**METAIS PESADOS E FORMAS NITROGENADAS EM SOLOS
TRATADOS COM LODO DE ESGOTO**

FERNANDO CARVALHO OLIVEIRA

Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof^a Dra. MARIA EMILIA MATTIAZZO-PREZOTTO

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de Mestre
em Agronomia. Área de Concentração: Solos e
Nutrição de Plantas.

P I R A C I C A B A

Estado de São Paulo - Brasil

Novembro - 1995

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - Campus "Luiz de Queiroz"/USP

Oliveira, Fernando Carvalho

Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto. Piracicaba, 1995.

90p. ilus.

Diss.(Mestre) - ESALQ

Bibliografia.

1. Lodo de esgoto em solo 2. Metal pesado em solo 3. Nitrogênio em solo 4. Solo - Química I. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba

CDD 631.41

**METAIS PESADOS E FORMAS NITROGENADAS EM SOLOS
TRATADOS COM LODO DE ESGOTO**

FERNANDO CARVALHO OLIVEIRA

Aprovada em 18.12.95

Comissão julgadora:

Prof^a Dra. Maria Emilia Mattiazzo-Prezotto

ESALQ/USP

Prof. Dr. Arnaldo Antonio Rodella

ESALQ/USP

Prof. Dr. Marcos Omir Marques

FCAV/UNESP

Prof^a Dra. MARIA EMILIA MATTIAZZO-PREZOTTO

Orientador

Aos meus pais

EURÍPEDES e ONEIDA,

pelo carinho, apoio e compreensão em todos os momentos de minha vida.

Aos meus irmãos

FABIANA e FÁBIO,

pela nossa amizade e companheirismo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dra. Maria Emilia Mattiazzi-Prezotto, pela orientação, pelos ensinamentos e grande amizade.

Ao Prof. Dr. Nadir Almeida da Glória, pelas valiosas sugestões.

À Lenita Maria de Camargo Pacheco, pela amizade e apoio na condução dos trabalhos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

A todos os professores e funcionários do Setor de Química Analítica e Físico-Química Aplicadas do Departamento de Química da ESALQ/USP, pelo apoio e amizade.

À Bibliotecária Katia Maria P. Andrade Ferraz, pelas correções da bibliografia.

À Clotilde Maria Batochio Cunha, pela amizade e serviços de digitação.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

página

RESUMO.....	vii
SUMMARY.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1 Solos.....	17
3.1.1 Pré-tratamento das amostras dos solos.....	17
3.2 Lodo de esgoto.....	19
3.3 Instalação do experimento.....	20
3.3.1 Montagem dos tubos de percolação.....	20
3.3.2 Montagem dos tratamentos adicionais (testemunhas com pH corrigido).....	24
3.4 Variáveis avaliadas.....	25
3.4.1 Degradação da carga orgânica adicionada e valor pH dos solos.....	25
3.4.2 Lixiviação de metais pesados e formas nitrogenadas.....	25
3.4.3 Condutividade elétrica dos lixiviados.....	26
3.4.4 Fitodisponibilidade e extratores para sua avaliação.....	26
3.5 Tratamento estatístico dos resultados obtidos.....	27

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 Degradação, nos solos, da carga orgânica do lodo de esgoto adicionado.....	28
4.2 Variações no valor pH dos solos causada pela adição de doses crescentes de lodo de esgoto.....	30
4.3 Lixiviação de formas nitrogenadas ($\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$).....	34
4.4 Produção de matéria seca, fitodisponibilidade de metais pesados e extratores químicos para sua avaliação.....	44
4.4.1 Produção de matéria seca.....	47
4.4.2 Cádmio.....	47
4.4.2.1. Cádmio nas plantas.....	47
4.4.2.2. Avaliação da quantidade de cádmio presente nos solos por extratores químicos.....	49
4.4.2.3. Correlações entre cádmio na planta e no solo.....	52
4.4.3. Cobre.....	54
4.4.3.1 Cobre nas plantas.....	54
4.4.3.2 Avaliação da quantidade de cobre presente nos solos por extratores químicos.....	56
4.4.3.3 Correlações entre cobre na planta e no solo.....	59
4.4.4 Crômio.....	60
4.4.4.1 Crômio nas plantas.....	60
4.4.4.2 Avaliação da quantidade de crômio presente nos solos por extratores químicos.....	61
4.4.4.3 Correlações entre crômio na planta e no solo.....	64
4.4.5. Manganês.....	65
4.4.5.1 Manganês nas plantas.....	65

