N) vezes a necessidade de N para a cultura do milho.

Figura 4- Envelopes de dessorção de Ni em um Latossolo Vermelho Distroférico tratado com lodo de esgoto

Figura 8- Porcentagens de dessorção de Ni em função dos teores totais em solos tratados com lodo de esgoto

4.2.3 Dessorção de cobre

A dessorção de cobre (Cu) foi baixa em todos os tratamentos estudados. Na testemunha e nos tratamentos 1N o Cu não dessorveu. Nos demais tratamentos, apesar do pH influenciar significativamente a dessorção de Cu, os teores dessorvidos foram baixos, mesmo em condições de elevada acidez (Tabela 13).

Nas amostras tratadas com lodo de Franca a dessorção de cobre apresenta valores abaixo de 1 mg kg^{-1} , enquanto nas amostras tratadas com lodo de Barueri foram observados valores de dessorção de Cu superiores a 1 mg kg^{-1} para a faixa de pH abaixo de 5,5, mas apenas nas amostras que receberam altas doses desse lodo (LB 4N e LB 8N). A imobilidade de Cu também foi observada por Willians et al. (1987), Dowdy et al. (1991) e Chino et al. (1992) em experimentos de campo com a aplicação de elevadas doses de lodo de esgoto, monitorados por períodos relativamente longos de 9, 14 e 12 anos, respectivamente.

A baixa dessorção de Cu está relacionada ao elevado do teor de matéria orgânica do solo ocasionado pela adição de lodo. Segundo Shuman (1988), o material orgânico causa aumento da atividade dos microrganismos, os quais causam aumento da concentração de agentes complexantes no solo. O Cu apresenta grande afinidade por ligantes orgânicos em geral, inclusive aqueles que ocorrem no do solo (McLAREN e CRAWFORD, 1973; MULLINS et al., 1982 ; BIBAK, 1994; SAUVÉ et al., 2000). A afinidade do metal em formar complexos com a matéria orgânica é um dos mecanismos mais efetivos de retenção do elemento pelo solo (POLO et al., 1999).

A ligação do Cu à matéria orgânica se deve aos ácidos húmicos e fúlvicos, que provavelmente formam complexos estáveis com o elemento, especialmente em solos deficientes (ABREU et al., 2001). A força de ligação do Cu com os ácidos húmicos diminui com o aumento da quantidade aplicada de Cu e aumenta com o aumento do grau de humificação e com a elevação do pH do solo (GOODMAN e CHESHIRE, 1976; STEVENSON e FITCH, 1981; YONEBAYASHI et al., 1994). Além da complexação com substâncias orgânicas, Matos et al. (1996) salientaram que a imobilidade do Cu pode ser devida também a sua ligação a frações não trocáveis do solo. Amaral Sobrinho et al. (1987) verificaram que num Argissolo com baixos teores de matéria orgânica, o Cu adicionado via resíduo siderúrgico estava quase totalmente ligado a fração residual e a óxidos de ferro.

O tipo de lodo afetou significativamente a dessorção de Cu, apresentando diferenças significativas nos tratamentos 2N, 4N e 8N (Tabela 13). No tratamento 2N, embora tenha ocorrido diferença significativa em todos os valores de pH estudados, a dessorção de Cu se mostrou pouco expressiva ou praticamente nula, indicando que o pH não é um fator determinante para a disponibilização do metal em solos tratados com baixas doses de lodo de esgoto. Casagrande et al. (2004), estudando a dessorção de Cu em solos com cargas variáveis em dois valores de pH: 4,5 e 7,5, em amostras incubadas com até 400 mg kg⁻¹ de Cu por períodos de 1, 30 e 120 dias, verificaram que no pH 7,5 a dessorção de Cu foi praticamente nula, após 24 horas de incubação. A pH 4,5 a dessorção de Cu foi bem maior após o mesmo período de incubação. Porém, após 30 e 120 dias, o tempo de contato sobrepujou o efeito do pH no equilíbrio de dessorção/adsorção de Cu.

Nos tratamentos 4N e 8N, as diferenças no teor de Cu dessorvido em função do tipo de lodo deixam de existir a partir do pH 5,5, quando a dessorção praticamente passa a não ocorrer. Este resultado demonstra que apesar do Cu não sofrer tanto a influência do pH, como o Zn e o Ni, o aumento de pH pode ser uma boa ação remediadora para o tratamento de solos contaminados com Cu. Diversos trabalhos demonstram que o aumento do pH diminui a disponibilidade de Cu nos solos (GIMENEZ et al., 1992; REDENTE; RICHARDS, 1997).

A resposta ao aumento do pH variou conforme as doses de lodo empregadas. As amostras tratadas com o lodo de Barueri apresentam diferenças significativas até o pH 7,5. Porém, a partir do pH 6,0 a dessorção de cobre ocorre somente nos tratamentos LB 2N, LB 4N e LB 8N, e embora apresente diferenças estatísticas os valores dessorvidos são baixos (< 1,0 mg L⁻¹). Nas amostras tratadas com lodo de Franca, a partir do pH 4,5 a influência das altas doses aplicadas cessa. A partir desse valor de pH a dessorção de Cu no tratamento LF 2N é nula, e nos demais, LF 4N e LF 8N, a dessorção além de ser irrisória passa a ser constante e independentemente da quantidade de lodo que foi aplicado no solo.

Na Figura 5 estão expressos os resultados referentes aos envelopes de dessorção de Cu em solo tratado com lodo de esgoto. As curvas de regressão referentes aos tratamentos LB 2N, LB 4N e LB 8N se ajustaram ao modelo quadrático. Já os envelopes de dessorção de Cu realizados para o solo tratado com lodo de Franca, apresentou ajuste linear para as curvas referentes aos tratamentos LF 2N, LF 4N e LF 8N. Os tratamentos LF 1N e

testemunha não se ajustaram a nenhum modelo. Para o LF 2N a cada aumento de 0,5 no pH do solo, a dessorção de Cu diminui 0,03 mg kg⁻¹, para o LF 4N, este decréscimo de dessorção é de 0,10 mg kg⁻¹, e para o LF 8N 0,035 mg kg⁻¹.

Na Figura 9 estão representados as porcentagens de dessorção em função do teor total de Cu para os valores de pH 3,5 e 5,5. Embora a dessorção de Cu seja mínima, com o aumento do pH diminui ainda mais. Tanto nas amostras tratadas com lodo de Barueri, como nas amostras tratadas com lodo de Franca, o aumento do pH de 3,5 para 5,5, proporciona um decréscimo de 50% na dessorção de Cu.

Tabela 13- Comparação de médias de dessorção de Cu em função do pH, e aplicação de doses dos lodos de Barueri (LB) e Franca (LF)

Tratamento		0	1N	2N	4N	8N
		mg kg ⁻¹				
pH 3,5	LB	0,19 Ac	0,00 Ac	1,60 Ab	3,87 Aa	3,51 Aa
	LF	0,19 Ac	0,00 Ac	0,32 Bbc	1,26 Ba	0,72 Bb
pH 4,0	LB	0,00 Ac	0,00 Ac	1,37 Ab	2,18 Aa	2,34 Aa
	LF	0,00 Ac	0,00 Ac	0,24 Abc	0,95 Ba	0,52 Bab
pH 4,5	LB	0,00 Ab	0,00 Ab	0,30 Ab	1,60 Aa	1,52 Aa
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,00 Bb	0,82 Ba	0,50 Ba
pH 5,0	LB	0,00 Ac	0,00 Ac	0,59 Ab	1,37 Aa	1,46 Aa
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,00 Bb	0,72 Ba	0,44 Ba
pH 5,5	LB	0,00 Ac	0,00 Ac	0,69 Ab	0,97 Aab	1,27 Aa
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,00 Bb	0,61 Ba	0,33 Bab
pH 6,0	LB	0,00 Ab	0,00 Ab	0,95 Aa	0,64 Aa	0,48 Aa
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,00 Bb	0,57 Aa	0,42 Aab
pH 6,5	LB	0,00 Ab	0,00 Ab	0,84 Aa	0,68 Aa	0,46 Aab
	LF	0,00 Aa	0,00 Aa	0,00 Ba	0,42 Aa	0,31 Aa
pH 7,0	LB	0,00 Ab	0,00 Ab	0,68 Aa	0,85 Aa	0,37 Aab
	LF	0,00 Aa	0,00 Aa	0,00 Ba	0,34 Ba	0,36 Aa
pH 7,5	LB	0,00 Ac	0,00 Ac	0,71 Aab	0,82 Aa	0,38 Abc
	LF	0,00 Aa	0,00 Aa	0,00 Ba	0,43 Ba	0,35 Aa

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na linha, entre doses de lodo em cada pH, e maiúsculas na coluna, para cada lodo, diferem entre si a 5% ($p < 0,05$).

(1) Doses de lodo correspondentes a zero (0), uma (1N), duas (2N), quatro (4N) e oito (8N) vezes a necessidade de N para a cultura do milho.

Testemunha: NS

LB 1N: NS

LB 2N: $y = 0,13x^2 - 1,56x + 5,33$ $R^2 = 0,48$ $P > 0,00006$

LB 4N: $y = 0,35x^2 - 4,45x + 14,86$ $R^2 = 0,95$ $P > 0,00001$

LB 8N: $y = 0,23x^2 - 3,22x + 11,76$ $R^2 = 0,96$ $P > 0,00001$

Testemunha: NS

LF 1N: NS

LF 2N: $y = -0,06x + 0,43$ $R^2 = 0,53$ $P > 0,03$

LF 4N: $y = -0,20x + 1,79$ $R^2 = 0,89$ $P > 0,0001$

LF 8N: $y = -0,07x + 0,86$ $R^2 = 0,68$ $P > 0,01$

Figura 5- Envelopes de desorção de Cu em um Latossolo Vermelho Distroférico tratado com lodo de esgoto

Figura 9- Porcentagens de desorção de Cu em função dos teores totais em solos tratados com lodo de esgoto

4.2.4 Dessorção de cádmio

De maneira geral, a dessorção de cádmio (Cd) foi de baixa magnitude, inferior a 0,5 mg kg⁻¹ (Figura 6), e isto foi atribuído aos baixos teores do metal encontrados em todas os tratamentos estudados. Segundo Covelo et al. (2004), o cádmio tem maior facilidade em desorver que os demais metais, podendo ter sido lixiviado para camadas mais profundas, ou até mesmo absorvido pelas plantas de milho cultivadas no local antes da coleta das amostras de terra para a realização do presente experimento.

Embora a dessorção tenha sido baixa, as amostras referentes aos tratamentos LB 2N, LB 4N e LB 8N, se ajustaram à regressão polinomial (Figura 6). O tipo de lodo exerceu influência sobre a dessorção somente até pH 4,5.

Quando se expressou a dessorção de cádmio em termos percentuais em relação ao teor total, as amostras que receberam lodo de Franca não apresentaram diferenças com o aumento de pH. Já as amostras tratadas com lodo de Barueri as porcentagens de dessorção diminuíram com o aumento do pH (Figura 10)

Tabela 14 - Comparação de médias de dessorção de Cd em função do pH, e aplicação de doses dos lodos de Barueri (LB) e Franca (LF)

Tratamento		0	1N	2N	4N	8N
		-----mg kg ⁻¹ -----				
pH 3,5	LB	0,00 Ac	0,00 Ac	0,29 Ab	0,36 Aa	0,27 Ab
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,15 Ba	0,00 Bb	0,13 Ba
pH 4,0	LB	0,00 Ab	0,00 Ab	0,26 Aa	0,28 Aa	0,29 Aa
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,18 Ba	0,00 Bb	0,11 Ba
pH 4,5	LB	0,00 Ac	0,00 Ac	0,22 Aa	0,12 Ab	0,17 Aab
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,15 Ba	0,00 Bb	0,11 Ba
pH 5,0	LB	0,00 Ac	0,00 Ac	0,19 Aa	0,07 Abc	0,13 Aab
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,14 Aa	0,00 Bb	0,12 Aa
pH 5,5	LB	0,00 Ac	0,00 Ac	0,17 Aa	0,06 Abc	0,15 Aab
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,15 Aa	0,00 Bb	0,10 Aa
pH 6,0	LB	0,00 Ac	0,00 Ac	0,18 Aa	0,06 Abc	0,10 Ab
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,17 Aa	0,00 Bb	0,07 Aa
pH 6,5	LB	0,00 Ab	0,00 Ab	0,17 Aa	0,02 Ab	0,14 Ab
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,16 Aa	0,00 Ab	0,06 Ba
pH 7,0	LB	0,00 Ab	0,00 Ab	0,22 Aa	0,07 Ab	0,11 Ab
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,12 Ba	0,00 Bb	0,04 Ba
pH 7,5	LB	0,00 Ab	0,00 Ab	0,20 Aa	0,02 Ab	0,07 Ab
	LF	0,00 Ab	0,00 Ab	0,17 Aa	0,00 Ab	0,01 Ab

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na linha, entre doses de lodo em cada pH, e maiúsculas na coluna, para cada lodo, diferem entre si a 5% ($p < 0,05$).

(1) Doses de lodo correspondentes a zero (0), uma (1N), duas (2N), quatro (4N) e oito (8N) vezes a necessidade de N para a cultura do milho.

Testemunha: NS

LB 1N: NS

LB 2N: $y = 0,02x^2 - 0,24x + 0,88$ $R^2 = 0,86$ $P > 0,00007$

LB 4N: $y = 0,03x^2 - 0,47x + 1,56$ $R^2 = 0,93$ $P > 0,0001$

LB 8N: $y = 0,13x^2 - 0,22x + 0,88$ $R^2 = 0,95$ $P > 0,003$

Testemunha: NS

LF 1N: NS

LF 2N: NS

LF 4N: NS

LF 8N: NS

Figura 6 - Envelopes de desorção de Cd em um Latossolo Vermelho Distroférico tratado com lodo de esgoto

Figura 10 - Porcentagens de desorção de Cd em função dos teores totais em solos tratados com lodo de esgoto

4.2.5 Seqüência de dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn

Nas amostras coletadas nas parcelas tratadas com as maiores doses de lodo (LB 4N, LF 4N, LF 8N e LB 8N), a dessorção dos metais foi superior às demais. As quantidades dessorvidas de metais em termos absolutos obedeceram a seguinte ordem: $Zn > Ni > Cu > Cd$. Tal seqüência refletiu os teores dos metais presentes nas amostras de solo, mas, a simples observação dos teores totais dessorvidos pode levar a erros de interpretação do potencial dessorutivo dos metais em solos tratados com lodo.

O fato dos metais contidos em maiores teores nas amostras serem dessorvidos em maior quantidade pode não significar que estes são mais móveis que os outros metais presentes. Para se estabelecer a seqüência de dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn em termos relativos, determinou-se a proporção de metais dessorvidos em relação aos teores totais do solo. A partir das porcentagens de dessorção obtidas para os valores de pH 3,5 e 5,5, foram estabelecidas as seqüências de dessorção para cada tipo de lodo em cada tratamento (Quadro 3).

Tratamento	LB		LF	
	pH 3,5	pH 5,5	pH 3,5	pH 5,5
Testemunha	$Zn > Cu > Ni = Cd$	$Zn > Cu = Ni = Cd$	$Zn > Cu > Ni = Cd$	$Zn > Cu = Ni = Cd$
1N	$Zn > Ni > Cu = Cd$	$Ni > Zn > Cu = Cd$	$Ni > Zn > Cd > Cu$	$Ni > Zn > Cd = Cu$
2N	$Zn > Ni > Cd > Cu$	$Cd > Ni > Zn > Cu$	$Ni > Cd > Zn > Cu$	$Ni > Cd > Zn > Cu$
4N	$Zn > Ni > Cu > Cd$	$Zn > Ni > Cd > Cu$	$Zn > Cd > Ni > Cu$	$Ni > Zn > Cu > Cd$
8N	$Zn > Cd > Ni > Cu$	$Ni > Zn > Cd > Cu$	$Ni > Cd > Zn > Cu$	$Ni > Cd > Zn > Cu$

Quadro 3 – Seqüências de dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratados com lodo de esgoto em função do pH

No geral, para as amostras tratadas com lodo de Barueri, a dessorção dos metais no pH 3,5 obedeceu a seguinte ordem: $Zn > Ni > Cd \geq Cu$. No pH 5,5 a seqüência ficou assim: $Zn \geq Ni > Cd > Cu$. Portanto, à medida que se elevou o pH das amostras a dessorção de Zn diminuiu, enquanto que a dessorção do Ni reduziu-se em menor proporção com a elevação de pH.

Para as amostras tratadas com lodo de Franca, o Ni foi o elemento que mais se desorveu em ambos os valores de pH. Para o pH 3,5 a desorção obedeceu a seguinte sequência: $\text{Ni} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$, enquanto que no pH 5,5 a sequência de desorção apresentou-se da seguinte maneira: $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu}$. A competição pelos sítios de adsorção é menor nas amostras tratadas com lodo de Franca, devido a menor quantidade de metal adicionada ao solo através do uso deste lodo. Esta situação provavelmente permitiu que o Zn estabelecesse ligações mais fortes com o solo do que o Ni, ocasionando a maior desorção de Ni nos solos tratados com lodo de Franca.

Analisando as desorções proporcionais aos teores totais, percebe-se que apesar do Cd estar contido em baixos teores no solo, a desorção deste elemento foi superior a do Cu, devido a maior mobilidade do Cd em relação ao Cu no solo.

A sequência geral para os solos tratados com lodo de Barueri foi: $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cu}$. Para o solo tratado com lodo de Franca a sequência geral de desorção foi: $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu}$. Moreira (2004), estudando a adsorção competitiva entre esses metais para vários solos, obteve a seguinte sequência de adsorção: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$, o que concorda com as sequências de desorção obtidas no presente estudo, exceto nas amostras tratadas com lodo de Barueri onde a posição do Zn se inverteu com a do Ni.

Em princípio, as sequências citadas poderiam ser tentativamente interpretadas com base em critérios que evidenciassem a formação de complexos de esfera interna ou complexos de esfera externa, tais como: potencial iônico, eletronegatividade, grau de dureza e constância de hidrólise. Os resultados obtidos nessa abordagem foram pouco conclusivos, razão pela qual deixaram de ser considerados na presente discussão. Essa dificuldade foi igualmente encontrada por outros autores (MOREIRA, 2004; BASTA; TABATABAI, 1992; McBRIDE, 1989).

4.3 Adsorção de Cu, Zn, Cd e Ni em função do tempo de agitação

O tempo de agitação exigido para estabelecer o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos é um assunto que embora bastante estudado ainda não forneceu resultados conclusivos. Segundo Jordão et al. (2000), o tempo de agitação para atingir o equilíbrio varia de acordo com o tipo de solo e com o pH. Tomando por base os diversos estudos a respeito do assunto, conclui-se que o tempo ideal de agitação encontra-se entre 1 e 24 horas

(RAGHUPATHI; VASUKI ,1993; CAVALLARO; McBRIDE, 1978; JARVIS, 1981; HARTER, 1983).

Alguns autores recomendam a agitação por 24 horas para garantir o equilíbrio de adsorção (PETRUZELLI; GUIDI; LUBRANO et al.1985). A maioria dos trabalhos de adsorção em solos de regiões tropicais encontrados na literatura utiliza este tempo de agitação (SOARES, 2004; MELLIS et al., 2004; SILVEIRA et al. 2003, DIAS et al., 2000; CASAGRANDE et al. 2004; ALLEONI, et al., 2005; VEGA et al., 2006). Recentemente, porém, alguns autores adotaram o tempo de agitação de 1 hora (MOREIRA, 2004; FONTES; GOMES, 2003).

Embora a utilização de um período menor de agitação inegavelmente facilite os estudos de adsorção em batelada, nenhum dos autores anteriormente citados comprovou em seus trabalhos se os resultados de adsorção obtidos no tempo de 1 hora eram comparáveis aos obtidos em 24 horas. Conseqüentemente, optou-se por avaliar no presente trabalho o efeito do tempo de agitação no equilíbrio de adsorção em amostras de solo natural e solo tratado com lodo de esgoto. Com essa finalidade, foram conduzidos estudos de adsorção nos tratamentos testemunha e LB 4N conforme descrito no item 3.5.

Os resultados referentes à adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em função do tempo de agitação para os tratamentos testemunha (amostra sem lodo) e LB 4N (amostra com lodo), podem ser analisados na Figura 11. As curvas de adsorção dos metais foram comparadas através do Teste F para verificar se o tempo de agitação das amostras influenciava ou não a adsorção dos metais em uma faixa de concentração relativamente ampla. Todas as amostras apresentaram significância estatística para F ao nível de 95% de probabilidade, indicando que as curvas de adsorção obtidas com 1 hora de agitação diferiam daquelas obtidas com 24 horas para todos os metais, tanto no solo tratado com lodo de esgoto, como no solo em que o resíduo não foi aplicado (Tabela 15).

A adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn aumentou com o aumento das doses adicionadas nos dois tempos de agitação (1 hora e 24 horas). O incremento da adsorção diminuiu à medida que as doses adicionadas aumentaram.

Tabela 15- Valores de F calculado para a comparação das curvas de adsorção em função do tempo de agitação

Tratamentos	Metais			
	Cd	Cu	Ni	Zn
Testemunha	342,16*	3,26 *	237,15 *	4,39*
LB 4N	53,72*	9,74 *	120,75 *	12,31 *

* Para o caso de $F > 1$: $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ (3,19) as curvas diferem estatisticamente

As porcentagens dos metais adsorvidos encontram-se na Tabela 16. De maneira geral, amostras agitadas por 24 horas adsorveram mais metal que as amostras agitadas por 1 hora, exceto para o Cd na amostra tratada com lodo.

Tabela 16 – Porcentagens de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em função do tempo de agitação

Cd Adsorvido				Cu Adsorvido				Ni Adsorvido				Zn Adsorvido			
Sem lodo	Com lodo	Sem lodo	Com lodo	Sem lodo	Com lodo	Sem lodo	Com lodo	Sem lodo	Com lodo	Sem lodo	Com lodo	Sem lodo	Com lodo	Sem lodo	Com lodo
1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h
-----%-----															
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
86	100	60	60	100	99	99	100	78	91	68	79	76	83	58	71
74	96	84	80	100	100	99	100	69	83	72	82	71	79	63	73
79	94	90	87	100	100	98	99	62	78	69	81	46	53	54	63
75	89	89	86	96	97	95	97	56	75	68	78	51	58	57	65
74	86	90	86	90	92	91	95	50	59	64	73	41	44	49	56
73	83	90	87	80	85	85	90	44	57	59	69	36	36	44	49
67	78	88	84	67	75	76	75	41	46	57	65	28	33	33	37
60	71	85	81	45	49	53	51	52	50	53	59	27	34	50	52

Para o cádmio as amostras agitadas por 1 hora adsorveram cerca de 5% a mais de metal que as amostras agitadas por 24 horas. Há pouquíssimos trabalhos sobre adsorção de metais pesados em solo tratado com lodo e muito provavelmente em nenhum destes avaliou-se o efeito do tempo de agitação na adsorção dos metais, entre eles o Cd. Soares e Souza (2004) estudando a influência do tempo de agitação na adsorção de metais por vermicomposto de esterco bovino, verificaram que a adsorção de íons Zn e Co é crescente até 15 horas de agitação, decrescendo em seguida até 20 horas em virtude da saturação dos sítios, a qual causa um processo de dessorção. O sistema atinge então o equilíbrio,

caracterizando a adsorção real dos metais no vermicomposto. Esses mesmos autores afirmaram que o vermicomposto comporta-se semelhantemente a solos com alto teor de MO no que diz respeito a adsorção de metais, como é o caso das amostras tratadas com lodo, estudadas no presente trabalho. Diante dessas observações, pode-se pressupor que o Cd tenha comportamento semelhante ao apresentado pelo Zn e Co no vermicomposto, ou seja, nas amostras agitadas por 1 hora a adsorção de Cd é crescente, mas após algumas horas ocorre a dessorção do metal até atingir o equilíbrio. Após 24 horas de agitação certamente este equilíbrio já foi atingido, ocorrendo, portanto a adsorção real do Cd nesse solo. Na amostra testemunha, a diferença entre o Cd adsorvido após 1 hora e 24 horas de agitação foi aproximadamente 15% nas concentrações mais baixas ($0-3 \text{ mg L}^{-1}$), e 10% nas mais elevadas ($4-18 \text{ mg L}^{-1}$).

O Cu apesar de apresentar diferença significativa entre as curvas de adsorção nas duas amostras estudadas, foi o elemento cuja adsorção menos sofreu efeito do tempo de agitação. Tanto na amostra sem lodo, como naquelas tratadas com o resíduo, até a concentração de 50 mg L^{-1} praticamente todo o Cu adicionado foi adsorvido, independentemente da duração do tempo de agitação. A partir daquele valor, a adsorção para o tempo de agitação de 24 horas foi 5% superior a adsorção no tempo de 1 hora para a amostra que não recebeu lodo. No solo tratado com lodo a diferença foi inferior a 5%. Conforme Jordão et al. (2000), o tempo de agitação para completar o equilíbrio de adsorção do Cu varia entre 1 e 24 horas para diferentes tipos de solo. Souza e Cavalheiro (2004), verificaram que para vermicomposto de esterco bovino o equilíbrio é alcançado em torno de 20 horas.

A adsorção de Ni apresentou um incremento médio de 15% nas doses inferiores a 30 mg L^{-1} no solo sem adição de lodo quando a agitação variou de 1 para 24 horas. A amostra tratada com lodo apresentou a mesma tendência, porém nas doses mais elevadas do metal, 40 e 60 mg L^{-1} , o incremento de adsorção foi superior ao observado para as mesmas doses no solo sem lodo. Mellis et al (2000) verificaram que quanto maior o tempo de contato do Ni com o solo, maior é a adsorção do metal.

O tempo de agitação também influenciou a adsorção de Zn. Tanto nas amostras de solo tratado e não tratado com lodo, o maior tempo de agitação aumentou significativamente a adsorção. No solo sem lodo o incremento na adsorção de Zn

provocado pelo aumento do tempo de agitação de 1 hora para 24 horas foi em média 7%. Na amostra tratada com lodo observou-se um decréscimo das porcentagens de adsorção variando de 13 % na menor dose até 2 % na maior dose aplicada conforme o tempo de agitação. Parveen et al. (1994), constataram que a biodisponibilidade de zinco em solos tratados com lodo de esgoto diminui com o aumento de pH e com o tempo de contato.

Os resultados obtidos permitem concluir que para as amostras de solo estudadas o tempo de agitação de 24 horas é o mais adequado para estudar a adsorção dos metais, adotando-se então este tempo de agitação para estudar a adsorção nas demais amostras de solo tratadas com lodos de esgoto de Barueri e Franca.

Figura 11- Adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em função dos tempos de agitação (24 h e 1 h) em um Latossolo Vermelho Distroférico não tratado e tratado com lodo de esgoto

4.4 Isotermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratado com lodos de esgoto

As isotermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn nas amostras de terra ao pH natural coletadas no experimento de campo da Embrapa Meio Ambiente, referentes aos seguintes tratamentos com lodo de esgoto: Testemunha, LB 1N, LB 2N, LB 4N, LB 8N, LF 1N, LF 2N, LF 4N e LF 8N, estão apresentadas nas Figuras 12 a 20. Os resultados que originaram as isotermas de adsorção estão no apêndice B (Tabelas A1 a A8).

4.5 Adsorção de Cd, Cu Ni e Zn

Para todas as amostras estudadas, as quantidades de Cd, Cu, Ni e Zn adsorvidas aumentaram com o aumento das doses adicionadas. As menores concentrações dos metais em solução foram encontradas nos tratamentos aos quais foram adicionadas as menores quantidades de metais. Na medida em que as doses adicionadas aumentaram, o incremento da adsorção foi menos acentuado. Provavelmente, esta observação se deve a saturação dos sítios de adsorção (ROSS, 1994).

De maneira geral as amostras tratadas com lodo de esgoto adsorveram mais metais que a testemunha. A capacidade de adsorção variou com o tipo de lodo, a dose adicionada, e o metal estudado. As maiores quantidades adsorvidas ocorreram para a maioria dos metais nos tratamentos que receberam as maiores aplicações de lodo ao longo dos anos, isto se deve provavelmente ao aporte de MO e a grande afinidade dos metais para com os constituintes desta. Em solos tratados com lodo de esgoto a mobilidade de metais tem sido apontada como nula ou muito baixa, devido ao incremento de MO proporcionado pela aplicação do resíduo (EMMERICH et al., 1982; CHANG et al., 1984; WILLIAMS et al., 1987).

Com o intuito de averiguar estatisticamente o efeito da aplicação do lodo de esgoto na adsorção dos metais, as isotermas foram comparadas por meio do Teste F conforme exemplificado no Apêndice 1. Este teste permite verificar se as isotermas de adsorção dos metais para cada amostra tratada com as diferentes doses e tipos de lodo diferiram quanto a capacidade de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em relação a testemunha. Os valores de F

calculado para a comparação entre cada amostra tratada com lodo e a testemunha encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17- Comparação das curvas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratado com lodo de esgoto em relação a testemunha pelo teste F

Amostras	Valores de F calculado			
	Cd	Cu	Ni	Zn
LB 1N	58,15*	5,11*	0,04	13,11*
LB 2N	1,26	2,04	3,40*	26,49*
LB 4N	166,75*	1,08	58,56*	34,96*
LB 8N	1,27	1,54	4,06*	10,19*
LF 1N	69,23*	0,59	35,76*	22,79*
LF 2N	79,58*	4,86*	33,12*	34,05*
LF 4N	86,42*	2,89	21,76*	14,73*
LF 8N	0,23	3,31*	2,52	3,32*

* F calculado > F tabelado (3,19) : as curvas diferem estatisticamente

Analisando os dados da Tabela 17, verificou-se que as curvas de adsorção de Cd em solos tratados com lodo de esgoto diferiram em relação à testemunha nos tratamentos LB 1N, LB 4N, LF 1N, LF 2N, LF 4N e LF 8N. Para o Cu, as diferenças nas isotermas de adsorção obtidas nos solos tratados com lodo para a isoterma executada na testemunha ocorreram somente nos tratamentos: LB 1N, LF 1N, LF 2N e LF 4N. As isotermas de adsorção de Ni em solos tratados com lodo apresentaram diferenças em praticamente todos os tratamentos, com exceção dos tratamentos LB 1N e LF 8N. Quanto à adsorção de Zn observou-se diferenças estatísticas para todos os tratamentos, demonstrando a grande afinidade que este elemento tem com a matéria orgânica.

A comparação de curvas através do teste F demonstra se há ou não diferença estatística entre as isotermas comparadas com a testemunha. Como em geral, as isotermas são ajustadas a modelos não lineares, a magnitude da diferença depende da dose de metal.

Na tentativa de elucidar melhor esta questão, optou-se por analisar os dados de porcentagem de adsorção, obtida pela relação entre quantidade adsorvida e a quantidade adicionada de metais.

As porcentagens de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn pelo solo encontram-se na Tabela 18. As porcentagens adsorvidas variam conforme o metal, sua concentração inicial adicionada, tipo e dose de lodo de esgoto.

As porcentagens de Cd adsorvido foram altas em todas os tratamentos independentemente da concentração adicionada. Quando adicionado em baixas concentrações de até 1 mg L^{-1} praticamente 100% do Cd adicionado é adsorvido, estando o solo tratado ou não com lodo de esgoto. Considerando a dose máxima de Cd adicionada, ou seja, 18 mg L^{-1} , as amostras tratadas com lodo de Barueri adsorveram de 70 a 81% do metal adicionado. Nas amostras tratadas com lodo de Franca, as porcentagens de Cd adsorvido em relação ao Cd adicionado se situaram no intervalo de 72 a 82 %. Para esta mesma dose adicionada, a porcentagem adsorvida na testemunha foi de 71 %.

Li et al. (2001) obtiveram resultados semelhantes, mostrando que a adição de lodo de esgoto no solo aumenta a capacidade de adsorção de Cd, proporcionalmente a dose do resíduo aplicada. Hettiarachchi et al. (2003) estudando a adsorção de Cd em solos tratados com doses crescentes de diferentes tipos de lodo, através de isothermas de adsorção com concentrações de 12, 24, 48 e $72 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ de Cd, verificaram que a adsorção do metal sofreu pouca influência da aplicação de lodo nas baixas concentrações adicionadas, porém, na medida em que se aumentou as concentrações de Cd o efeito do resíduo na adsorção ficou mais evidente.

No presente estudo as porcentagens de adsorção de Cd foram relativamente elevadas. Além disso, as porcentagens foram maiores nos tratamentos que receberam as doses mais elevadas de lodo, sendo ainda influenciadas pela origem do resíduo. Isso demonstra que a capacidade da aplicação de lodo em aumentar a adsorção de metais depende não somente das quantidades de resíduo aplicadas, mas também das características químicas dos mesmos.

Com relação a adsorção de Cu, até a dose de 100 mg L^{-1} praticamente todo o cobre adicionado foi adsorvido. Martins (2005) estudando a adsorção de Cu nas concentrações de 2 a 100 mg L^{-1} em dois Latossolos distróficos tratados com lodo de esgoto, verificou que o

incremento da adsorção tanto nas menores como nas maiores doses foi aproximadamente o mesmo, não ocorrendo saturação dos sítios de adsorção. Segundo a autora, esse fato evidencia que esses solos mesmo já contaminados com Cu através da adição de lodo, ainda possuem uma grande capacidade de adsorção, devido a alta afinidade para com o metal. No presente estudo, porém, a adsorção de Cu diminui drasticamente, em torno de 50% em todas as amostras para a dose máxima adicionada de 280 mg L^{-1} de Cu. Demonstra-se assim, a necessidade de se realizar estudos de adsorção com concentrações mais elevadas, principalmente em solos tratados com lodo de esgoto onde este elemento pode vir a se acumular ao longo dos anos.

As porcentagens de adsorção de Ni não variaram apreciavelmente entre os tratamentos estudados para concentrações de até 10 mg L^{-1} de Ni. A partir dessa dose as porcentagens adsorvidas do metal começaram a decrescer, sendo que na testemunha e nas amostras tratadas com as doses mais baixas de lodo (1N) este decréscimo foi maior. Em relação à dose máxima de Ni aplicada, 60 mg L^{-1} , as porcentagens de adsorção variaram de 46 a 60 %. De maneira geral, as amostras tratadas com o lodo de Franca apresentaram uma capacidade de adsorção ligeiramente superior daquelas tratadas com lodo de Barueri.

Observando na Tabela 9 os teores totais dos metais estudados, verifica-se que nos solos que receberam aplicações sucessivas do lodo de Franca, os teores de Ni são inferiores aos encontrados nos solos tratados com lodo de Barueri. Provavelmente, os sítios de adsorção preferenciais deste metal estejam mais disponíveis nas amostras tratadas com o lodo de Franca, proporcionando uma capacidade de adsorver grandes quantidades de Ni. Além disso, devido a presença de elevados teores de Cu e Zn nas amostras tratadas com lodo de Barueri, a competição do Ni por sítios de adsorção com os outros metais pode ter sido maior.

Fontes e Gomes (2003) estudaram a adsorção competitiva de metais em amostras de solos de regiões tropicais e observaram que com o aumento das concentrações adicionadas alguns metais como Cu mantém sua elevada afinidade com a superfície dos solos, enquanto Ni, Zn e Cd são deslocados das superfícies adsorventes do mesmo. Moreira (2004) estudando a adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em diversos solos do Estado de São Paulo verificou que na maioria dos solos o Cu e o Zn apresentaram maior afinidade de adsorção que o Ni. Essas observações corroboram a hipótese de competição levantada neste trabalho.

A adsorção de Zn nas amostras tratadas com as maiores doses de lodo de Barueri foi menor que na testemunha, enquanto que nas amostras tratadas com as menores doses de lodo de Franca a adsorção foi cerca de 10% maior que na testemunha e demais amostras. Tais observações podem ser explicadas pela competitividade e seletividade dos sítios de adsorção por íons metálicos. Conforme mencionado anteriormente, a concentração de metais pesados no lodo da ETE de Barueri é maior do que no lodo da ETE de Franca, refletindo a natureza predominantemente doméstica desse último resíduo.

No caso das amostras tratadas com o lodo de Barueri, provavelmente a maioria dos sítios de adsorção estaria ocupada por metais provenientes da aplicação do lodo, inclusive o Zn, que segundo a literatura, é o elemento que mais se acumula em solos tratados com lodo devido às elevadas concentrações deste metal nos lodos brasileiros (OLIVEIRA et al., 2003; PIGOZZO et al., 2004; RANGEL et al., 2004; ARAÚJO et al., 2005). Dessa forma, quando se adicionam doses baixas de Zn no sistema, este elemento competirá com outros íons metálicos presentes no solo há mais tempo, e provavelmente retidos numa forma mais estável. Conforme Barrow (1993), um maior tempo de contato propicia que o metal adsorvido, ou complexado, passe para formas mais estáveis no solo, ocupando os sítios de adsorção com maior estabilidade.

Nos tratamentos que receberam as menores aplicações de lodo de Franca, além dos teores de metais serem mais baixos, o incremento de MO no solo explicaria a maior capacidade de adsorção de Zn para as concentrações adicionadas mais baixas. Para a dose máxima de Zn aplicada, 500 mg L^{-1} , a maior porcentagem de adsorção ocorreu na amostra LB 4N. Nas demais amostras tratadas com lodo a porcentagem de Zn adsorvido variou entre 30 e 35 %, e na testemunha essa porcentagem foi de 28%.

Tabela 18- Porcentagens de adsorção de metais em solo tratado com lodo de esgoto

Metal	Dose	Porcentagem de Adsorção								
	adicionada mg L ⁻¹	Testemunha	LB 1N	LB 2N	LB 4N	LB 8N	LF 1N	LF 2N	LF 4N	LF 8N
		-----%-----								
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,1	100	77	100	60	100	100	100	100	100
	0,5	96	89	88	80	88	100	100	100	91
	1	94	91	90	87	90	100	100	96	96
	1,5	89	87	86	86	86	98	100	94	89
	3	86	86	85	86	85	93	96	90	85
	4	83	84	84	87	84	91	94	89	83
	10	78	83	79	84	79	85	89	83	78
	18	71	81	72	81	72	77	82	78	72
Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5	99	100	95	100	100	100	100	100	100
	10	100	100	97	100	100	100	100	100	100
	25	100	99	98	99	100	100	100	100	99
	50	100	97	97	97	98	97	100	98	94
	70	96	91	94	95	94	93	98	96	91
	100	89	81	86	92	88	88	93	90	83
	140	79	68	75	75	76	72	83	79	71
	280	47	44	49	51	53	46	53	56	47
Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1	91	87	89	79	75	92	92	85	90
	3	83	84	83	82	77	88	90	83	80
	5	78	76	79	81	73	84	87	81	75
	10	75	69	74	78	69	77	83	75	68
	20	59	62	65	73	63	69	76	68	62
	30	57	55	60	69	58	66	71	63	57
	40	46	51	55	65	55	62	67	58	53
	60	50	46	49	59	51	57	60	55	51
Zn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	83	82	80	58	68	94	95	78	85
	10	79	78	81	66	70	90	95	79	80
	30	53	58	62	61	55	67	75	62	55
	50	58	59	62	64	60	65	71	62	57
	100	44	48	52	55	48	54	59	51	47
	150	36	42	44	49	40	46	49	43	39
	300	27	32	35	37	32	34	35	33	30
	500	28	33	34	51	32	34	35	33	30

TESTEMUNHA

Figura 12- Isotermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn para o tratamento Testemunha

LB 1N

Figura 13- Isothermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn para o tratamento LB 1N

LB 2N

Figura 14- Isothermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn para o tratamento LB 2N

LB 4N

Figura 15- Isothermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn para o tratamento LB 4N

LB 8N

Figura 16- Isothermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn para o tratamento LB 8N

LF 1N

Figura 17- Isotermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn para o tratamento LF 1N

LF 2N

Figura 18- Isothermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn para o tratamento LF 2N

LF 4N

Figura 19- Isothermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn para o tratamento LF 4N

LF 8N

Figura 20- Isotermas de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn para o tratamento LF 8N

4.6 Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich nas isotermas de adsorção

A maior ou menor disponibilidade dos metais pesados é determinada pelos atributos do solo, como teor de argila, pH, CTC, teor de MO, entre outros (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001). Além desses fatores, a adsorção de íons metálicos varia com a concentração e o tipo de íon metálico (JORDÃO et al., 2000). Uma das maneiras de se estudar o fenômeno de adsorção é a partir do uso de isotermas de adsorção, como as de Langmuir e Freundlich (CUNHA, 1989; SHUMAM, 1975). Há duas razões para se utilizar modelos que descrevem a adsorção em solos. A primeira é possibilitar a expressão matemática de alguma propriedade do solo e, a segunda, é que permite conhecer melhor a natureza dos processos de adsorção (BARROW, 1978). As isotermas de adsorção são muito usadas nos estudos das interações entre íons metálicos - solo e íons metálicos - sedimento (JORDÃO et al., 2000). Nesse caso, a isoterma de Langmuir é de particular utilidade, pois fornece a capacidade máxima de adsorção (b) do metal pelo solo ou pelo sedimento, e o coeficiente (K_L) relacionado à energia de ligação desse íon em tais substratos (SHUMAN, 1988). Na ausência de evidências consistentes sobre a natureza dos mecanismos de adsorção, os coeficientes K_F e n fornecidos pela equação exponencial de Freundlich são considerados os melhores parâmetros descritivos (BUCHTER et al., 1989). Variações nos valores de n da isoterma de Freundlich mostram que os elementos foram adsorvidos sob diferentes níveis de energia (BUTCHER et al., 1989; YUAN, 2003; SOARES, 2004).

As equações de Langmuir e Freundlich que descreveram as isotermas de Cd, Cu, Ni e Zn no presente estudo, bem como seus respectivos parâmetros, estão na Tabela 19. Os coeficientes das equações de adsorção foram estimados pelo programa de regressão não linear (Curve Expert 1.3).

O ajuste não linear das equações de Langmuir e Freundlich, seguindo a metodologia dos “mínimos quadrados”, teve por objetivo minimizar a soma dos quadrados dos desvios entre os valores estimados pela equação e os experimentais (SHANI et al., 1992; BARROW; WHELAN, 1998). Este método vem sendo recomendado há alguns anos, porque a linearização das equações induz a erros na análise de regressão e subsequente erro na estimativa dos parâmetros dos modelos (HARTER, 1984). Segundo Harter (1984) a linearização das equações é inadequada, pois reduz a variabilidade e sempre produz um

coeficiente de correlação significativo, podendo acarretar um erro de até 50% ou mais na estimativa de adsorção máxima em estudos envolvendo baixas concentrações.

Houve bom ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção, com altos coeficientes de correlação (R^2) que variaram de 0,93 a 0,99 (Tabela 19). Porém, a equação de Freundlich além de apresentar uma menor variação nos coeficientes de correlação, mostrou valores ligeiramente superiores de R^2 em relação a equação de Langmuir, principalmente para o Cu.

Diversos autores obtiveram melhores ajustes de adsorção de metais através da equação de Freundlich (CUNHA et al., 1994; ALCÂNTARA ; CAMARGO, 2001; DIAS et al. 2001; SILVEIRA; ALLEONI, 2003; VEGA et al., 2006). Soares (2004) estudando em vários solos a retenção de metais pesados, entre esses Cd, Cu, Ni e Zn, obteve excelente ajuste dos resultados experimentais para o modelo de Freundlich. Estas observações confirmam os resultados obtidos no presente trabalho.

Observando os gráficos referentes à adsorção de Cu (Figuras 12 a 20), nota-se que para este elemento, o modelo de Langmuir subestimou o valor de adsorção na concentração mais elevada em todas as tratamentos, enquanto que o de Freundlich estimou melhor o resultado. Silveira e Alleoni (2003) obtiveram excelentes ajustes dos resultados de adsorção de Cu pela isoterma de Freundlich. Por outro lado, Martins (2005) estudando a adsorção de Cu em solos tratados com lodo de esgoto obteve altos coeficientes de correlação (0,95 a 0,99) para as equações de Langmuir e Freundlich, o que indica que ambas podem ser usadas para prever a adsorção de Cu em amostras tratadas com o resíduo.

O formato das isotermas pode ser relacionado ao mecanismo de adsorção (GILES et al., 1974). As isotermas de Cu obtidas no presente estudo apresentaram o formato tipo – H, caracterizado por atingir a adsorção máxima para concentrações de equilíbrio relativamente baixas. Segundo Meurer (2000), as curvas do tipo – H descrevem fenômenos de adsorção de alta afinidade, o que indica a formação de complexos de esfera-interna. Curvas do tipo – H também foram observadas por Silveira e Alleoni (2003), em um estudo de adsorção de cobre em solos oxidicos.

Cunha et al. (1994) testaram as isotermas de Freundlich, de Langmuir e de Temkin na descrição da adsorção de Zn por oxissolos, alfissolos e ultissolos, e verificaram que a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos resultados experimentais. Para esses

autores, a utilização de elevadas concentrações de Zn na solução inicial talvez permitisse o ajuste a equação de Langmuir, e a estimativa da adsorção máxima. Neste caso mesmo que a adsorção de Zn fosse subestimada, o aspecto qualitativo dessa estimativa permitiria a comparação entre solos de mineralogia similar.

Segundo Harter (1983), a estimativa da adsorção máxima de Zn seria melhor se fossem utilizadas doses mais elevadas nos experimentos de adsorção. Nota-se que tal recomendação foi seguida no presente estudo, justificando a utilização da adsorção máxima obtida pela equação de Langmuir para a discussão dos resultados.

Mesmo utilizando-se altas concentrações de Zn no experimento, na maioria dos tratamentos a adsorção de Zn calculada pela equação de Langmuir foi subestimada até a dose aplicada de 50 mg L^{-1} . O mesmo foi observado para a adsorção de Zn estimada através da equação de Freundlich, onde nas doses de 0 a 10 mg L^{-1} de Zn a adsorção do metal também foi subestimada nos tratamentos: Testemunha, LB 1N, LB 4N, LF 1N, LF 2N, LF 4N e LF 8N.

As equações de Langmuir e Freundlich superestimaram a adsorção na dose máxima de 300 mg L^{-1} Zn (Figuras 12 a 20), observando-se que a adsorção de Zn ajustou-se a uma isoterma tipo-S. Neste tipo de isoterma, em baixas concentrações, ocorre baixa afinidade do adsorbato pelo adsorvente, devido a interferência de outras substâncias, como matéria orgânica por exemplo (MEURER, 2000). A ocorrência deste tipo de isoterma foi bastante evidente na adsorção de Zn no tratamento LB 4N. A isoterma tipo-S provavelmente se ajustou a esse tratamento devido ao elevado teor de MO, oriundo da aplicação ao solo de doses elevadas de lodo de esgoto.

Os resultados obtidos para Zn neste experimento, demonstraram que a utilização de baixas doses de metal em estudos de adsorção subestimam a capacidade máxima do solo em adsorver o metal.

O Ni se ajustou bem aos dois modelos estudados, apresentando formato tipo – L, o que indica uma alta afinidade do adsorbato pelo adsorvente (MEURER, 2000). Conforme Dias (1999), este tipo de curva se caracteriza por decréscimo na inclinação da curva, à medida que os sítios disponíveis para a adsorção vão diminuindo, devido ao recobrimento da superfície adsorvedora. Deste modo, a medida que as concentrações do metal aumentam no solo, a afinidade deste para com o adsorvente diminui. Mellis et al. (2001), estudando a

adsorção de Ni em solos ácidos do Estado de São Paulo, também verificaram boa adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich aos resultados determinados em laboratório.

O Cd também se ajustou bem aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, apresentando na maioria das amostras isotermas do tipo-L, exceto nas amostras LB 1N e LB 4N que apresentaram isotermas no formato tipo – C, isto é de inclinação constante e que atendem diretamente ao modelo do coeficiente de distribuição (SOARES, 2004). Nas isotermas do tipo – C, a afinidade do adsorbato pelo adsorvente é constante e os íons ou moléculas se distribuem entre a interface sólido – solução sem nenhuma ligação específica entre o adsorvente e o adsorbato (MEURER, 2000). Curvas do tipo – L para a adsorção de Cd são reportadas por Christensen (1984), Pombo (1985) e Dias (1999). Na amostra LF 2N, o modelo de Langmuir não se ajustou adequadamente aos pontos experimentais e a adsorção de Cd calculada por este modelo foi superestimada nas concentrações mais elevadas.

Na Tabela 19 encontram-se os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich. Os valores de b e K variaram conforme o metal estudado, a dose de lodo aplicada e o tipo de lodo. Os maiores valores de b da equação de Langmuir e de n da equação de Freundlich foram observados nas amostras tratadas com as maiores doses de lodo.

Os valores de adsorção máxima (b), obtidos na isoterma de Langmuir para o Cd variaram de 183 a 376. Os valores do parâmetro n obtido através da equação de Freundlich encontram-se entre 0,61 e 0,79. Os tratamentos LB 1N, LB 4N, LF 4N e LF 8N apresentaram os maiores valores de adsorção máxima e n para este elemento, isto se deve provavelmente aos maiores teores de matéria orgânica proporcionados por sucessivas aplicações do resíduo. Maiores valores de b da equação de Langmuir e n da equação de Freundlich também foram encontrados por Echeverria et al. (1998); Petruzzelli et al. (1985); Hooda e Aloway (1994); Gray et al. (1998) e Dias (1999), em solos com altos teores de MO.

Tabela 19 – Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich

Amostras	Metais	Equação Langmuir	K _L	b	R ²	Equação Freundlich	K _F	b	R ²
Testemunha	Cd	$0.2772 \cdot x^{0.6333} / (1 + 0.2772 \cdot x)$	0.2772	215.61	0.99	$45.71 \cdot x^{0.6333}$	45.71	0.6333	0.99
	Cu	$3.3275 \cdot x^{0.2014} / (1 + 3.3275 \cdot x)$	3.3275	1050.31	0.93	$510.72 \cdot x^{0.2014}$	510.72	0.2014	0.96
	Ni	$0.0456 \cdot x^{0.5952} / (1 + 0.0456 \cdot x)$	0.0456	458.15	0.96	$35.71 \cdot x^{0.5952}$	35.71	0.5952	0.97
	Zn	$0.0027 \cdot x^{0.6443} / (1 + 0.0027 \cdot x)$	0.0027	2643.99	0.97	$29.79 \cdot x^{0.6443}$	29.79	0.6443	0.98
LB 1N	Cd	$0.1725 \cdot x^{0.7857} / (1 + 0.1725 \cdot x)$	0.1725	376.24	0.98	$53.51 \cdot x^{0.7857}$	53.51	0.7857	0.98
	Cu	$0.3171 \cdot x^{0.2255} / (1 + 0.3171 \cdot x)$	0.3171	1084.59	0.96	$403.69 \cdot x^{0.2255}$	403.69	0.2255	0.99
	Ni	$0.0527 \cdot x^{0.5847} / (1 + 0.0527 \cdot x)$	0.0527	426.39	0.99	$36.54 \cdot x^{0.5847}$	36.54	0.5847	0.99
	Zn	$0.0027 \cdot x^{0.6699} / (1 + 0.0027 \cdot x)$	0.0027	3189.14	0.98	$31.58 \cdot x^{0.6699}$	31.58	0.6699	0.99
LB 2N	Cd	$0.2629 \cdot x^{0.6685} / (1 + 0.2629 \cdot x)$	0.2629	226.37	0.99	$44.77 \cdot x^{0.6685}$	44.77	0.6685	0.99
	Cu	$0.3525 \cdot x^{0.2382} / (1 + 0.3525 \cdot x)$	0.3525	1216.04	0.97	$435.54 \cdot x^{0.2382}$	435.54	0.2382	0.99
	Ni	$0.0657 \cdot x^{0.5630} / (1 + 0.0657 \cdot x)$	0.0657	425.83	0.99	$43.27 \cdot x^{0.5630}$	43.27	0.5630	0.99
	Zn	$0.0034 \cdot x^{0.6467} / (1 + 0.0034 \cdot x)$	0.0034	3030.14	0.98	$38.22 \cdot x^{0.6467}$	38.22	0.6467	0.99
LB 4N	Cd	$0.1886 \cdot x^{0.7992} / (1 + 0.1886 \cdot x)$	0.1886	369.95	0.99	$55.07 \cdot x^{0.7992}$	55.07	0.7992	0.99
	Cu	$0.3348 \cdot x^{0.2289} / (1 + 0.3348 \cdot x)$	0.3348	1302.64	0.97	$477.91 \cdot x^{0.2289}$	477.91	0.2289	0.98
	Ni	$0.0654 \cdot x^{0.6165} / (1 + 0.0654 \cdot x)$	0.0654	563.63	0.99	$50.23 \cdot x^{0.6165}$	50.23	0.6165	0.99
	Zn	$0.0001 \cdot x^{1.0112} / (1 + 0.0001 \cdot x)$	0.0001	90454.86	0.94	$8.48 \cdot x^{1.0112}$	8.48	1.0112	0.94
LB 8N	Cd	$0.2629 \cdot x^{0.6685} / (1 + 0.2629 \cdot x)$	0.2629	226.36	0.99	$44.77 \cdot x^{0.6685}$	44.77	0.6685	0.99
	Cu	$0.2433 \cdot x^{0.2352} / (1 + 0.2433 \cdot x)$	0.2433	1346.97	0.95	$473.42 \cdot x^{0.2352}$	473.42	0.2352	0.99
	Ni	$0.0384 \cdot x^{0.6631} / (1 + 0.0384 \cdot x)$	0.0384	559.89	0.99	$32.43 \cdot x^{0.6631}$	32.43	0.6631	0.99
	Zn	$0.0029 \cdot x^{0.6619} / (1 + 0.0029 \cdot x)$	0.0029	2972.88	0.98	$31.87 \cdot x^{0.6619}$	31.87	0.6619	0.99
LF 1N	Cd	$0.6537 \cdot x^{0.5058} / (1 + 0.6537 \cdot x)$	0.6537	183.65	0.98	$66.74 \cdot x^{0.5058}$	66.74	0.5058	0.99
	Cu	$0.3382 \cdot x^{0.1892} / (1 + 0.3382 \cdot x)$	0.3382	1171.31	0.96	$502.12 \cdot x^{0.1892}$	502.12	0.1892	0.97
	Ni	$0.0581 \cdot x^{0.5985} / (1 + 0.0581 \cdot x)$	0.0581	547.78	0.99	$48.25 \cdot x^{0.5985}$	48.25	0.5985	0.99
	Zn	$0.0045 \cdot x^{0.5910} / (1 + 0.0045 \cdot x)$	0.0045	2592.19	0.97	$51.44 \cdot x^{0.5910}$	51.44	0.5910	0.99
LF 2N	Cd	$0.9380 \cdot x^{0.4918} / (1 + 0.9380 \cdot x)$	0.9380	190.09	0.98	$82.21 \cdot x^{0.4918}$	82.21	0.4918	0.98
	Cu	$0.6671 \cdot x^{0.1706} / (1 + 0.6671 \cdot x)$	0.6671	1320.25	0.96	$655.70 \cdot x^{0.1706}$	655.70	0.1706	0.98
	Ni	$0.0581 \cdot x^{0.5494} / (1 + 0.0581 \cdot x)$	0.0581	547.78	0.99	$63.12 \cdot x^{0.5494}$	63.12	0.5494	0.99
	Zn	$0.0062 \cdot x^{0.5429} / (1 + 0.0062 \cdot x)$	0.0062	2397.65	0.97	$71.70 \cdot x^{0.5429}$	71.70	0.5429	0.98
LF 4N	Cd	$0.3923 \cdot x^{0.6188} / (1 + 0.3923 \cdot x)$	0.3923	226.55	0.99	$59.93 \cdot x^{0.6188}$	59.93	0.6188	0.99
	Cu	$0.2811 \cdot x^{0.2325} / (1 + 0.2811 \cdot x)$	0.2811	1406.39	0.95	$510.61 \cdot x^{0.2325}$	510.61	0.2325	0.98
	Ni	$0.0478 \cdot x^{0.6323} / (1 + 0.0478 \cdot x)$	0.0478	567.15	0.99	$40.91 \cdot x^{0.6323}$	40.91	0.6323	0.99
	Zn	$0.0039 \cdot x^{0.6178} / (1 + 0.0039 \cdot x)$	0.0039	2653.77	0.98	$42.27 \cdot x^{0.6178}$	42.27	0.6178	0.99
LF 8N	Cd	$0.2626 \cdot x^{0.6469} / (1 + 0.2626 \cdot x)$	0.2626	223.25	0.99	$45.32 \cdot x^{0.6469}$	45.32	0.6469	0.99
	Cu	$0.1571 \cdot x^{0.2475} / (1 + 0.1571 \cdot x)$	0.1571	1252.13	0.97	$388.85 \cdot x^{0.2475}$	388.85	0.2475	0.98
	Ni	$0.0351 \cdot x^{0.6593} / (1 + 0.0351 \cdot x)$	0.0351	572.87	0.99	$31.91 \cdot x^{0.6593}$	31.91	0.6593	0.99
	Zn	$0.0032 \cdot x^{0.9925} / (1 + 0.0032 \cdot x)$	0.0032	2637.00	0.98	$58.82 \cdot x^{0.9925}$	33.48	0.6406	0.99

Os valores de adsorção máxima (b), obtidos na isoterma de Langmuir para o Cd variaram de 183 a 376. Os valores do parâmetro n obtido através da equação de Freundlich encontram-se entre 0,61 e 0,79. Os tratamentos LB 1N, LB 4N, LF 4N e LF 8N apresentaram os maiores valores de adsorção máxima e n para este elemento, isto se deve provavelmente aos maiores teores de matéria orgânica proporcionados por sucessivas aplicações do resíduo. Maiores valores de b da equação de Langmuir e n da equação de Freundlich também foram encontrados por Echeverria et al. (1998); Petruzzelli et al. (1985); Hooda e Aloya (1994); Gray et al. (1998) e Dias (1999), em solos com altos teores de MO.

Os maiores valores de adsorção máxima e n para o Cu foram encontrados nos tratamentos LB 4N, LB 8N, LF 4N e LF 8N. Os valores de adsorção máxima fornecido pela equação de Langmuir e os valores de n obtidos através da equação de Freundlich estão respectivamente entre 1050 a 1406, e 0,17 a 0,24. Os valores de n obtidos para o Cu foram relativamente baixos. Soares (2004) também observou baixos valores de n em estudos de adsorção de Cu. Buchter et al. (1989) estudando a adsorção de vários metais, obtiveram valores de n para a reação de adsorção de Cu que variando no intervalo de 0,47 a 1,42, que foi semelhante para todos os metais estudados, indicando baixa afinidade dos metais pelo solo.

O Ni apresentou valores de adsorção máxima entre 426 e 572, e valores de n entre 0,54 e 0,66. Assim como o Cu, este metal também apresentou maiores valores das constantes de Langmuir e Freundlich nas amostras tratadas com as doses mais elevadas de lodo.

Os parâmetros das equações para a adsorção de Zn não apresentaram grandes variações, sendo que a adsorção máxima do metal obtida pela equação de Langmuir variou de 2397 a 3189, e o valor de n fornecido pela equação de Freundlich de 0,61 a 0,66. Os valores dos parâmetros obtidos para adsorção de Zn no tratamento LB 4N foram superestimados, pois a adsorção deste elemento nesse tratamento, conforme comentado anteriormente, não se adequou de maneira satisfatória aos modelos estudados.

4.7 Correlações entre os parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich e atributos dos solos

Os parâmetros estimados pelas equações de Langmuir e Freundlich foram correlacionados com os atributos do solo, e os coeficientes de correlação linear simples são apresentados na Tabela 20.

Nas análises de correlação para as isotermas de adsorção de Zn, os dados referentes ao tratamento LB 4N foram excluídos da análise, pois como já comentado anteriormente, as equações de Langmuir e Freundlich não se adequaram bem a isoterma de adsorção de Zn nessa amostra.

Foram obtidos coeficientes de correlações simples positivos, significativos a 5%, entre os parâmetros K de Langmuir (K_L) e Freundlich (K_F) com pH para o Cd, Ni e Zn, demonstrando que a energia de ligação desses metais para com o solo é altamente dependente do pH. King (1988) e Pierangeli et al. (2005) obtiveram correlação positiva entre a adsorção de Cd e o pH, resultados semelhantes também foram encontrados para Zn (HARTER, 1983; KING, 1988) e para Ni (Camargo et al., 1989).

Kendorff e Schnitzer (1980), comprovaram que conforme o pH aumenta, cargas negativas da matéria orgânica são liberadas e se tornam disponíveis para a adsorção de Ni. Mellis et al. (2004) observaram alta correlação entre pH, MO e adsorção de Ni.

Apesar da MO ser extremamente importante para a retenção de metais nos solo, não se observaram correlações entre a MO e a adsorção de Cd, Ni e Zn. Vários trabalhos não tem evidenciado correlações significativas entre a MO e a adsorção de metais pesados (YUAN; LAVKULICH, 1997; McBRIDE et al, 1997; GRAY et al., 1999; PIERANGELI et al., 2005).

Nenhum dos parâmetros obtidos nas equações apresentou correlação com outros atributos do solo, tais como: argila, óxidos, CTC, entre outros. Esse fato provavelmente ocorreu devido a todas as amostras utilizadas no experimento terem como origem o mesmo solo, sendo que, os tratamentos fontes e doses de lodo de esgoto proporcionaram pequenas variações em apenas alguns atributos.

Os resultados para Cd, Ni e Zn destacam, mais uma vez, a importância das cargas elétricas dependentes de pH nas reações de retenção dos metais, o que pode ser indício do

mecanismo de adsorção não-específica ou troca iônica desses metais nas amostras tratadas com lodo. Não deve ser descartada, porém, a participação de adsorção específica com os óxidos presentes no solo (UREN, 1992; NAIDU et al, 1994; ROSS, 1994; SAUVÉ, et al., 2000, MATOS et al., 2001).

A adsorção máxima de Cu, parâmetro b da equação de Langmuir, correlacionou-se positivamente com o teor de matéria orgânica (MO), teor de fósforo (P), capacidade de troca catiônica total (CTC) e capacidade de troca catiônica efetiva (CTC_e). O parâmetro n da equação de Freundlich correlacionou-se negativamente com pH, o que indica que a força de ligação do metal com o solo é governada pelo pH. O teor de areia apresentou correlação positiva para a constante K_L no estudo de adsorção de Cu.

A adsorção máxima de Cu correlacionou-se com a CTC total ($r = 0,78$), CTC efetiva ($r = 0,79$) e com a MO ($r = 0,74$). Segundo Guilherme e Anderson (1998), embora os fenômenos de adsorção de Cu envolvam reações de adsorção específica, as reações de troca iônica podem ocorrer concomitantemente, o que reforça a importância da capacidade de retenção de cátions em ambos os processos. Araújo et al. (2002) avaliaram a correlação entre os parâmetros obtidos para alguns metais, entre eles o Cu, e os atributos de uma série de solos de regiões tropicais. As variáveis do solo que se correlacionaram com a adsorção de Cu foram MO, CTC efetiva, e teores de argila e óxidos de alumínio. Embora os coeficientes de correlação variem em função dos tipos de solos e das condições experimentais, muitos estudos relacionam a adsorção de Cu com CTC (BASTA; TABATABAI, 1992; ALVA; OBREZA, 1994; MOREIRA, 2004).

A matéria orgânica do solo também desempenha importante papel na retenção do cobre (McLAREN; CRAWFORD, 1973; BIBAK, 1994; SAUVÉ et al.; 2000). O alto grau de seletividade entre ela e o Cu se deve à formação de complexos de esfera interna resultantes da adsorção específica. Nascimento et al. (2004) estudaram a adsorção de Cu em seis Latossolos e obtiveram boa correlação da CTC efetiva e do teor de MO com o parâmetro de adsorção máxima da equação de Langmuir (b).

Embora no presente estudo tenha sido observada boa correlação entre a adsorção máxima de Cu e teor de MO, esta correlação não tem sido observada em outros trabalhos (MOREIRA, 2004; SILVEIRA et al., 1999; HARTER, 1983; ALLEONI et al.; 2005). Cabe salientar, que nesses outros trabalhos os estudos de adsorção de Cu foram realizados em

solos agricultáveis, muitos deles bastante intemperizados e com baixos teores de MO, na ausência de aplicação de lodo. Segundo Harter (1979, 1983), o conteúdo de MO de um conjunto de solos pode não expressar todo seu potencial de geração de carga negativa. A adição de lodo nos solos estudados pode ser a responsável pelo efeito da MO na adsorção máxima.

A adsorção máxima de Cu correlacionou-se com o teor de P das amostras tratadas com lodo ($r = 0,69$). Os teores de P no solo aumentaram com a aplicação do resíduo, principalmente nos tratamentos que receberam as doses mais elevadas. As amostras com teores de P mais elevados apresentaram também maiores valores de adsorção máxima.

Pierangeli et al. (2004) estudando a adsorção e dessorção de Cd, Cu e Pb por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo observaram que a capacidade máxima de adsorção dos metais aumentou com a adição de fosfato. Segundo Guilherme e Anderson (1998), a adsorção de fosfato em sistemas com predomínio de cargas positivas promove o aumento das cargas negativas e conseqüentemente eleva a adsorção de Cu nesses solos. Em sistemas com carga líquida negativa, caso das amostras estudadas neste experimento, o efeito da adsorção de fosfatos sobre a carga líquida é menor, mas ainda assim, pode favorecer a adsorção de Cu (LIMA et al.; 2000). Com base nessa premissa, a aplicação de lodo de esgoto em solos pode aumentar a capacidade do solo em adsorver metais não apenas devido ao incremento de MO, mas também ao de P nesses solos, já que a maioria dos resíduos caracterizados no Brasil, apresentam altos teores desse elemento.

4.8 Energia Livre (ΔG^0) das reações de Cd, Cu, Ni e Zn

Os resultados de energia livre foram negativos para todas as amostras de solo estudadas (Tabela 21). Isso demonstra que as quantidades de Cd, Cu, Ni e Zn em equilíbrio na solução foram sempre inferiores às concentrações adicionadas, mostrando que as reações de adsorção dos metais estudados foram termodinamicamente exotérmicas e espontâneas. Esses resultados estão de acordo com os obtidos para adsorção de B, Cu e Cd por Alleoni e Camargo (1988), Silveira et al. (1999) e Dias et al. (2003), respectivamente.

Para todos os metais estudados os valores de ΔG^0 em módulo decresceram com o aumento da concentração de metais nas soluções, em todas as amostras estudadas. Deste

modo, quanto mais concentrada a solução em contacto com o solo, mais fraca foi a retenção dos metais. O Cu foi o metal que apresentou os maiores valores médios de ΔG° , seguido na sequência pelo Cd, Ni e Zn. Isto se deve aos maiores valores encontrados de ΔG° para o Cu nas concentrações mais baixas dos metais nas soluções. Esses resultados concordam com as informações encontradas na literatura, que mostram que o Cu, em baixas concentrações, forma ligações de alta estabilidade com a superfície dos colóides (Sparks, 1995). Mas, segundo Petruzelli et al. (1985), à medida que os sítios de adsorção vão se saturando, diminui a afinidade do solo pelo metal.

As amostras tratadas com lodo de Franca apresentaram valores de ΔG° superiores aos observados nas amostras tratadas com lodo de Barueri. Esta observação corrobora os resultados obtidos no experimento de dessorção, onde as amostras tratadas com lodo de Barueri dessorveram mais metais que as amostras tratadas com lodo de Franca. Nestas, os teores totais de metais são inferiores aos encontrados nas amostras com lodo de Barueri, disponibilizando mais sítios de adsorção. Essa maior disponibilidade de sítios de troca pode explicar a ocorrência de ligações mais fortes nesses solos.

Além disso, o comportamento da ΔG° em função das doses de lodo empregadas nos tratamentos difere conforme o tipo de lodo. No lodo de Barueri, observa-se que na amostra LB 8N, maior dose de lodo aplicada, os valores médios de ΔG° são superiores às demais amostras tratadas com o mesmo lodo, com exceção do valor médio de ΔG° para a adsorção de Cd, que nesta amostra chega a ser inferior até mesmo ao obtido na testemunha. Nas demais amostras, observa-se que a aplicação do lodo de esgoto reduz a capacidade do solo em reter mais fortemente os metais. O lodo de Barueri é rico em metais pesados, os quais ao serem disponibilizados no solo vão ocupando os sítios de adsorção, saturando-os e, por consequência, a afinidade dos metais pelo solo diminui.

Tabela 20- Coeficientes de correlação simples entre os parâmetros estimados pelas equações de Langmuir e de Freundlich e os atributos do solo

Atributo	Coeficientes de Correlação															
	Cd				Cu				Ni				Zn			
	Langmuir		Freundlich		Langmuir		Freundlich		Langmuir		Freundlich		Langmuir		Freundlich	
	K _L	b	K _F	n	K _L	b	K _F	n	K _L	b	K _F	n	K _L	b	K _F	n
MO	-0,29	0,36	-0,05	0,41	-0,47	0,74*	-0,07	0,53	0,09	0,35	<0,01	0,33	-0,03	0,16	-0,07	<0,01
P	-0,34	0,42	-0,13	0,49	-0,42	0,69*	-0,08	0,48	0,12	0,52	0,05	0,47	-0,10	0,15	-0,15	0,12
pH	0,71*	-0,14	0,76*	-0,45	-0,12	0,09	0,65	-0,74	0,74*	0,15	0,89*	-0,59	0,82*	-0,43	0,85*	-0,68
CTC	-0,17	0,39	0,08	0,37	-0,54	0,78*	0,03	0,39	0,21	0,50	0,19	0,32	0,15	0,06	0,10	-0,09
CTC _e	0,17	0,18	0,38	0,07	-0,51	0,79*	0,35	0,03	0,45	0,50	0,51	0,05	0,52	-0,15	0,50	-0,49
Argila	-0,22	0,31	-0,15	0,34	-0,64	0,43	-0,30	0,40	-0,14	0,55	-0,06	0,57	-0,08	0,20	-0,10	0,47
Silte	-0,07	0,21	-0,12	0,18	0,10	-0,46	-0,13	-0,15	0,38	-0,26	0,14	-0,29	-0,04	0,15	<0,01	0,09
Areia	0,28	-0,37	0,11	-0,40	0,66*	-0,59	0,28	-0,49	-0,14	-0,59	-0,04	-0,52	0,03	-0,13	0,08	-0,38
Fe ₂ O ₃ (Total)	-0,31	0,54	-0,15	0,54	-0,44	0,29	-0,22	0,33	0,32	0,27	0,12	0,22	-0,11	0,43	-0,10	0,29
Al ₂ O ₃ (Total)	0,20	0,21	0,28	0,05	-0,58	0,16	-0,07	0,02	0,30	0,18	0,39	-0,18	0,42	-0,08	0,42	0,37

* parâmetros significativos a 5%(P < 0,05)

Nas amostras tratadas com lodo de Franca observou-se aumento de ΔG^0 e isto provavelmente se deve ao aporte de matéria orgânica mediante a aplicação do lodo, haja vista a acentuada afinidade da mesma pelos metais (McLAREN; CRAWFORD, 1973; BIBAK, 1994). Este lodo apresenta baixos teores de metais pesados em sua composição e a aplicação do lodo em taxas compatíveis as recomendadas pela legislação, como nas amostras LF 1N e LF 2N, promove elevada energia de ligação com os metais. No entanto, mesmo quando os teores de metais no lodo são baixos, a aplicação em altas doses diminui a capacidade do solo em reter metais sob formas mais estáveis.

Os valores de energia de ligação das reações de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratado com lodo de esgoto, demonstram que, apesar da aplicação do resíduo aumentar a capacidade do solo em adsorver metais por meio de sua carga orgânica, estes metais podem estar fracamente ligados ao solo, mesmo após sucessivas aplicações (OLIVEIRA, 2000; CHANG et al., 1997; LOGAN et al.; 1997). Deste modo, podem ser deslocados dos sítios de adsorção por outros cátions presentes no solo, ou até mesmo pela ocorrência de alguma alteração no valor de pH, causando problemas ao ambiente.

Tabela 21- Valores de Energia Livre (ΔG^0) das reações de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em solo tratado com lodo de esgoto

Metal	Dose adicionada		Energia Livre							
	mg.L ⁻¹	Testemunha	LB 1N	LB 2N	LB 4N	LB 8N	LF 1N	LF 2N	LF 4N	LF 8N
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,1	-22781	-3638	-22781	-2266	-22781	-28476	-28476	-28476	-22781
	0,5	-8282	-5536	-5300	-3981	-5314	-32457	-26762	-26762	-6036
	1	-6904	-6068	-5586	-4984	-5590	-28476	-34171	-7921	-7707
	1,5	-5505	-5115	-4855	-4786	-4855	-10194	-29479	-6979	-5390
	3	-4855	-4805	-4661	-4943	-4661	-6710	-7770	-5790	-4744
	4	-4457	-4550	-4482	-4999	-4482	-6021	-7115	-5482	-4431
	10	-3724	-4369	-3802	-4601	-3802	-4633	-5359	-4431	-3742
	18	-3098	-4087	-3177	-4093	-3177	-3594	-4239	-3742	-3133
Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5	-11081	-26762	-15062	-14823	-26762	-26762	-26762	-26762	-26762
	10	-14108	-18089	-15773	-19223	-28476	-28476	-28476	-28476	-28476
	25	-18089	-10858	-12104	-12792	-14435	-30742	-30742	-30742	-11763
	50	-14481	-8393	-8937	-9102	-9179	-9037	-13169	-9819	-7017
	70	-8229	-5886	-7223	-7275	-7037	-6701	-9184	-7685	-5834
	100	-5367	-4095	-4946	-6162	-5192	-5209	-6479	-5685	-4397
	140	-3907	-2838	-3406	-3416	-3502	-3112	-4444	-3809	-3033
	280	-1548	-1446	-1663	-1789	-1892	-1517	-1875	-2035	-1572
Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1	-6047	-5111	-5386	-3890	-3429	-6247	-6146	-4692	-5614
	3	-4325	-4499	-4448	-4251	-3600	-5154	-5695	-4448	-4008
	5	-3791	-3523	-3876	-4117	-3239	-4553	-5098	-4048	-3462
	10	-3445	-2932	-3373	-3800	-2873	-3660	-4383	-3406	-2836
	20	-2193	-2388	-2601	-3244	-2434	-2926	-3551	-2812	-2417
	30	-2076	-2001	-2259	-2920	-2171	-2686	-3032	-2473	-2075
	40	-1536	-1782	-2001	-2619	-1998	-2380	-2733	-2168	-1882
	60	-1709	-1543	-1663	-2200	-1746	-2059	-2244	-1989	-1742
Zn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	-4375	-4183	-4013	-3052	-3353	-8250	-7594	-4413	-4613
	10	-3821	-3768	-4088	-3264	-3317	-6064	-7398	-4209	-3966
	30	-1874	-2165	-2379	-2486	-2037	-2801	-3439	-2483	-1997
	50	-2143	-2182	-2410	-2606	-2299	-2623	-3086	-2429	-2097
	100	-1445	-1639	-1814	-2036	-1620	-1921	-2213	-1790	-1574
	150	-1107	-1356	-1446	-1671	-1283	-1505	-1674	-1416	-1238
	300	-770	-961	-1048	-1157	-966	-1026	-1080	-978	-888
	500	-824	-984	-1030	-1795	-941	-1016	-1083	-975	-882

4.9 Avaliação da fitodisponibilidade de Cd, Cu, Ni e Zn pelo Método de Neubauer

No presente estudo o teste de Neubauer foi aplicado à amostras de solo tratadas com lodo de esgoto utilizadas nos experimentos de dessorção e adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn. Avaliou-se a produção de massa seca, a concentração dos nutrientes na planta e a quantidade de nutrientes extraída pelas plantas.

As medidas de massa seca da parte aérea das plantas de arroz (Tabela 22) não refletiram de modo expressivo o efeito dos tratamentos. Dessa forma, como era de se esperar, essa variável isoladamente não se configurou como um bom índice para ser relacionado com os teores de metal no solo tratado com lodo de esgoto.

Isto ocorre porque no período de 21 dias em que as plântulas de arroz se desenvolveram elas apresentaram um crescimento limitado, apesar de explorarem completamente a pequena quantidade de solo colocadas nas placas de Petri. Ocorre que o objetivo deste tipo de experimento não é proporcionar um grande desenvolvimento da parte aérea, mas sim obter uma intensa exploração do solo pelas raízes.

Como um possível termo de comparação em relação ao teor de metais pesados no tecido foliar do arroz, pode-se considerar que os teores fitotóxicos são, em mg kg^{-1} : 3 a 20 para o Cu, 50 a 100 para o Ni e de 500 a 1500 para o Zn (WEBBER et al., 1984).

Os teores de Cu extraído pelas plantas de arroz apresentaram influência significativa apenas para o fator dose de lodo, independentemente da fonte. Os maiores teores de Cu foram encontrados para as maiores doses de lodo, ultrapassando o teor considerado fitotóxico nas plantas cultivadas no tratamento LB 4N. Felix (2005) obteve resultado semelhante em amostras de solos tratados com calda bordalesa, coletadas em pomares de frutíferas. Os teores de Cu presente nas plantas de arroz aumentaram conforme o número de aplicações sucessivas de calda bordalesa. Esses resultados, juntamente com os obtidos neste experimento evidenciam que quanto maior o teor do metal no solo maior a absorção e o acúmulo pela planta.

Os elementos Ni e Zn apresentaram resposta significativa tanto para as doses de lodo empregadas no campo, quanto para o tipo de lodo empregado (Tabela 22). Os teores de Ni acumulados nas plantas de arroz foram maiores nas amostras tratadas com lodo da ETE de Barueri. Nas amostras tratadas com este lodo, as maiores quantidades acumuladas

de Ni na planta foram observadas nas amostras que apresentavam os maiores teores totais desse metal, sendo o tratamento LB 4N aquele que proporcionou a maior concentração de Ni na planta ($25,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Nos demais tratamentos referentes às doses mais baixas de lodo, a quantidade acumulada na planta não diferiu em relação a testemunha. As amostras tratadas com lodo de Franca não apresentaram diferença para doses de lodo. Vale ressaltar que os teores do metal na parte aérea das plantas de arroz não alcançaram teores fitotóxicos. Rangel et al. (2006) estudando o efeito da aplicação sucessiva de lodo nos teores foliares do milho, no mesmo experimento em que se baseou o presente trabalho, obtiveram resultado semelhante, detectando pequeno acúmulo de Ni na parte aérea.

Berti e Jacobs (1996) demonstraram que as concentrações de Zn e Ni em plantas de milho, sorgo e soja, sucessivamente adubadas com lodo de esgoto, atingiram níveis fitotóxicos. Entretanto, a maioria dos trabalhos com lodo apresenta resultados discordantes (BERTON et al., 1997; ANJOS; MATTIAZZO, 2000; ARAÚJO; NASCIMENTO, 2005).

As maiores quantidades de Zn acumuladas na planta foram obtidas nas amostras tratadas com lodo de Barueri, exceção feita à dose de lodo 2N. Os tratamentos LB 4N e LB 8N apresentaram respectivamente os maiores valores de Zn na planta, 508 mg kg^{-1} e 438 mg kg^{-1} . Quantidades equivalentes de Zn acumulado na parte aérea de plantas de arroz cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto foram observadas por Oliveira et al. (2005). O teor de Zn extraído pela planta no tratamento LB 4N excedeu o limite de fitotoxicidade de 500 mg kg^{-1} proposto por Chaney e Ryan (1993), indicando que o lodo de esgoto proveniente de regiões densamente industrializadas, se aplicado ao solo sem critério, pode ocasionar problemas ambientais.

Nas amostras tratadas com lodo de Franca os maiores teores de Zn foram obtidos nos tratamentos LF 2N e LF 4N, respectivamente 270 e 197 mg kg^{-1} .

Em alguns tratamentos, mesmo envolvendo doses elevadas de lodo, as concentrações de metais nas plantas foram muito baixas. De acordo com Barbarick et al. (1995) e Logan et al. (1997) a absorção de metais pesados com frequência não se responde linearmente a quantidades crescentes de metais adicionados ou presentes no solo, o que justificaria o comportamento observado.

Os teores de Cd das plantas estiveram abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$) indicando que o método não foi adequado para avaliar a

fitodisponibilidade desse metal, devendo-se levar em conta ainda, que eram baixos os teores totais contidos nas amostras estudadas (Tabela 11). Altafin (2005) estudando a correlação entre metais pesados extraídos por ácidos orgânicos e fitodisponibilidade por meio do método de Neubauer em solos tratados com lodo de esgoto, obteve resultado semelhante com relação à quantidade absorvida de Cd pelas plantas de arroz.

Uma outra hipótese é que o Cd presente nas amostras tratadas com lodo estivesse fortemente retido ao solo. Oliveira et al. (2005) estudaram os efeitos da aplicação de lodo de esgoto enriquecido com Cd e Zn na cultura do arroz. As plantas foram cultivadas em vasos em dois solos distintos, um Latossolo e um Argissolo, incubados com 0, 20, 40 e 80 t ha⁻¹ de lodo. Verificou-se que a quantidade de Cd acumulada na parte aérea do arroz não foi proporcional às quantidades adicionadas ao solo, indicando que com o aumento da dose de lodo houve maior imobilização do elemento.

Tabela 22. Massa seca (MS) e teores de Cd, Cu, Ni e Zn em plantas de arroz cultivadas em experimento de Neubauer em um LVd tratado com lodo de esgoto

Tratamentos	MS (g)	Cd	Cu	Ni	Zn
		-----mg kg ⁻¹ -----			
Testemunha LB	0,100	0,00	8,8	0,33 Ab	83 Ac
LB 1N	0,116	0,00	9,2	3,16 Ab	196 Ab
LB 2N	0,100	0,00	9,0	0,50 Ab	88 Bc
LB 4N	0,108	0,00	28,0	25,3 Aa	508 Aa
LB 8N	0,119	0,00	17,3	19,3 Aa	438 Aa
Testemunha LF	0,100	0,00	8,6	0,30 Aa	83 Ad
LF 1N	0,124	0,00	0,3	0,66 Aa	106 Bcd
LF 2N	0,109	0,00	10,7	1,33 Aa	270 Aa
LF 4N	0,127	0,00	16,0	0,00 Ba	197 Bb
LF 8N	0,120	0,00	9,7	0,66 Ba	163 Bbc

Médias seguidas de letras minúsculas distintas indicam diferenças estatísticas entre tratamentos pelo teste de Tukey ao nível de 5%, dentro de cada tipo de lodo estudado.

Médias seguidas de letras maiúsculas distintas indicam diferenças estatísticas quanto ao tipo de lodo pelo teste de Tukey ao nível de 5%, dentro de cada tratamento empregado.

As concentrações de Cu, Ni e Zn nas plantas de arroz puderam ser relacionadas ao teor extraído dos solos pelo DTPA e aos teores dessorvidos a pH 5,5. Os coeficientes de correlação entre as concentração de metais nas plantas de arroz e teores extraídos do solo por DTPA e pelo eletrólito suporte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nos estudos de dessorção estão apresentados na tabela 23.

Os três metais apresentaram correlação positiva entre as concentrações nas plantas e o teor dessorvido a pH 5,5, demonstrando que este ultimo reflete a fitodisponibilidade de metais em solos contaminados. Há pouquíssimos estudos de dessorção de metais pesados em solos de regiões tropicais, sendo ainda mais raros em solos tratados com lodo de esgoto, dessa forma, os resultados de correlação obtidos neste experimentam demonstram a necessidade desse assunto ser mais pesquisado.

Tabela 23- Coeficientes de correlação entre teor de Cd, Cu, Ni e Zn dessorvido a pH 5,5 e teor extraído por DTPA e teores dos metais nas plantas no experimento de Neubauer

Determinação no solo	Teor na Planta		
	Cu	Ni	Zn
Teor extraído por DTPA	0,87 *	-0,49	0,83 *
Metal Dessorvido (pH 5,5)	0,72 *	0,84 *	0,88 *

* parâmetros significativos a 5%($P < 0,05$)

Obteve-se correlação positiva entre teores de Cu e Z extraídos por DTPA e as concentrações desses elementos nas plantas, indicando que a solução extratora é adequada para avaliar a disponibilidade de Cu e Zn em solos onde se aplicou lodo de esgoto. Boa correlação entre os teores extraídos pelas plantas com teores extraídos por extratores químicos também foi obtida em outros trabalhos que utilizaram o Método de Neubauer (MATERECHERA, 1999; FELIX, 2005; RUPA; SHUKLA, 1999; YU et al., 2004; ALTAFIN, 2005), o que corrobora os resultados obtidos no presente estudo.

5 CONCLUSÕES

No que diz respeito ao comportamento de Cd, Cu, Ni e Zn no Latossolo tratado com os lodos de esgoto pode-se concluir que:

- a dessorção dos metais é maior nos tratamentos que receberam as maiores doses de lodo de esgoto;
- a quantidade dessorvida varia conforme o tipo de lodo empregado, obedecendo no geral a seguinte ordem: $Zn > Ni > Cd > Cu$ para o solo tratado com lodo de Barueri e $Ni > Zn > Cd > Cu$ para o solo tratado com lodo de Franca;
- o abaixamento do pH do solo promove aumento da dessorção;
- a capacidade de adsorção do solo é proporcional às doses de lodo aplicadas;
- solos tratados com lodo de esgoto provenientes de regiões mais industrializadas apresentam menor capacidade de adsorção;
- teores extraídos pela solução de DTPA são bons indicadores de fitodisponibilidade, determinada pelo teste de Neubauer.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich 3. **Bragantia**, Campinas, v.57, p.185-192, 1998.

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. e ALVAREZ, V., V.H. **Tópicos em Ciências do Solo**, Viçosa, v.2, p.645-629, 2002.

ABREU, C.A.; FERREIRA, M.E.; BORKERT, C.M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: Zinco e Cobre. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B van; ABREU, C. A. (Ed). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/ FAPESP/ POTAFOS, 2001. p.125-130.

ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York, Springer-Verlag, 1986. 533p.

Agency for Toxic Substances and Disease Control (ATSDR). **Toxicological Profile Information Sheet** (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>). Acessada em 5 de julho de 2005.

AGUIAR, M.R.M.P. de; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n 6b, p. 1145-1154, 2002.

ALCANTARA, M. A. K. de; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em Latossolos. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 209-216, 2001.

ALLEONI, L. R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados a adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomica**, Maringá, v.27, n.4, p.729-737, 2005.

ALLEONI, L.R.F. **Adsorção de boro em podzólicos e latossolos paulistas**. 1996. 127 p. Dissertação (Mestrado na Área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/USP). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Energia livre das reações de adsorção de boro em solos. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v.73, p.319-330, 1998.

ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behaviour of metals In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. Londres: Blackie Academic e Professional, 1995.368 p.

ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. New York, John Wiley, 1990. p.29-39.

ALTAFIN, L. **Ácidos orgânicos e solubilização de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**. 2005. 59 p. Dissertação (Mestrado na Área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

ALVA, A.K.; OBREZA, T.A. Reactions of copper and sulphate in sandy soils under citrus grove and in uncultivated conditions. **Soil Science**, New Brunswick, v.158, p.56-64, 1994.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.22, n.2, p.345-353, 1998.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.21, p.9-16, 1997.

ANDRADE, C. A. DE. **Nitratos e metais pesados no solo e em plantas de Eucalyptus grandis após aplicação de biossólido da ETE de Barueri**. 1999. 65p. Dissertação (Mestrado na Área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas)– Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”-Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

ANDRADE, C.A. **Fração orgânica de biossólidos e efeito no estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica de um Latossolo cultivado com eucalipto**. 2004. 121 p. Tese (Doutorado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

ANDREOLI, C.V. A gestão de biossólidos no Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPECIALIDADES EM MEDICINA VETERINÁRIA, 1., 2002. Curitiba **Anais...** Curitiba: AMEVE, 2002. p.43-46

ANJOS, A.R.M. dos; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de íons inorgânicos em solos repetidamente tratados com bio sólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, p.927-938, 2000.

ARAÚJO, J. C. T. de; NASCIMENTO, C. W. A. do. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 6, p.635-644, 2005.

ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p.17-27, 2002

AUBERT, H.; PINTA, M. **Trace elements in soils**. Amsterdam: New York: Elsevier scientific Publ. Oxford, 1977. 395p.

BACKES, C.A.; McLAREN, R.G.; RATE, A.W.; SWIFT, R.S. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, p. 778-785, 1995.

BALLAUX, J. C.; PEASLEE, D. E. Relationships between sorption and desorption of phosphorus by soils. **Soil Science Society of America Proceedings**. Madison, v. 39, 275-278, 1975.

BARBARICK, K.A.; IPPOLITO, J.A.; WESTFALL, D.G. Biosolids effect on phosphorus, copper, zinc, nickel and molybdenum concentrations in dryland wheat. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, p. 608-611, 1995.

BARBER, S.A. **Soil nutrient bioavailability**: a mechanistic approach. New York: John Wiley, 1995. 414p.

BARROW, N. J. Reactions of anions and cations with variable-charge soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 38, p. 183-229, 1985.

BARROW, N. J. The description of phosphate adsorption curves. **Journal of Soil Science**, London, v. 29, p. 447-462, 1978.

BARROW, N. J.; WHELAN, B. R. Comparing the effects of pH on the sorption of metals by soil, by goethite, and on uptake by plants. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 49, p. 683-692, 1998.

BARROW, N.J. Mechanisms of sorption of zinc in soil and soil components. In: ROBSON, A. D., ed. **Zinc in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993. p.15-31.

BARROW, N.J.; BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M.E.; QUIRK, J.P. Describing the adsorption of Cooper, Zinc and Lead on a Variable Mineral Surface. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.19, p.309-321, 1981.

BAR-YOSEF, B.; FIXMEN, S.; TALPAZ, H. A model of zinc movement to single roots in soils. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 44, p.1272-1279, 1980.

BASTA, N.T.; TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II Effect of pH. **Soil Science**, New Brunswick, v.153, n.3, p. 195-204, 1992.

BAXTER, J. C.; AGUILAR, M.; BROWN, K. Heavy metals and persistent organics at a sewage sludge disposal site. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.12, p.311-316, 1983.

BECKETT, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges and sludge-treated soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 9, p. 143-176, 1989.

BENJAMIN, M. M.; LECKIE, J. O. Multiple -site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, n.79, p.209-221,1981.

BERTI, A.M.; JACOBS, L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 1025-1032, 1996.

BERTON, R.S. Especificação iônica da solução do solo – metodologia e aplicação. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 2., 1989 Campinas, **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1989. p.17-41.

BERTON, R.S.; VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A.; BATAGLIA, O.C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO_3 na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 685-691, 1997.

BERTON, R.S.; CAMARGO, O. A.; VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta a adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.13, p. 187-192, 1989.

BERTONCINI, E.I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólido**: extração seqüencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas. 2002. 195p. Tese (Doutorado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

BERTONCINI, E.I. **Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**. 1997. 90p. Dissertação (Mestrado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 737-744, 1999.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. Reciclagem do lodo de esgoto na agricultura. In: MELO, I.S.; SILVA, C.M.S.; SCRAMIN, S.; SPESSOTO, A. (Org.). **Biodegradação**, Jaguariúna, p. 93-106, 2001.

BIBAK, A. Cobalt, copper and manganese adsorption by aluminum and iron oxides and humic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, p. 3229-3239, 1994.

BLAYLOCK, M.J.; SALT, D.E.; DUSHENKOV, S.; ZAKHAROVA, O.; GUSSMAN, C.; KAPULNIK, Y.; ENSLEY, B.D.; RASKIN, I. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. **Environmental Science and Technology**, Easton, v.31, p.860-865, 1997.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O’CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 1979. 329p.

BOLT, G.H., DE BOODT, M.F., HAYES, M.H.B.; MCBRIDE, M.B. **Interactions at the Soil Colloid - Soil solution interface**. State University of Ghent, Ghent. 1986, p. 278-292

BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M.. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II- Disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 3, p. 543-555, 2004.

BRUEMMER, G.W.; GERTH, J.; TILLER, G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. **Journal of Soil Science**, London, n. 39, p. 37-52, 1988.

BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B.; AMACHER, M.C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I.K.; SELIM, H.M. Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements. **Soil Science**, New Brunswick, v. 148, n. 5, p. 370-379, 1989.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POTAFOS, 2001. cap.5, p. 89-124.

CAMARGO, O.A. Reações e interações de micronutrientes no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. (Ed.) **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: Potafos/CNPq, 1991. p. 243-272.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1986, 94p. (Boletim Técnico 106).

CAMARGO, O.A.; ROVERS, H.; VALADARES, J.M.A.S. Adsorção de níquel em Latossolos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 13, p. 125-129, 1989.

CAMOBRECO, V.J.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.S.; PEVERLY, J.H.; MCBRIDE, N.B. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. **Soil Science**, New Brunswick, v. 161, p. 740-750, 1996.

CANELLAS, L.P.; BERNER, P.G.; SILVA, S.G.; BARROS E SILVA, M.; SANTOS, G.A.. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. (eds.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Genesis, Porto Alegre, 1999, p.69-90.

CANTARELLA, H.; ABREU, C.A.; BERTON, R.S. Fornecimento de nutrientes pela matéria orgânica. In: GUERRINI, I.A. (Ed.) **Encontro sobre matéria orgânica do solo: problemas e soluções**. Botucatu: Faculdade de Ciências Agronômicas, 1992. p. 63-122.

CARVALHO, P.C.T; BARRAL, M.F. Aplicação de lodo de esgoto como fertilizante. **Fertilizantes**, São Paulo, v. 3, n.2, p. 3-5, 1981.

CASAGRANDE, J.C.; JORDÃO, C.B.; ALLEONI, L.R.F; CAMARGO, O.A. Copper desorption in a variable electrical charge soil. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 61, n. 2, p. 196-202, 2004.

CASAGRANDE, J.C.; MELLIS, E.V.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Adsorption/Desorption of Nickel in an Oxisol in function of the pH, time of incubation and ionic strength. In: ICOBTE, 11., 2001, Wroclaw. **Resumos...** 1 CDROM

CASSARET, A.; DOULL'S, D. **Toxicology (the basic science of poison)**. 3 ed. New York: McMillan, 1986. 820p.

CATALDO, D.A.; GARLAND, T.R.; WILDUNG, R.E. Cadmium uptake kinetics in intact soybean plants. **Plant Physiology**, Rockville, v.73, p.844-848, 1983.

CATANI, R.A.; BERGAMIN, H.F. Sobre uma modificação do método de Neubauer. **Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**, Universidade de São Paulo, v. XVIII, p. 287-300, 1961.

CAVALLARO, N.; McBRIDE, M.B. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.42, p.550-556, 1978.

CHANEY, R.L.; RYAN, J.A. Toxic metals and toxic organics compounds in MSW - Composts: research results on phyto-availability, bioavailability, fate, etc. In: HOITINK, H.A.; KEENER, H.M., (Ed). **Science and engineering of composting: Design, environmental, microbiological and utilization aspects**. Worthing: Renaissance Publication, 1993. p.451-506.

CHANG, A.C.; HINESLY, T.D.; BATES, T.E.; DONER, H.E.; DOWDY, R.H.; RYAN, J.A. Effects of long-term sludge application on accumulation of trace elements by crops. In: PAGE, A.L.; LOGAN, T.G.; RYAN, J.A. **Land application of sludge**. Chelsea: Lewis Publishers, 1987. p.53-66.

CHANG, A.C.; HYUN, H.; PAGE, A.L. Cadmium uptake for Swiss chard grown on composted sewage sludge treated field plots: plateau or time bomb? **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 11-19, 1997.

CHANG, A.C.; WARNEKE, J.E.; PAGE, A.L.; LUND, L.J. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, n. 1, p. 87-91, 1984.

CHINO, M.; SHIGEKO, G.; KUMAZAWA, K.; OWA, N.; YOSHIOKA, O.; TAKECHI, N.; INANAGA, S.; INOU, H.; DE-LONG, C.; YOUSSEF, R.A. Behavior of zinc and copper in soil with long term application of sewage sludges. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v.38, p.159-167, 1992.

CHRISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations. I Effect of time, cadmium load, pH and calcium. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 21, p. 105-114, 1984.

CIHACEK, J.L.; BREMNER, J.M. A simplified ethylene glycol monoethyl procedure for assessment of soil surface area. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 43, p. 821-822, 1979.

COKER, E.G.; MATTHEWS, P.J. Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture. **Water Science Technology**, Oxon, v.15, p. 209-225, 1983.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 1999. Aplicação de lodos sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas : critérios para projeto e operação - **manual técnico. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**, 1999. 32p.(Norma técnica P4.230)

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA), CT Saúde, Saneamento ambiental e Gestão de Resíduos, **GT regulamentação do uso agrícola do lodo de esgoto**. (<http://www.mma.gov.Br/port/conama/>) 7 de jul. 2006.

CORREIA, R. S. Efficiency of five biosolids to supply nitrogen and phosphorus to ryegrass. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 39, n. 11, p. 1133-1139, 2004.

COVELO, E.F.; ANDRADE COUCE, M.L.; VEGA, F.A. Competitive adsorption of cadmium, chromium, copper, nickel, lead and zinc by humic Umbrisols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.35. n.19/20, p. 2709-2729, 2004.

COWAN, C.E.; ZACHARA, J.M.; SMITH, S.C.; RESCH, C.T. Individual sorbent contributions to cadmium sorption on Ultisols of mixed mineralogy. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 56, p. 1084-1094, 1992.

COX, J.A.; SLONAWSKA, K.; GATCHELL, D.K. Metal speciation by Donnan dialysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 56, p. 650-653, 1984.

COX, J.A.; TWARDOWSKI, Z. Tubular Flow Donnan dialysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 56, p. 650-653, 1980.

CUNHA, R.C. de A. **Retenção e movimento de zinco em solos do Estado de São Paulo**. 1989. 115 p. (Mestrado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas)- Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1989.

CUNHA, R.C. de A.; CAMARGO, O.A.; KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, p. 15-20, 1994.

DARBAN, A.K.; FORIERO, A.; YONG, R.N. Concentration effects of EDTA and chloride on the retention of trace metals in clays. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 57, p. 81-94, 2000.

DELMAS C.; LARPIN, L.; LEGRET, M. A.; ASTRUC, M. Mobility and adsorption capacity of Pb and Zn in a polluted soil from a road environment: Laboratory batch experiments. **Environmental Technology**, Oxford, v. 23, n.4, p. 381-390, 2002.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Energia livre da reação de adsorção de cádmio em latossolos ácidos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.33, n.5, p. 829-834, 2003.

DIAS, N. M.P. Adsorção de cádmio em Latossolos ácidos paulistas. 1999. 100 p. (Mestrado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

DIAS, N.M.P; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácidos e um Nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, p.297-304, 2001.

DOWDY, R.H.; LATTERELL, J.J.; HINESLY, T.D.; GROSSMAN, R.B.; SULLIVAN, D.L. Trace metal movement in the aerobic ochraquale following 14 years of annual sludge applications. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.20, p.119-123, 1991.

ECHEVERRIA, J.C.; MORERA, M.T.; MAZKIARAN, C. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 101, p. 275-284, 1998.

EGREJA FILHO, F. B. **Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamentos com misturas ternárias na otimização do método**. 2000. 287 p. Tese (Doutorado na área de concentração em Solos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

EMMERICH, W.E.; LUND, L.J.; PAGE, A.L.; CHANG, A.C. Movement of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 11, p. 174-178, 1982.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 1999. 412p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa, 1999. 412p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Acid digestion of sediment, sludge and soils. In: **Test methods for evaluation of soil waste SW-846**. Cincinnati, USEPA, 1986.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -EPA. **Method 3051 - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Washington, DC, 1994 p.14

EUROPEAN COMMISSION, 2002. DG ENV. E3, Project ENV.E3/ ETU/2000/0058, **Heavy Metals in Waste**, Final report.

EVANGELOU, V.P. **Environmental Soil and Water Chemistry: principles and applications**. New York: 221-223 p. 1998.

FELIX, F.F. **Comportamento de cobre aplicado no solo por calda bordalesa**. 2005. 74p. Dissertação (Mestrado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas)- Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

- FITTER, A. H.; SUTTON, C. D. The use of Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. **Journal of Soil Science**, London, v. 26, p. 241-246, 1975.
- FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, Aberystwyth, v. 18, p. 795-804, 2003.
- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols: I. Mineralogy. **Journal of Soil Science Society of America**, Madison, v. 72, n.1, p. 37-51, 1996.
- FORBES, E.A., POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite. **Journal of Soil Science**, London, v. 27, p. 154-166, 1976.
- FORD, R.G.; SCHINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, New York, v. 74, p. 41-62, 2001.
- FUENTES, A; LLORENS, M.; SAEZ, J.; AGUILAR, M.I; ORTUÑO, J.F.; MESEGUER, V.F. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 108, p. 161- 169, 2004a.
- FUENTES, A; LLORENS, M.; SAEZ, J.; SOLE, A.; AGUILAR, M.I.; ORTUNO, J.F. Meseguer, V.F. simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. **Chemosphere**, Oxford, v. 54, p. 1039 – 1047, 2004b.
- GAO, Y. Z.; HE, J.; LING, W.; HU, H.; LIU, F. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. **Environment International**, New York, v. 29, n. 5, p. 613-618, 2003.
- GARCIA, C.; HERNANDEZ, T.; COSTA, F. The influence composting and maturation processes on the heavy-metal extractability from some organic wastes. **Biological Wastes**, Barking, v.31, p. 291-301, 1990.
- GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.47, p.755-765, 1974.

GIMENEZ, S. M. N.; CHAVES, J. C. D.; PAVAN, M. A.; CRUCES, I. I. Toxicidade de cobre em mudas de café. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 16, p. 361-366, 1992.

GOLDBERG, S.; JOHNSTON, C.T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy and surface complexation modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 234, p. 204-216, 2001.

GOLDBERG, S.; SPOSITO, G. A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 48, p. 772-778, 1984.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S.; NETTO, A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.65, p.1115-1121, 2001.

GONÇALVES, R.F.; LUDUVICE, M. Experiência da Companhia de Saneamento do Distrito Federal na reciclagem agrícola de biossólido. In: **Impacto ambiental do uso do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p.153-162.

GOODMAN, B. A.; CHESHIRE, M. V. The occurrence of copper-porphyrin complexes in soil humic acids. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 27, p. 337-347, 1976.

GRAY, C.W.; McLAREN, R.G.; ROBERTS, A.H.C.; CONDRON L.M. Sorption de cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and contact time. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.36, p.199-216, 1998.

GRAY, C.W.; McLAREN, R.G.; ROBERTS, A.H.C.; CONDRON, L.M. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soil in New Zealand. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.50, n.1, p.127-137, 1999.

GRIFFIN, R. A.; AU, A. K. Na adsorption by montmorillonite using a competitive Langmuir equation. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, n.41, p.880-882, 1977.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols). In VENNE, E.A. (Ed). **Adsorption of metals by geomedias**: variables, mechanisms and model applications. San Diego: Academic Press, cap.9, p.209-228, 1998.

GUNARY, D. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. **Journal of Soil Science**, London, v.21, p. 72-77, 1970.

HALL, J.E. Standardising and the management of biosolids: the international experience. In: Seminário sobre gerenciamento de Biossólidos do MERCOSUL. 1., 1998, Curitiba. **Anais...** Curitiba:SANEPAR/ABES, 1998. p.113-122.

HARTER, R. Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. **Soil Science of America Journal**, Madison, v. 48, p. 749-752, 1984.

HARTER, R. D.; BAKER, D. E. Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.41, p.1077-80, 1977.

HARTER, R.D. Adsorption of copper and lead by Ap and B₂ horizons of several northeastern United States soils. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.43, p.679-683, 1979.

HARTER, R.D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, n. 3, p. 597-612, 2001.

HARTER, R.D.; NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 55, p. 219-263, 1995.

HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L.; GONZALEZ, C.L. The ethylene glycol monoethyl (EGME) technique for determining soil-surface area. **Soil Science**, New Brunswick, v. 100, p. 409-413, 1965.

HETTIARACHCHI, G. M.; RYAN, J. A.; CHANEY, R.L.; LA FLEUR, C. M. Sorption and Desorption of Cadmium by Different Fractions of Biosolids-Amended Soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 32, n. 1, p. 1684-1693, 2003.

HOLFORD, I. C. R.; WEDDERBURN, R. W. M.; MATTINGLY, G. E. G.A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. **Journal of Soil Science**, London, v. 25, p. 242-255, 1974.

HONG, J.H.; PINTAURO, P.N. Desorption-complexation-dissolution characteristics of adsorbed cadmium from kaolin by chelators. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v.86, n.1/4, p. 35-50, 1996.

HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 44, p. 97-110, 1994.

HOOG, D. S.; McLAREN, R. G.; SWIFT, R. S. Desorption of copper from some New Zealand soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 57, p. 361-366, 1993.

HUANG, J.W.; CHEN, J.; BERTI, W.R.; CUNNINGHAM, S.D. Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 31, p. 800-805, 1997.

HYAMS, D. CurveExpert 1.37. Microsoft Corporation, 1993. Disponível em: <http://www.ebicom.net> > Acesso em: 5 set 2006.

JARVIS, S.C. Copper sorption by soils at low concentrations and relation to uptake by plants. **Journal of Soil Science**, London, v.32, p.257-269, 1981.

JENNE, E.A. Adsorption of metals by geomedia: Data analysis, models, controlling factors, and related issues. In: JENNE, E.A. (Ed.) **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998, cap.1, p.1-73.

JORDÃO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J.L.; BELLATO, C.R. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho-Amarelo húmico. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.1, p.5-11, 2000.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Florida: CRC Press, 1992.

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

KAMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS; R.F.; ALVAREZ, V.H. V.; SCHAEFER; C.E.G.R. (Org.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000, v. 1, p. 107-138.

KARAPANAGIOTIS, N.; STERRITT, R.; LESTER, J.N. Heavy metals complexation in sludge-amended soil. The role of organic matter in metal retention. **Environmental Technology**, Oxford, v. 12, p. 1107-1116, 1991.

KERNDORFF H., SCHNITZER M. Sorption of metals om humic acids. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. New York, v. 44, p. 1701- 1708, 1980.

KHAN, M.; SCULLION, J. Effect of soil on microbial responses to metal contamination. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 110.p. 115-125, 2000.

KIEKENS, L.; 'Zinc' in ALLOWAY, B. J. (ed.), **Heavy metals in soils**, New York: Blackie, 1995, p. 302.

KING, L.D. Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.17, p.239-246, 1988.

KINNIBURGH, D.G.; JACKSON, M.L. Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. In: Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces (ANDERSON, M.A.; RUBIN, A.J.), p. 91-160. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI. soils. **Advances in Agronomy**, New York, v.38, 231-266. 1981.

KOCHIAN, L.V. Zinc absorption from hydroponic solutions by plant roots. In: ROBSON, A.D. (Ed). **Zinc in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer, 1994. 224p.

KUO, S.; MIKKELSEN, D.S. Kinetics of zinc desorption from soils. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 56, p. 355-364, 1980.

LAKE, D.J. Sludge disposal to land. In: LESTER, J.N. (Ed.) **Heavy metals in wastewater and sludge treatment process: Treatment and disposal**. Flórida: CRC Press, 1987. v.2. p.92-124.

LEE, Z.; SCHUMAN, L.M. Redistribution of forms of zinc, cadmium and nickel in soil treated with EDTA. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 191, p. 95-107, 1996.

LEHMAN, D.S. Some principles of chelation chemistry. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, n.27, p.167-170, 1963.

LI, Z.B.; RYAN, J.A.; CHEN, J.L.; AL-ABED, S.R. Adsorption of cadmium on biosolids-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.30, p.903-911, 2001.

LIMA, J.N.; ANDERSON, S.J.; CURI, N. Phosphate-induced clay dispersion as related to aggregate size and composition in Hapludox. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, p. 892-897, 2000.

LINDSAY, W.L. The role of chelation in micronutrient availability. In: CARSON, E.W. (Ed.). **The plant root and its environment**. Virginia: University Press of Virginia, 1974. p. 507-524.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soil**. New York: John Wiley, 1979. 439p.

LOGAN, T.J.; LINDSAY, B.J.; GOINS, L.E.; RYAN, J.A. Field Assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 2, p. 534-550, 1997.

LÓPEZ-MOSQUERA, M.E.; MOIRÓ, N. C.; CARRAL, E. Use of dairy-industry sludge as fertilizer for grasslands in northwest Spain: heavy metal level in the soil and plant. **Resource, Conservation and Recycling**, v. 30, p. 95-109, 2000.

MACHADO, P.L.O.A.; PAVAN, M.A. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 11, p. 253-256, 1987.

MAGUIRRE, M.; SLAVECK, J.; VIMPANY, I.; HIGGINSON, F.R.; PICKERING, W.F. Influence of pH on Copper and Zinc Uptake by Soil Clays. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.19, p.217-229, 1981.

MALAVOLTA, E. **Fertilizante e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994. 153p.

MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N.; SCHULZE, D.G. Trace elements in Cerrado soils. In: ALVAREZ, V.H.; SCHAEFFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. **Tópicos em Ciência do Solo** (Topics in soil science), Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002, cap. 3, p. 103-142.

MARQUES, M.O.; MELO, W.J.; WANDERLEY, J.M. de; MARQUES, T.A. Metais pesados e o uso de bio sólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; SOBRINHO, P.A.; HESPAHOL, I.; CARVALHO, P.C. T. de; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. **Bio sólidos na agricultura**. São Paulo: SABESP, 2001. p. 365-403.

MARTINS, S.C. **Adsorção e dessorção de cobre em solos sobre aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa**. 2005. 99 p. Dissertação (Mestrado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

MATERECHERA, S. A. Neubauer seedling technique to determine availability of nutrient elements for wheat from selected South Africa soils. **Communications in Soils Science and Plant Analysis**, New York, v. 30, n. 19/20, p. 2755-2767, 1999.

MATOS, A. T.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M; MARTINEZ, M.A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 111, p. 429-435, 2001.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 20, p. 379-386, 1996.

MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S., CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPQ; FAPESP; POTAFOS, 2001. 599p.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. **Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. 1994. 197p. (Tese de Livre Docência) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

MATTIGOD, S.V.; GIBALDIA, S.; PAGE, A. L. Effect of ionic strength and ion pair formation on the adsorption of nickel on kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, Lawrence, v. 27, p. 411-416, 1979.

MATTIGOD, S.V.; PAGE, A.L. Assessment of metal pollution in soil. In: THORNTON, I. (ed.) **Applied environmental geochemistry**. London: Academic Press, 1983. cap.12, p.355-394.

MATTIGOD, S.V.; SPOSITO, G.; PAGE, A.L. Factors affecting the solubility of trace metals in soils. In: DOWDY, R.H.; RYAN, I.A.; VOLT, V.V.; BAKER, D.E. **Chemistry in the soil environment**. Madison: ASA, 1981. p.203-221. (ASA, Special Publications, 40).

Mc GRATH, S.P. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. London: Blackie Academic and Professional Publishers, 1995. p. 152-178.

Mc GRATH, S.P.; CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WITTER, E. Land application of sewage sludge: scientific perspectives of heavy metal loading in Europe and the United States. **Environmental Reviews**, Denver, v. 2. p. 108-118, 1994.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 415p.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Soil Science**, New Brunswick, v. 10, p. 1-56, 1989.

McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, n. 1, p. 5-18, 1995.

McBRIDE, M.B.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J.J.; SAUVÉ, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients, in soil fifteen years after sludge application. **Soil Science**, New Brunswick, v. 162, n. 7, p. 487-500, 1997.

McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 18, p. 61-73, 1980.

McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper II. The specific adsorption of copper by soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 24, p. 443-452, 1973.

McLAREN, R.G.; SWIFT, R.S.; WILLIAMS, J.G. The adsorption of copper by soil materials at low equilibrium concentration. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 32, p. 247-256, 1981.

McLAUGHLIN, M.J.; SMOLDERS, E.; MERCKX, R. Soil-root interface: Physicochemical processes. In: HUANG, P.M. (Ed.). **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science Society of America, 386p, 1998.

MEAD, J.A. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 19, p. 333-341, 1981.

MELLIS, E.V.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção de níquel em solos ácricos do Estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 28., 2001, Londrina. **Resumos...** Londrina: UEL/Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2001. p.135.

MELLIS, E.V.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção/dessorção de níquel em um Latossolo Amarelo ácrico do Estado de São Paulo. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 24., 2000, Santa Maria. **Resumos...** Santa Maria: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. 1 CD-ROM.

MELLIS, E.V.; CRUZ, M.C.P.; CASAGRANDE, J.C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter and iron oxides. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 61, n. 2, p. 190-195, 2004.

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

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R.A.; LEITE, S.A.S. Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações de Matéria Orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, n. 3, p. 449-455, 1994.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E. Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997 Rio de Janeiro, **Palestras...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. 1 CD-ROM.

MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Genesis, 2000. 173p.

MOORE, J.W., RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters**. New York: Springer-Verlag, 1984. 328p.

MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108p. Dissertação (Mestrado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MORENO, J. L.; GARCIA, C.; HERNANDEZ, T. Toxic effect of cadmium and nickel on soil enzymes and the influence of adding sewage sludge. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 54, p. 377-386, 2003.

MULLINS, G.L.; MARTENS, D.C.; MILLER, W.P.; KORNEGAY, E.T. e HALLOCK, D.L. Copper availability, form, and mobility in soils from three annual copper-enriched hog manure applications. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 11, p. 316-320, 1982.

NAIDU, R.; BOLAN, N.S. KOOKANA, R.S.; TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 45, p. 419-429, 1994.

NASCIMENTO, C. W. A. Organic acids effects on desorption of heavy metals from a contaminated soil. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 63. n. 3, p.276-280, 2006.

NASCIMENTO, C. W. A.; BARROS, D.A.S.; MELO, E.E.C. Soil chemical alterations and growth of maize and bean plants after sewage sludge application. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 385-392, 2004.

NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, Viçosa, v. 28, p. 965-971, 2004.

NIAGRU, J.O. A global assessment of nature sources of atmospheric trace metals. **Nature**, London, v. 338, p. 47-49, 1989.

OBRADOR, A.; RICO, M.I.; MINGOT, J.I.; ALVAREZ, J.M. Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil-sludge mixtures: effect of soil type and contact time. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 206, p. 117-126, 1997.

OKAZAKI, M.; TAKAMIDOH, K.; YAMANE, I. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different crypto limits. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v.32, p.523-533, 1986.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, p.171-181, 2003.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO; N.M.B.; MARQUES, V.S.; MAZUR, N. Efeitos da aplicação do lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco na cultura do arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 109-116, 2005.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, n. 4, p.807-812, 2001.

OLIVEIRA, F.C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num latossolo vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 247p. Tese (Doutorado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas)- Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, p. 581-593, 2001.

OLIVEIRA, M.F.G.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; VASCONCELLOS, C.A.; ALVES, M. Relação entre o zinco "disponível", por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 827-836, 1999.

OLIVEIRA, M.F.G.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; VASCONCELOS, C. A.; ALVES, V.M. Relação entre zinco “disponível”, por diferentes extratores e as frações de zinco em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, n.4, p. 827-836, 1999.

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 21, p. 144-149, 1957.

PADMANABHAM, M. Comparative study of adsorption-desorption behaviour of copper (II), zinc (II), cobalt (II) e lead (II) at the goethite solution interface. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.21, p.515-525, 1983.

PAGE, A.L.; LOGAN, T.J.; RYAN, J.A. **Land application of sludge – food chain implications**. Chelsea: Lewis Publishers, 1987. 168p.

PARAMETRIX. **Persistence, bioaccumulation and toxicity of metals and metal compounds**. Ottawa: Canada International Council of Metals in the Environment, 1995. 93p.

PARVEEN, Z.; EDWARDS, A.C.; CRESSER, M.S. Redistribution of zinc from sewage sludge applied to a range of contrasting soils. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 155, p. 161-171, 1994.

PAUL, E.A.; CLARCK, F.E. **Soil microbiology and biochemistry**. New York:Academic Press, 1996. 340p.

PELTIER, E.; A.L. DAHL, GAILLARD J. F. Metal speciation in anoxic sediments: When sulfides can be construed as oxides. **Environmental Science e Technology**, Washington, v. 39, p. 311-316, 2005.

PETRUZZELLI, G.; GUIDI, G.; LUBRANO, L. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 16, p. 971-986, 1985.

PHILLIPS, I.R. Copper, lead, cadmium, and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil. **Journal of Soil Contamination**, Amherst, v.3, p.343-364, 1999.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; DE LIMA, J. M. ; COSTA , E.T.S. Effect of pH on cadmium adsorption and desorption in Brazilian Oxisols. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 361-367, 2005.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; DE LIMA, J. M. ; COSTA , E.T.S. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 337-384, 2004.

PIERRISNARD, F. **Impact de l'amendement des boues residuaires de la ville de Marseille sur sur des sols a vocation agricole**: comportement du Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn des hydrocarbures et des composés polaires. 1996. 408p. Tese (Doutorado em Ciência) – Facolte des Sciences et Techniques de Saint-Jerome, Université de Driot d'Ecomonie et des Sciences d'AIX – MARSEILLE, Marseille, 1996

PIGOZZO, A.T.J.; GOBBI, M.A.; SCAPIM, C.A.; LENZI, E.; JUNIOR, L.J.; BREDA, C.C. Disponibilidade de metais de transição no solo tratado com lodo de esgoto. **Acta Scientiarum Agronomia**, Maringá, v.26, n.4, p.443-451, 2004

PIRES, A. M. M, ANDRADE, C. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: SPADOTTO, C., RIBEIRO, W. (Ed). **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006. p.205-232.

PIRES, A.M.M.; MATTIAZZO, M.E. Biosolids conditioning and the availability of Cu and Zn for rice. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, p. 161-166, 2003.

POLO M J, ORDONEZ R, GIRALDEZ J V. COPPER and zinc adsorption by sewage sludge-treated soil in southern Spain. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 30, p.1063-1079, 1999.

POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do estado do Rio Grande do Sul **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, p. 19-24, 1995.

PULS, R.W.; BOHN, H. Sorption of cadmium, nickel and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, p. 1289-1292, 1988.

PUNZ, W.F.; SIEGHARDT, H. The response of roots herbaceares plant species to heavy metals. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 33, n. 11, p. 85-98, 1993.

RAGHUPATHI, H. B.; VASUKI, N. Copper adsorption of some soils of north Karnataka. **Journal of the Indian Society of Soil Science**, New Delhi, v. 41, p. 70-74, 1993.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1991. 240p.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285p.

RAIJ, B.van.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; ABREU, C.A. Interpretação dos resultados de análise de solo. In: RAIJ, B.van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.C. (Ed.) **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2 ed. Campinas: Instituto Agronômico, Fundação IAC, 1996 (Boletim Técnico).

RANGEL, O.J.P.; SILVA, C.A.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C.W. Acúmulo de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo Vermelho adubado com fontes de lodo de esgoto e cultivado com milho. **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 28, n. 1, p. 15-23, 2004.

REDENTE, E.F.; RICHARDS, A.J.L. Effects of lime and fertilizer amendments on plants growth in smelter impacted soils in Montana. **Arid Soil Research Rehabilitation**, London, v. 11, p. 353-366, 1997.

REED, S.T.; MARTENS, D.C. Copper and Zinc In: SPARKS, D.L. (Ed.) **Methods of soil analyses** Part 3 Chemical Methods Madison American Society of Agronomy, 1996, p.703-722.

REEVES, D.W. The list of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. **Soil e Tillage Research**, Amsterdam, v. 43, p.131– 167, 1997.

REID, R.; BROOKES, J.D.; TESTER, M.A.; SMITH, FA. The mechanism of zinc uptake in plants. **Planta**, Berlin, v. 198, p.39-45, 1996.

RESOLUÇÃO CONAMA 375, publicada no diário oficial em 30 agosto de 2006
Disponível em: <www.assemae.org.br/Res>.pdf. Acesso em: 05 set 2006.

RICHARDS, B.K; PEVERLY, J.H.; STEENHUIS, T.S.; LIEBOWITZ, B.N. Effects of processing mode on trace elements in dewatered sludge products, **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 782 – 788, 1997.

RODELLA, A.A. **Introdução à especiação iônica em solução aquosa**. Piracicaba: ED. FEALQ 2006. 141 p.

RODELLA, A.A.; ALCARDE, J.C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B van; ABREU, C. A. (Ed). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/ FAPESP/ POTAFOS, 2001. p.125-130.

RODRIGUEZ-RUBIO, P.; MORILLO, E.; MADRID, L. UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C. Retention of copper by calcareous soil and its textural fractions influence of amendment with two agroindustrial residues. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 54, p. 401-409, 2003.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S.M. (Ed.) **Toxic metals in soil-plant systems**. New York: Wiley, 1994. p. 63-152.

RUBIO R. P.; MORILO, E.; MADRID, L.; UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, T. Retention of copper by a calcareous soil and its textural fractions: influence of amendment with two agroindustrial residues. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 54, p. 401-409, 2003.

RUPA, T. R.; SHUKLA, L. M. Comparison of four extractants and chemical fractions for assessing available zinc and copper in soil of India. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 30, n. 19-20, p. 2579-2591, 1999.

RYDEN, J. C.; McLAUGHLIN, J. R.; SYERS, J. K. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. **Journal of Soil Science**, London, v. 28, p.72-92, 1977.

SANDERS, J.R. The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. **Journal Soil Science**, London, v. 33, p. 679-689, 1982.

SANDERS, J.R.; ADAMS, T.M.; CHRISTENSSEN, B.T. Extractability and bioavailability of zinc, nickel, cadmium and copper in three Danish soils sampled 5 years after application of sewage sludge. **Journal of the Science Food and Agriculture**, London, v. 37, p. 1155-1164, 1986.

SAS INSTITUTE. **Statistical Analysis System Institute**. SAS/STAT User's guide, version 6, 4/th. ed. Cary, 1989. v.1/2. 1686p.

SASTRE, I.; VICENTE, M.A.; LOBO, M.C. Behaviour of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge. **Land Degradation and Development**, Chichester, v. 12, p. 27-33, 2001.

SAUERBECK D.R.; HEIN, A. The nickel uptake from different soils and prediction by chemical extractions. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 57/58, p. 861-871, 1991.

SAUVÉ, S.; NORVELL, W.A.; McBRIDE, M.; HENDERSHOT, M. Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. **Environmental Science e Technology**, Washington, v.34, p.291-296, 2000.

SCHEIDEGGER, A.M.; FENDORF, M.; SPARKS, D.L. Mechanism of nickel sorption on pyrophyllite: macroscopic and microscopic approaches. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.60, p.1763-1772, 1996.

SCHINDLER, P.W.; LIECHTI, P.; WESTALL, J.C. Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. **Netherland Journal of Agricultural Science**, Wageningen, v. 35, p. 219-230, 1987.

SCHULTHESS, C.P.; HUANG, C.P. Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 54, p. 679-688, 1990.

SCHULTZ, M.F., BENJAMIN, M.M., FERGUSON, J.F. Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite: Reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 21, p. 863-869, 1987

SENESI, N.; SPOSITO, G.; HOLTZCLAW, K.M., BRADFORD, G.R. Chemical properties of metals humic acid fractions of a sewage sludge- amended Aridisol. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.18, n. 2, p. 186-194, 1989.

SHANI, U., DUDLEY, L.M., HANKS, R.J. Model of boron movement in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p. 1365-1370, 1992.

SHUMAN, L.M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. **Soil Science**, New Brunswick, v. 146, p. 192-198, 1988.

SHUMAN, L.M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 39, p. 454-458, 1975.

SIBBESSEN, E. Some new equation to describe phosphate sorption by soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 32, p. 67-74, 1981.

SILVA, C. A.; RANGEL, O.J.P.; DYNIA, J. F.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C. V. Disponibilidade de metais pesados para milho cultivado em latossolo sucessivamente tratado com lodos de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 2, p. 353-364, 2006.

SILVA, F.C. **Uso agrônômico do lodo de esgoto: efeitos em fertilidade do solo e qualidade da cana-de-açúcar**. 1995. 170p. Tese (Doutorado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

SILVEIRA, M. L.A.; ALLEONI, L.R.F.; GUILHERME, L.R.G. Biosolids and heavy metals in soils. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 60, n. 4, p. 793-806, 2003.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J.C. Energia livre da reação de adsorção de cobre em latossolos ácidos. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 56, p. 1117-1122, 1999.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical Oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 46, p. 529-536, 2003.

SINGH, B. R. Sulfate sorption by acid forest soils: 1. Sulfate adsorption isotherms and comparison of different equations in describing sulfate adsorption. **Soil Science**, Baltimore, v. 138, n.3, p.189-197, 1984.

SOARES J.P., SOUZA J.A de, CAVALHEIRO E.T.G. Caracterização das amostras comerciais de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da influência do pH e do tempo na adsorção de Co (II), Zn (II) e Cu (II). **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p.5-9, 2004

SOARES, E.M.B. **Impacto de aplicações sucessivas de lodo de esgoto sobre os compartimentos de carbono orgânico em Latossolo cultivado com milho**. 2005. 84 p. Dissertação (Mestrado na área de concentração em Ciência do Solo) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (K_D) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004.202p. Tese (Doutorado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo Piracicaba, 2004.

SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n.3, p.324-330, 2001.

SOMMERS, L.E.; NELSON, D.W.; YOST, K.J. Variable nature of chemical composition of sewage sludges. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 5, n. 3, p. 303-306, 1976.

SPARKS, D.L. (Ed.) Sorption phenomena on soils In: - **Environmental Soil Chemistry**, San Diego: Califórnia, 1995, p.99-139.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford, 1984. 277p.

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, Cd and Pb in solid phases. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, p. 260-264, 1982.

STEVENSON, F. J.; FITCH, A. Reactions with organic matter. In: LONERAGAN, J. F.; ROBSON, A. D.; GRAHAM, R. D., (Ed). **Copper in soils in plants**. Sydney, Academic Press, 1981, p. 69-96.

STEVENSON, F.J. Organic matter-micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAM, L.M.; WELCH, R. M. (Ed.) **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p.145-186.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry. Genesis, Compostion, Reactions**. 2 nd ed. New York: John Wiley, 1994. 496p.

SUI, Y.; THOMPSON; M.L. Phosphorus sorption, desorption and buffering capacity in a biosolids-amended molissol. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 64, p. 164-169, 2000.

SWIFT, R.S.; R.G. McLAREN. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In BOLT,G.H.; DE BOODT, M.F.; HAYES, M.H.B.; McBRIDE, M.B. (Ed.). Kluwer Academic Publ., Dordrecht, the Netherlands: **Interactions at the soil colloid-soil solution interface**. 1991. cap. 9, p. 257-292.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant Physiology**. Massachusetts: Sinauer Associates, 1998. 690p.

TAKAHASHI,Y.; IMAI, H. Adsorption of heavy metal cations in montmorillonite. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 29, p.111-122, 1983.

TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, São Paulo, v. 15, p. 147-153, 1992.

TSADILAS, C.D.; MATSI, T.; BARBAYIANNIS, N.; DIMOYIANNIS, D. Influence of sewage sludge application on soil properties and on the distribution and availability of heavy metal fractions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 26, p. 2603-2619, 1995.

TSUTIYA, M. T. Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; ALEM, P. S.; HESPAHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: SABESP, 2001. p. 89-131.

TSUTIYA, M.T. Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Embrapa-Meio Ambiente, 2000. p. 109-142.

UREN, N.C. Forms, reactions and availability of nickel in soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 48, p. 141-203, 1992.

US – EPA, Report to Congress on the Discharge of Hazardous Wastes to Publicly Owned Treatment Works (The Domestic Sewage Survey) (EPA-530, SW 86 004). **Office of Water Regulation and Standards**, Washington, DC, 1986.

VALE, F. **Avaliação química da disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes**. 1997. p.67. Dissertação (Mestrado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”- Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1977.

VASSIL, A.D.; KAPULNIK, Y.; RASKIN, I.; SALT, D.E. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard. **Plant Physiology**, Rockville, v. 117, p. 447-453, 1998.

VAZ, L.M.S.; GONÇALVES, J.M.S. Uso de biossólidos em povoamento de Eucalipto: Efeito em atributos químicos do solo, no crescimento e na absorção de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 747-758, 2002.

VEGA, F. A.; COVELO, E. F.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 298, p. 582-592, 2006.

WALLACE, A.; ROMNEY, E.M.; ALEXANDER, G.V.; SOUFI, S.M.; PATEL, P.M. Some interactions in plants among cadmium, other heavy metals, and chelating agents. **Agronomy Journal**, Madison, v.69, p.18-20, 1977.

WANG, Q.R.; CUI, Y.S.; LIU, X.M.; DONG, Y.T.; CHRISTIE, P. Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. **Journal of Environmental Science and Health** (Part A - Toxic/Hazardous Substances e Environmental Engineering), New York, v. 38, p. 823-838, 2003.

WEBBER, M.D.; KLOKE, A.; JELL, J.C. A 'Review of current sludge use guideline for the control of heavy metal contamination in soils, In: HERMITE P.L.; OTT, H. (Ed), **Processing and use of sewage sludge**, The Netherlands: D. Reidel Publ., 1984, p. 371-385.

WELCH, R.M.; NORVELL, W.A. Mechanisms of cadmium uptake, translocation and deposition in plants. In: McLAUGHLIN, M.J.; SINGH, B.R. (Ed.). **Cadmium in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer, 1999. p.221-253.

WILLIAMS, D.E.; VLAMIS, J.; PUKITE, A.H.; COREY, J.E. Metal movement in sludge-amended soils: a nine-year study. **Soil Science**, New Brunswick, v. 143, p. 124-131, 1987.

WILLIAMS, D.E.; VLAMIS, J.; PUKITE, A.H.; COREY, J.E. Trace element accumulation, movement, and distribution in the soil profile from massive applications of sewage sludge. **Soil Science**, New Brunswick, v. 129, n. 2, p. 119-132, 1980.

WONG, M. T. F.; HUGHES, R.; ROWELL, D. L. Retarded leaching of nitrate in acid soils from the tropics: measurement of the effective anion exchange capacity. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 41, n. 4, p. 655-663, 1990.

WU, Q.; HENERSHOT, W.H.; MARSHALL, W.D.; GE, W. Speciation of cadmium, cooper, lead and zinc in contaminated soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, p. 1129-1144, 2000.

YAMADA, R.; IMAIUMI, M.; SANO, K. Behavior of heavy metal in soils treated successively with sewage sludge (I). Research Bulletin. **Aichi-Ken Agriculture Research Centre**, Fujimoto, v. 16, p. 228-238, 1984.

YIN, Y.; IMPELLITTERI, C. A.; YOU, S.J.; ALLEN, H.E. The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 287, p. 107-119, 2002.

YONEBAYASHI, K.; OKAZAKI, M.; PECHAYAPISIT, J.; VIJARNSORN, P.; ZAHARI, A. B.; KYUMA, K. Distribution of heavy-metals among different bonding forms in tropical peat soils. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 40, p. 425-434, 1994.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam: Elsevier, 1992. 342p.

YU, P. F.; JUANG, K. W.; LEE, D. Y. Assessment of the phytotoxic of chromium in soils using the selective ion exchange resin extraction method. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 258, n. 1, p. 333-340, 2004.

YUAN, G. Defining the distribution coefficient of heavy metals introduced to soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 34, n. 15-16, p. 2315-2326, 2003.

YUAN, G.; LAVKULICH, L.M. Sorption behavior of copper, zinc and cadmium in response to simulated changes in soil properties. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 28, p. 571-587, 1997.

ZACHARA, J.M.; SMITH, S.C. Edge complexation reactions of cadmium on specimen and soil-derived smectite. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, p. 762-764, 1994.

ZACHARA, J.M.; SMITH, S.C.; MACAKNLEY, J.P.; RESCH, C.T. Cadmium sorption on specimen and soil smectites in sodium and calcium electrolytes. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 57, p. 1491-1501, 1993.

ZHOU, D.M.; CHEN, H.M.; WANG, S.Q.; ZHENG, C.R. effects of organic acids, o-phenylenediamine and pyrocatechol on cadmium adsorption and desorption in soil. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 145, n. 1, p. 109-121, 2003.

ZHU, B.; ALVA, A.K. Differential adsorption of trace metal by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. **Soil Science**, New Brunswick, v. 155, n. 1, p. 61-66, 1993.

ZONTA, P.P.; MACHADO, A.A. **SANEST: Sistema de análise estatística para microcomputadores**. Piracicaba: CIAGRI/ESALQ, 1993. 138p.

APÊNDICES

APÊNDICE A

TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE DADOS DE EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

A análise estatística em experimentos de adsorção em solo foge a regra das análises estatísticas usuais, onde em geral resultados experimentais (variáveis independentes) são relacionadas a tratamentos (variáveis dependentes).

Um ensaio de adsorção típico pode ser descrito pelo seguinte procedimento:

Transferir massa de 2 gramas de solo para um tubo de centrifuga e adicionar 20 mL de solução de concentração conhecida de metal (**C_i**). Agitar por 24 horas separar o sobrenadante por centrifugação e nele determinar o metal (**C_e**). Expressando-se as concentrações em $\mu\text{g mL}^{-1}$, calcula-se então:

Massa de metal adicionado ao tubo = $20 \times C_i$

Massa de metal na fase líquida atingido o equilíbrio = $20 \times C_e$

Massa de metal retida na fase sólida = $20 \times (C_i - C_e)$

Quantidade de metal adsorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$) $Q = 20/2 \times (C_i - C_e) = 10 \times (C_i - C_e)$

O objetivo é relacionar a concentração de equilíbrio do metal **C_e** obtida ao final do processo de contacto entre solo e solução com a quantidade adsorvida de metal ao solo **Q**.

Nota-se que embora a concentração da solução de metal **C_i** posta em contacto com a amostra de solo seja definida, a concentração de equilíbrio **C_e** não será, pois dependerá das variações aleatórias ocorridas durante o estabelecimento do equilíbrio entre solução e fase sólida solo (Tabela 1).

Tabela 1- Exemplo da determinação de quantidade de metal adsorvida

Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Q (mg kg ⁻¹)
0	0.0	0.00
0	0.0	0.00
0	0.0	0.00
6	1.60	44.00
6	1.50	45.00
6	1.54	44.60
10	2.47	75.28
10	2.86	71.44
10	2.52	74.81
30	12.99	170.09
30	13.20	167.96
30	13.30	166.97
50	19.48	305.21
50	19.61	303.86
50	20.11	298.85
100	51.62	483.81
100	51.99	480.14
100	52.22	477.77
150	90.46	595.38
150	86.94	630.59
150	90.46	595.38
300	204.25	957.49
300	204.76	952.42
300	199.93	1000.75
500	337.29	1627.14
500	345.03	1549.74
500	342.96	1570.36

Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção de um elemento exprime a relação entre a quantidade **Q** de elemento adsorvida à fase sólida e a concentração de equilíbrio, ou seja, a concentração **C_e**, do elemento em estudo na solução que está em contato com a fase sólida. O fato de **Q** ser calculado a partir de **C_e** e depois ser relacionado a essa mesma variável também foge a regra dos tratamentos de dados experimentais usuais.

Ao se efetuarem, por exemplo, três repetições de adsorção de metal em uma amostra de solo, serão obtidos três conjuntos de dados, apresentando valores distintos de **Q** e também de **C_e**. Deve-se tomar cuidado, portanto ao se obter um resultado médio para a isoterma de adsorção, devendo-se evitar, é obvio, obter médias de **C_e** e de **Q**, para se efetuar um ajuste único.

Em geral se ajustam os dados experimentais os modelos de Langmuir (1) e de Freundlich (2), considerando-se as variáveis $Q = x$ e $C_e = c$:

$$x = \frac{n.K.c}{1 + K.c} \quad (1) \qquad x = K.c^n \quad (2)$$

No modelo de Langmuir o parâmetro **K** é denominado de constante de afinidade e o parâmetro **b** é o a quantidade máxima adsorvida. Esses são modelos empíricos que embora possam fornecer excelente interpretação de dados experimentais, não deixam de ser apenas procedimentos de ajuste curvas.

Ajustes de modelos não-lineares

Os modelos de Langmuir e Freundlich são modelos não lineares. Costuma-se preconizar no ajuste do modelo de Langmuir um procedimento de linearização que usa a equação:

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{K.b} \cdot \frac{1}{x} + \frac{1}{b}$$

Aplicando-se a regressão linear aos valores invertidos de **y** e de **x** e após uma breve manipulação algébrica estimam-se os parâmetros **K** e **b**.

Para o modelo de Freundlich a linearização se efetua aplicando-se logaritmos:

$$\log y = \log K + b \cdot \log x$$

O cálculo da regressão linear envolve um ajuste que determina os coeficientes da função visando minimizar a soma dos quadrados dos desvios.

Pode, contudo, aplicar esse critério diretamente aos modelos não lineares como os de Langmuir e Freundlich. Uma determinada combinação de parâmetros do modelo permitirá obter o valor mínimo para a soma dos quadrados dos desvios. A partir de uma estimativa inicial emprega-se um algoritmo de busca desse ponto de mínimo. Existem diferentes tipos de programas para essa finalidade. Por meio de sucessivas interações dos parâmetros calculados com os resultados experimentais o ponto de mínimo é estabelecido.

No exemplo comentado a seguir constata-se que a o ajuste do modelo de Langmuir por linearização parece não ser adequado, pois não representa fielmente o conjunto completo de dados, enquanto que o ajuste não-linear fornece resultados melhores. Já a linearização para o modelo de Freundlich forneceu estimativa comparável às obtidas com o ajuste não linear. Assim, deve-se atentar para possíveis discrepâncias em função do processo escolhido para o ajuste do modelo de adsorção.

Tabela 2- Exemplo de comparação entre ajuste do modelo de Langmuir não linear e por linearização

Parâmetros	Langmuir		Freundlich	
	não linear	linearização	não linear	linearização
b	2940,3650	667,5567	0,6572	0,6339
K	0,003046	0,046333	32,8210	37,2306
r	0,9850		0,9940	
Erro padrão	88,4163		56,1006	

Observa-se na figura a seguir, que para o modelo de Langmuir a linearização forneceu parâmetros que produzem uma curva que não representa os dados experimentais.

Comparação de curvas de adsorção

A análise individual das curvas de adsorção é efetuada essencialmente a partir da adequação dos modelos empregados no ajuste. Para isso são avaliados os coeficientes de determinação ou desvios padrões.

Normalmente se deseja comparar dois conjuntos de dados experimentais, empregando-se um mesmo tipo de modelo a eles ajustados. Isotermas de adsorção podem ser estabelecidas, por exemplo, para uma amostra de solo coletada num tratamento *testemunha* e também em outra amostra sob aplicação de lodo de esgoto, por exemplo. A questão é então se julgar se duas isotermas de adsorção são estatisticamente iguais ou

diferentes. Essa análise pode ser efetuada comparando estatisticamente os parâmetros estimados do modelo escolhido através do *teste t*. Essa sistemática de análise exige que se eleja um dos parâmetros do modelo para que seiva de base de comparação. Um procedimento mais apropriado é o que permite comparar duas curvas de adsorção em toda sua extensão, determinando se elas podem ser consideradas iguais do ponto de vista estatístico através do teste F.

Como exemplo suponha-se um estudo de adsorção em três repetições, efetuados em solo de uma testemunha e o mesmo solo sob tratamento A (Tabela 3).

Tabela 3- Exemplo de duas curvas diferentes utilizadas para a comparação por teste F

Testemunha		Tratamento A	
Ce (x)	Q (y)	Ce (x)	Q (y)
0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	1.00	0.04	0.60
0.00	1.00	0.04	0.60
0.00	1.00	0.04	0.60
0.02	4.77	0.09	4.10
0.01	4.88	0.11	3.90
0.02	4.82	0.1	4.00
0.07	9.35	0.14	8.60
0.06	9.41	0.13	8.70
0.06	9.40	0.13	8.70
0.17	13.30	0.23	12.70
0.15	13.54	0.2	13.00
0.17	13.30	0.22	12.80
0.41	25.86	0.39	26.10
0.41	25.86	0.41	25.90
0.44	25.64	0.42	25.80
0.68	33.25	0.55	34.50
0.68	33.24	0.51	34.90
0.63	33.71	0.53	34.70
2.17	78.35	1.53	84.70
2.16	78.40	1.52	84.80
2.33	76.68	1.62	83.80
5.32	126.80	3.62	143.80
4.91	130.95	3.38	146.20
5.21	127.94	3.32	146.80

Inicialmente, ajusta-se o modelo selecionado a cada um dos conjuntos de dados experimentais, por exemplo, dados da testemunha e do tratamento A. Em seguida reúnem-se os dois conjuntos de dados em um único conjunto *testemunha + tratamento A* e ajusta-se o mesmo modelo ao conjunto de dados reunidos. Sendo escolhido como modelo a isoterma de Freundlich (Tabela 4) seriam obtidos:

Tabela 4 – Parâmetros obtidos pela isoterma de Freundlich

Coeficientes	Testemunha	Tratamento A	Todos os dados
K	45,71140	55,0714	51,4720
b	0,63330	0,7993	0,6499
r	0,99860	0,9964	0,9708

Em seqüência, efetua-se a análise de variância para cada ajuste:

Causas de variação	g,l	SQ	QM	F
Testemunha				
Modelo Freundlich	1	45002,86	45002,86	8619,42
Resíduo	25	130,53	5,22	
Total	26	45133,39	1735,90	
Tratamento A				
Modelo Freundlich	1	57530,22	57530,22	3490,84
Resíduo	25	412,01	16,48	
Total	26	57942,23	2228,55	
Conjunto dos dados				
Modelo Freundlich	1	97243,64	97243,64	871,00
Resíduo ,	53	5917,23	111,65	
Total	54	103160,87	1910,39	

Os valores das somas de quadrados e os graus de liberdade do resíduo serão totalizados, os quais serão designados como SQ separados e GL separados. Para o conjunto testemunha+tratamento A designa-se a soma de quadrados do resíduo como SQ combinado e os graus de liberdade como GL combinado. Para o exemplo em questão tem-se:

Soma de quadrados separados:	$130,53 + 412,01 = 542,54$
Graus de liberdade separados:	$25 + 25 = 50$
Soma de quadrados combinados:	5917,23
Graus de liberdade combinados::	53

Calcula-se então o valor de F:

$$F = \frac{\frac{(\text{SQ combinado} - \text{SQ separado})}{(\text{g.l.combinado} - \text{g.l.separado})}}{\frac{(\text{SQ separado})}{(\text{g.l. separado})}} = \frac{\frac{(5917,23 - 542,54)}{(53 - 50)}}{\frac{542,54}{50}} = 165,11$$

Determina-se o valor da probabilidade P correspondente. O numero de graus de liberdade do numerador será igual a GL combinado - GL separado e para o denominador GL separado.

A probabilidade P de F, para 2 e 53 graus de liberdade, é igual a $1,71 \cdot 10^{-23}$. O valor da probabilidade P testa a hipótese de nulidade de que não há diferença entre as curvas ajustadas para testemunha e tratamento A e que qualquer diferença seria devida ao acaso. Em face da probabilidade desprezível obtida para o exemplo em discussão, a hipótese tem que ser rejeitada. As curvas são diferentes e a houve efeito do tratamento na adsorção. Como não se elegeu nenhum parâmetro do modelo para comparação não se determina qual deles causou a diferença.

APÊNDICE B

Tabela A1– Cádmiu adicionado, concentração de equilíbrio (CE) e quantidade adsorvida em um Latossolo Vermelho distrófico tratado com doses de lodo da ETE de Barueri.

Tratamentos	Cd adicionado mg L ⁻¹	Repetição 1		Repetição 2		Repetição 3	
		C E mg L ⁻¹	Cd adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Cd adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Cd adsorvido mg kg ⁻¹
Testemunha	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,1	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
	0,5	0,01	4,88	0,02	4,82	0,02	4,77
	1	0,06	9,41	0,07	9,35	0,06	9,40
	1,5	0,15	13,54	0,17	13,30	0,17	13,30
	3	0,41	25,86	0,41	25,86	0,44	25,64
	4	0,68	33,24	0,63	33,71	0,68	33,25
	10	2,16	78,40	2,17	78,35	2,33	76,68
	18	4,91	130,95	5,21	127,94	5,32	126,80
LB 1N	0	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
	0,1	0,02	0,78	0,02	0,78	0,02	0,76
	0,5	0,05	4,50	0,05	4,50	0,06	4,40
	1	0,09	9,10	0,08	9,22	0,09	9,10
	1,5	0,19	13,11	0,20	13,00	0,18	13,20
	3	0,43	25,70	0,41	25,90	0,45	25,50
	4	0,64	33,62	0,63	33,69	0,64	33,62
	10	1,99	80,10	2,07	79,30	1,07	89,31
	18	3,04	149,65	3,64	143,61	3,67	143,26
LB 2N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,1	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
	0,5	0,06	4,40	0,06	4,39	0,06	4,45
	1	0,11	8,92	0,11	8,87	0,09	9,07
	1,5	0,21	12,92	0,21	12,86	0,21	12,90
	3	0,44	25,63	0,45	25,50	0,48	25,20
	4	0,60	34,00	0,70	33,00	0,66	33,40
	10	1,93	80,70	2,08	79,20	2,44	75,60
	18	4,94	130,60	5,37	126,30	4,64	133,60
LB 4N	0	0	0,00	0	0,00	0	0,00
	0,1	0,04	0,60	0,04	0,60	0,04	0,60
	0,5	0,11	3,90	0,1	4,00	0,09	4,10
	1	0,13	8,70	0,14	8,60	0,13	8,70
	1,5	0,2	13,00	0,22	12,80	0,23	12,70
	3	0,41	25,90	0,39	26,10	0,42	25,80
	4	0,51	34,90	0,53	34,70	0,55	34,50
	10	1,52	84,80	1,53	84,70	1,62	83,80
	18	3,38	146,20	3,32	146,80	3,62	143,80
LB 8N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,1	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
	0,5	0,06	4,45	0,06	4,40	0,06	4,40
	1	0,09	9,07	0,11	8,87	0,11	8,93
	1,5	0,21	12,90	0,21	12,86	0,21	12,92
	3	0,44	25,63	0,45	25,50	0,48	25,20
	4	0,66	33,40	0,70	33,00	0,60	34,00
	10	1,93	80,70	2,08	79,20	2,44	75,60
	18	4,64	133,60	5,37	126,30	4,94	130,60

Tabela A2– Cádmiu adicionado, concentraço de equilbrio (CE) e quantidade adsorvida em um Latossolo Vermelho distrfico tratado com doses de lodo da ETE de Franca.

Tratamentos	Cd adicionado mg L ⁻¹	Repeti��o 1		Repeti��o 2		Repeti��o 3	
		C E mg L ⁻¹	Cd adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Cd adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Cd adsorvido mg kg ⁻¹
Testemunha	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,1	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
	0,5	0,01	4,88	0,02	4,82	0,02	4,77
	1	0,06	9,41	0,07	9,35	0,06	9,40
	1,5	0,15	13,54	0,17	13,30	0,17	13,30
	3	0,41	25,86	0,41	25,86	0,44	25,64
	4	0,68	33,24	0,63	33,71	0,68	33,25
	10	2,16	78,40	2,17	78,35	2,33	76,68
	18	4,91	130,95	5,21	127,94	5,32	126,80
LF 1N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,1	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
	0,5	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00
	1	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00
	1,5	0,02	14,80	0,03	14,70	0,02	14,77
	3	0,20	27,97	0,19	28,13	0,21	27,93
	4	0,38	36,18	0,32	36,80	0,35	36,50
	10	1,58	84,20	1,59	84,10	1,44	85,60
	18	4,34	136,60	4,05	139,50	4,24	137,60
LF 2N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,1	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
	0,5	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00
	1	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00
	1,5	0,00	15,00	0,00	15,00	0,00	15,00
	3	0,12	28,81	0,15	28,50	0,12	28,80
	4	0,21	37,86	0,22	37,76	0,24	37,62
	10	1,22	87,83	1,11	88,90	1,11	88,90
	18	3,45	145,50	2,68	153,20	3,60	144,00
LF 4N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,1	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
	0,5	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00
	1	0,00	9,98	0,01	9,94	0,11	8,86
	1,5	0,11	13,86	0,09	14,12	0,07	14,34
	3	0,31	26,93	0,30	27,05	0,26	27,36
	4	0,44	35,58	0,43	35,67	0,43	35,67
	10	1,67	83,29	1,69	83,06	1,64	83,64
	18	3,78	142,20	3,97	140,34	4,15	138,52
LF 8N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,1	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
	0,5	0,01	4,91	0,12	3,83	0,01	4,95
	1	0,04	9,60	0,05	9,54	0,05	9,53
	1,5	0,16	13,39	0,17	13,33	0,18	13,19
	3	0,45	25,55	0,44	25,63	0,44	25,60
	4	0,58	34,21	0,71	32,89	0,71	32,89
	10	2,16	78,45	2,19	78,08	2,26	77,40
	18	4,91	130,90	4,77	132,27	5,53	124,67

Tabela A3– Cobre adicionado, concentração de equilíbrio (CE) e quantidade adsorvida em um Latossolo Vermelho distrófico tratado com doses de lodo da ETE de Barueri.

Tratamentos	Cu adicionado mg L ⁻¹	Repetição 1		Repetição 2		Repetição 3	
		C E mg L ⁻¹	Cu adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Cu adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Cu adsorvido mg kg ⁻¹
Testemunha	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	0,07	49,30	0,05	49,50	0,05	49,50
	10	0,04	99,60	0,03	99,70	0,03	99,70
	25	0,03	249,70	0,01	249,90	0,01	249,90
	50	0,13	498,70	0,15	498,50	0,15	498,50
	70	1,88	681,20	2,83	671,70	2,83	671,70
	100	11,42	885,80	8,11	918,90	11,725	882,75
	140	28,73	1112,70	29,29	1107,10	48,514	914,86
	280	119,69	1603,10	143,69	1363,10	165,94	1140,62
LB 1N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00
	10	0,01	99,90	0,00	100,00	0,01	99,90
	25	0,17	248,30	0,49	245,10	0,27	247,30
	50	1,28	487,20	1,94	480,60	1,82	481,80
	70	5,46	645,40	6,91	630,90	7,07	629,30
	100	46,19	538,10	19,51	804,90	18,60	814,00
	140	45,48	945,20	44,95	950,50	42,90	971,00
	280	150,64	1293,60	156,12	1238,80	161,41	1185,90
LB 2N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	0,01	49,86	0,02	49,83	0,00	49,97
	10	0,03	99,73	0,02	99,85	0,01	99,91
	25	0,18	248,25	0,21	247,93	0,18	248,20
	50	1,38	486,25	1,17	488,30	1,50	485,01
	70	3,30	667,01	4,16	658,37	3,86	661,39
	100	5,52	944,76	13,54	864,59	13,54	864,59
	140	35,33	1046,68	35,58	1044,25	35,07	1049,27
	280	137,75	1422,55	146,51	1334,94	144,53	1354,73
LB 4N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	0,00	50,00	0,04	49,63	0,00	50,00
	10	0,01	99,87	0,00	100,00	0,00	100,00
	25	0,11	248,86	0,16	248,45	0,16	248,45
	50	1,42	485,76	1,18	488,20	1,18	488,20
	70	3,90	660,96	3,59	664,07	3,59	664,07
	100	13,18	868,21	8,33	916,72	8,33	916,72
	140	33,63	1063,66	35,96	1040,43	35,96	1040,43
	280	135,18	1448,22	136,17	1438,33	136,17	1438,33
LB 8N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00
	10	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
	25	0,14	248,64	0,03	249,66	0,05	249,51
	50	0,99	490,15	1,33	486,67	1,35	486,51
	70	3,89	661,13	4,37	656,26	3,95	660,53
	100	11,13	888,67	12,82	871,82	12,82	871,82
	140	36,58	1034,17	33,18	1068,18	32,20	1078,05
	280	134,59	1454,10	130,48	1495,20	125,83	1541,70

Tabela A4 – Cobre adicionado, concentração de equilíbrio (CE) e quantidade adsorvida em um Latossolo Vermelho distrófico tratado com doses de lodo da ETE de Franca.

Tratamentos	Cu adicionado mg L ⁻¹	Repetição 1		Repetição 2		Repetição 3	
		C E mg L ⁻¹	Cu adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Cu adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Cu adsorvido mg kg ⁻¹
Testemunha	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	0,07	49,30	0,05	49,50	0,05	49,50
	10	0,04	99,60	0,03	99,70	0,03	99,70
	25	0,03	249,70	0,01	249,90	0,01	249,90
	50	0,13	498,70	0,15	498,50	0,15	498,50
	70	1,88	681,20	2,83	671,70	2,83	671,70
	100	11,42	885,80	8,11	918,90	11,725	882,75
	140	28,73	1112,70	29,29	1107,10	48,514	914,86
	280	119,69	1603,10	143,69	1363,10	165,94	1140,62
LF 1N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00
	10	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
	25	0,00	250,00	0,00	250,00	0,00	250,00
	50	1,17	488,30	1,45	485,48	1,26	487,37
	70	4,14	658,57	5,30	647,04	4,54	654,58
	100	11,66	883,39	12,43	875,75	12,43	875,75
	140	41,18	988,20	40,27	997,26	37,91	1020,88
	280	166,24	1137,60	150,51	1294,90	148,07	1319,30
LF 2N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00
	10	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
	25	0,00	250,00	0,00	250,00	0,00	250,00
	50	0,06	499,42	0,30	497,05	0,38	496,22
	70	1,64	683,56	1,75	682,55	1,74	682,64
	100	7,01	929,92	7,42	925,76	7,42	925,76
	140	26,89	1131,15	21,29	1187,06	21,48	1185,16
	280	137,57	1424,30	126,76	1532,40	119,20	1608,00
LF 4N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00
	10	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
	25	0,00	250,00	0,00	250,00	0,00	250,00
	50	0,92	490,80	1,00	489,98	0,91	490,91
	70	3,44	665,56	3,56	664,41	2,39	676,11
	100	9,42	905,78	10,35	896,50	10,35	896,50
	140	27,05	1129,49	31,97	1080,30	31,01	1089,87
	280	133,41	1465,95	123,22	1567,84	122,32	1576,85
LF 8N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00
	10	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
	25	0,00	250,00	0,37	246,35	0,28	247,20
	50	3,06	469,44	3,11	468,94	2,63	473,73
	70	6,20	638,04	5,64	643,62	8,02	619,78
	100	16,65	833,52	17,03	829,72	17,03	829,72
	140	42,42	975,81	37,90	1021,05	42,90	970,99
	280	150,36	1296,39	145,00	1350,03	149,45	1305,52

Tabela A5– Níquel adicionado, concentração de equilíbrio (CE) e quantidade adsorvida em um Latossolo Vermelho distrófico tratado com doses de lodo da ETE de Barueri.

Tratamentos	Ni adicionado mg L ⁻¹	Repetição 1		Repetição 2		Repetição 3	
		C E mg L ⁻¹	Ni adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Ni adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Ni adsorvido mg kg ⁻¹
Testemunha	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,12	8,80	0,09	9,14	0,05	9,46
	3	0,45	25,50	0,49	25,09	0,63	23,74
	5	1,00	40,01	1,24	37,60	1,00	40,00
	10	2,32	76,77	2,54	74,64	2,59	74,09
	20	8,98	110,19	7,28	127,20	8,47	115,35
	30	11,05	189,50	14,96	150,40	12,87	171,30
	40	21,98	180,20	21,42	185,80	21,08	189,20
	60	31,78	282,20	28,02	319,80	30,41	295,90
LB 1N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,15	8,50	0,11	8,90	0,12	8,80
	3	0,63	23,70	0,32	26,80	0,51	24,90
	5	1,27	37,30	1,18	38,20	1,16	38,40
	10	3,11	68,90	2,99	70,10	3,07	69,30
	20	7,83	121,70	7,84	121,60	7,18	128,20
	30	12,92	170,80	13,53	164,70	13,63	163,70
	40	19,19	208,10	19,51	204,90	19,68	203,20
	60	32,59	274,10	31,75	282,50	32,12	278,80
LB 2N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,11	8,90	0,12	8,80	0,11	8,90
	3	0,54	24,60	0,46	25,40	0,49	25,10
	5	1,04	39,60	1,01	39,90	1,08	39,20
	10	2,58	74,20	2,46	75,40	2,63	73,70
	20	7,05	129,50	6,83	131,70	7,08	129,20
	30	11,65	183,50	12,47	175,30	11,99	180,10
	40	18,05	219,50	18,53	214,70	16,86	231,40
	60	30,34	296,60	31,50	285,00	30,04	299,60
LB 4N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,20	8,01	0,22	7,79	0,20	7,98
	3	0,54	24,58	0,56	24,45	0,52	24,83
	5	0,94	40,64	0,97	40,28	0,93	40,69
	10	2,16	78,41	2,15	78,52	2,15	78,52
	20	5,27	147,29	5,36	146,43	5,54	144,61
	30	9,16	208,38	9,20	208,05	9,28	207,23
	40	14,20	258,00	13,56	264,40	13,87	261,30
	60	25,04	349,60	24,27	357,30	24,66	353,40
LB 8N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,23	7,70	0,25	7,50	0,27	7,30
	3	0,70	23,00	0,69	23,10	0,71	22,90
	5	1,32	36,80	1,34	36,60	1,39	36,10
	10	3,14	68,60	3,24	67,60	3,01	69,90
	20	7,62	123,80	7,55	124,50	7,26	127,40
	30	12,80	172,00	12,14	178,60	12,47	175,30
	40	18,04	219,60	17,51	224,90	17,95	220,50
	60	29,43	305,70	29,44	305,60	29,98	300,20

Tabela A6 – Níquel adicionado, concentração de equilíbrio (CE) e quantidade adsorvida em um Latossolo Vermelho distrófico tratado com doses de lodo da ETE de Franca.

Tratamentos	Ni adicionado mg L ⁻¹	Repetição 1		Repetição 2		Repetição 3	
		C E mg L ⁻¹	Ni adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Ni adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Ni adsorvido mg kg ⁻¹
Testemunha	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,12	8,80	0,09	9,14	0,05	9,46
	3	0,45	25,50	0,49	25,09	0,63	23,74
	5	1,00	40,01	1,24	37,60	1,00	40,00
	10	2,32	76,77	2,54	74,64	2,59	74,09
	20	8,98	110,19	7,28	127,20	8,47	115,35
	30	11,05	189,50	14,96	150,40	12,87	171,30
	40	21,98	180,20	21,42	185,80	21,08	189,20
	60	31,78	282,20	28,02	319,80	30,41	295,90
LF 1N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,07	9,30	0,08	9,20	0,09	9,10
	3	0,40	26,00	0,33	26,70	0,39	26,10
	5	0,83	41,70	0,72	42,80	0,83	41,70
	10	2,32	76,80	2,28	77,20	2,23	77,70
	20	5,92	140,80	6,37	136,30	6,09	139,10
	30	10,47	195,30	9,69	203,10	10,22	197,80
	40	14,66	253,40	16,05	239,50	15,13	248,70
	60	25,18	348,20	26,62	333,80	26,50	335,00
LF 2N	0	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
	1	0,08	9,20	0,07	9,30	0,10	9,00
	3	0,31	26,90	0,28	27,20	0,31	26,90
	5	0,68	43,20	0,60	44,00	0,63	43,70
	10	1,73	82,70	1,72	82,80	1,65	83,50
	20	4,81	151,90	4,81	151,90	4,66	153,40
	30	8,12	218,80	9,40	206,00	8,90	211,00
	40	12,98	270,20	13,14	268,60	13,62	263,80
	60	24,15	358,50	23,64	363,60	24,86	351,40
LF 4N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,15	8,50	0,16	8,40	0,14	8,60
	3	0,46	25,40	0,55	24,50	0,48	25,20
	5	0,97	40,30	1,04	39,60	0,91	40,90
	10	2,42	75,80	2,64	73,60	2,51	74,90
	20	6,75	132,50	6,03	139,70	6,47	135,30
	30	10,87	191,30	11,30	187,00	10,95	190,50
	40	16,62	233,80	17,24	227,60	16,08	239,20
	60	27,13	328,70	26,52	334,80	26,91	330,90
LF 8N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,09	9,10	0,15	8,50	0,07	9,30
	3	0,59	24,10	0,61	23,90	0,58	24,20
	5	1,19	38,10	1,27	37,30	1,24	37,60
	10	3,34	66,60	3,14	68,60	3,05	69,50
	20	7,50	125,00	7,35	126,50	7,73	122,70
	30	13,01	169,90	12,95	170,50	12,93	170,70
	40	18,36	216,40	18,97	210,30	18,73	212,70
	60	29,85	301,50	30,49	295,10	28,68	313,20

Tabela A7– Zinco adicionado, concentração de equilíbrio (CE) e quantidade adsorvida em um Latossolo Vermelho distrófico tratado com doses de lodo da ETE de Barueri.

Tratamentos	Zn adicionado mg L ⁻¹	Repetição 1		Repetição 2		Repetição 3	
		C E mg L ⁻¹	Zn adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Zn adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Zn adsorvido mg kg ⁻¹
Testemunha	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	6	1,00	50,00	1,03	49,70	1,04	49,60
	10	2,01	79,90	1,95	80,50	2,44	75,60
	30	13,08	169,20	14,03	159,70	15,08	149,20
	50	20,61	293,90	18,07	319,30	24,4	256,00
	100	52,82	471,80	54,09	459,10	60,34	396,60
	150	91,03	589,70	96,00	540,00	100,6	494,00
	300	219,18	808,20	219,55	804,50	164,5	1355,00
	500	361,92	1380,80	351,84	1481,60	361,2	1388,00
LB 1N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	6	0,97	50,34	1,21	47,93	1,14	48,55
	10	2,16	78,36	1,98	80,16	2,39	76,09
	30	12,02	179,80	12,75	172,54	12,73	172,66
	50	20,23	297,74	20,92	290,82	20,94	290,63
	100	50,22	497,81	52,15	478,54	52,26	477,42
	150	81,06	689,44	89,52	604,85	89,52	604,85
	300	201,50	985,02	206,70	933,00	202,09	979,06
	500	338,37	1616,29	333,46	1665,37	335,87	1641,34
LB 2N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	6	0,99	50,08	1,17	48,30	1,39	46,09
	10	1,92	80,75	1,78	82,17	2,04	79,61
	30	11,48	185,19	11,36	186,36	11,56	184,41
	50	19,30	307,04	18,79	312,12	18,54	314,60
	100	48,37	516,29	47,20	527,97	48,51	514,86
	150	79,92	700,83	85,43	645,73	85,43	645,73
	300	196,04	1039,61	194,24	1057,56	198,84	1011,61
	500	328,75	1712,49	330,58	1694,17	329,75	1702,46
LB 4N	0	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00
	6	1,8	42,23	1,8	42,07	1,7	43,29
	10	2,6	73,88	2,6	73,67	2,8	72,27
	30	11,2	187,70	10,9	190,60	10,8	192,30
	50	17,3	327,00	18,0	319,70	17,0	330,30
	100	43,4	566,10	43,8	562,20	44,6	554,50
	150	78,0	720,30	75,3	746,70	75,6	743,60
	300	186,3	1137,00	190,8	1092,00	186,6	1134,00
	500	245,2	2548,00	238,7	2613,00	242,1	2579,00
LB 8N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	6	1,60	44,00	1,50	45,00	1,54	44,60
	10	2,47	75,28	2,86	71,44	2,52	74,81
	30	12,99	170,09	13,20	167,96	13,30	166,97
	50	19,61	303,86	20,11	298,85	19,48	305,21
	100	51,99	480,14	51,62	483,81	52,22	477,77
	150	86,94	630,59	90,46	595,38	90,46	595,38
	300	204,76	952,42	204,25	957,49	199,93	1000,75
	500	345,03	1549,74	342,96	1570,36	337,29	1627,14

Tabela A8 – Zinco adicionado, concentração de equilíbrio (CE) e quantidade adsorvida em um Latossolo Vermelho distrófico tratado com doses de lodo da ETE de Franca.

Tratamentos	Zn adicionado mg L ⁻¹	Repetição 1		Repetição 2		Repetição 3	
		C E mg L ⁻¹	Zn adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Zn adsorvido mg kg ⁻¹	C E mg L ⁻¹	Zn adsorvido mg kg ⁻¹
Testemunha	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	6	1,00	50,00	1,03	49,70	1,04	49,60
	10	2,01	79,90	1,95	80,50	2,44	75,60
	30	13,08	169,20	14,03	159,70	15,08	149,20
	50	20,61	293,90	18,07	319,30	24,4	256,00
	100	52,82	471,80	54,09	459,10	60,34	396,60
	150	91,03	589,70	96,00	540,00	100,6	494,00
	300	219,18	808,20	219,55	804,50	164,5	1355,00
	500	361,92	1380,80	351,84	1481,60	361,2	1388,00
LF 1N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	6	0,21	57,92	0,08	59,22	0,36	56,45
	10	0,89	91,13	0,85	91,49	0,85	91,54
	30	9,34	206,55	10,08	199,22	9,58	204,24
	50	18,10	319,00	17,16	328,39	16,69	333,14
	100	45,30	547,05	46,66	533,35	46,04	539,56
	150	84,22	657,79	80,31	696,93	80,31	696,93
	300	199,44	1005,57	195,52	1044,85	199,38	1006,22
	500	328,94	1710,64	335,28	1647,21	330,35	1696,52
LF 2N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	6	0,27	57,29	0,21	57,86	0,35	56,49
	10	0,54	94,60	0,34	96,62	0,63	93,71
	30	7,26	227,40	7,70	222,98	7,44	225,55
	50	14,20	357,95	14,40	355,96	14,47	355,34
	100	41,01	589,87	41,10	588,99	40,51	594,93
	150	74,20	757,97	77,25	727,52	77,25	727,52
	300	195,95	1040,54	189,36	1106,41	196,27	1037,30
	500	323,36	1766,42	325,45	1745,46	319,50	1804,98
LF 4N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	6	1,18	48,21	0,83	51,68	1,01	49,89
	10	1,97	80,28	1,84	81,60	1,66	83,41
	30	11,07	189,30	11,52	184,76	10,38	196,16
	50	18,95	310,46	19,48	305,21	17,75	322,54
	100	46,94	530,62	49,46	505,43	49,08	509,24
	150	81,63	683,73	86,14	638,64	86,14	638,64
	300	198,78	1012,17	204,51	954,88	202,82	971,83
	500	340,04	1599,61	334,55	1654,46	336,68	1633,24
LF 8N	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	6	1,02	49,75	0,99	50,08	0,77	52,29
	10	2,15	78,53	1,94	80,56	1,95	80,54
	30	13,52	164,79	13,61	163,94	13,02	169,81
	50	22,05	279,46	21,20	288,03	21,01	289,88
	100	51,16	488,39	53,39	466,11	54,21	457,90
	150	89,94	600,60	91,41	585,88	91,41	585,88
	300	209,58	904,23	208,33	916,73	210,54	894,59
	500	344,62	1553,80	353,12	1468,83	352,42	1475,79

*“Hoje me sinto mais forte mais feliz quem sabe,
só levo a certeza de que muito pouco eu sei, eu nada sei...”*

Renato Teixeira e Almir Sater