4.4.5.2. Avaliação da quantidade de manganês presente nos solos por extratores químicos.....	66
4.4.5.3. Correlações entre manganês na planta e no solo....	69
4.4.6 Níquel.....	69
4.4.6.1. Níquel nas plantas.....	69
4.4.6.2 Avaliação da quantidade de níquel presente nos solos por extratores químicos.....	70
4.4.6.3 Correlações entre níquel na planta e no solo.....	73
4.4.7. Zinco.....	75
4.4.7.1. Zinco nas plantas.....	75
4.4.7.2 Avaliação da quantidade de zinco presente nos solos por extratores químicos.....	76
4.4.7.3 Correlações entre zinco na planta e no solo.....	79
 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	 80
 6. CONCLUSÕES.....	 83
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 84

METAIS PESADOS E FORMAS NITROGENADAS EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO

Autor: Fernando Carvalho Oliveira

Orientador: Prof^a Dra. Maria Emilia Mattiazzi-Prezotto

RESUMO

Em condições de casa-de-vegetação, foi realizado um estudo com o objetivo de avaliar o comportamento de metais pesados e de formas nitrogenadas ($\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$) em dois solos tratados com lodo de esgoto. Para tanto, utilizou-se de uma Areia Quartzosa (Typic Quartzipsament/AQ) e um Latossol Roxo (Typic Haplorthox/LR) ajustados a dois níveis de pH, 3,9 e 4,9, posteriormente tratados com doses de lodo de esgoto equivalentes a 0, 50, 100 e 150 Mg ha^{-1} .

O comportamento dos metais pesados e das formas nitrogenadas foram avaliados através das seguintes variáveis: valor pH e teor de matéria orgânica dos solos; lixiviação de formas nitrogenadas e de metais pesados; fitodisponibilidade de metais pesados analisada através de correlações estabelecidas entre quantidades acumuladas por plantas de milho (*Zea mays*) e teores removidos dos solos pelos extratores CaCl_2 0,05 mol L^{-1} , DTPA 0,05 mol L^{-1} e HCl 0,1 mol L^{-1} .

Com base nos resultados obtidos, foram possíveis as seguintes conclusões:

- A maior parte da carga orgânica adicionada via lodo de esgoto apresentou-se degradada aos 63 dias da incubação nos dois diferentes tipos de solos. Essa degradação contribuiu para a elevação do valor pH dos solos, proporcionalmente a dose aplicada;
- A degradação da carga orgânica promoveu o aumento de formas nitrogenadas potencialmente lixiviáveis. Na Areia Quartzosa esse fato foi mais evidente, indicando que nesse tipo de solo devem haver preocupações a respeito;
- A adição de lodo de esgoto aos solos promoveu o aumento da concentração dos metais Cd, Cu, Cr, Ni e Zn nos mesmos, entretanto, evidências do aumento da fitodisponibilidade desses metais só foram observadas quando a dose aplicada foi equivalente a 150 Mg ha^{-1} ;
- O uso de extratores químicos para a previsão da fitodisponibilidade deve ser função do metal em estudo e do tipo de solo onde ele está presente, não existindo um único extrator que se correlacione adequadamente para todos os metais, tendo em vista as variáveis existentes.

HEAVY METALS AND FORMS OF NITROGEN IN SEWAGE SLUDGE-AMENDED SOILS

Author: Fernando Carvalho Oliveira

Adviser: Prof^a Dra. Maria Emilia Mattiazzo-Prezotto

SUMMARY

In this paper are presented datas about sewage sludge addition to soils placed in leaching tubes. The soils had their pH value adjusted to 3,9 and 4,9 previously to the sludge addition in levels of 0; 50; 100 and 150 Mg ha⁻¹. After an incubation time of 63 days the plots were seeded with corn to evaluate metals bio-availability. After a growing period of 55 days, the plants were harvested and analysed for Cd, Cu, Cr, Mn, Ni and Zn content by ICP method. During the incubation time (totallizing 118 days) there was made soil sampling and the soil columns were leached with water to collect soil percolates. The amounts of metals in soil samples were analysed using as soil extractants: 0,05 mol L⁻¹ CaCl₂; 0,1 mol L⁻¹ HCl and 0,05 mol L⁻¹ DTPA. The collected leachates was analysed for nitrogen forms (N-NO₃⁺N-NH₄⁺) and heavy metals content.

The results allowed the conclusions:

The organic matter added to soils by sewage sludge addition was almost totally decomposed after a 63 days incubation period. During this period an increase on soil pH value was observed. This increase was proporcionally to the amount of sludge added, and was caused mainly by the organic matter degradation.

The degradation of the organic matter from sewage sludge caused an increase on the content of nitrogen forms in leachates. This fact was more evident in the sandy soil and for this reason there must be some concern on sewage sludge addition to this type of soil.

The addition of sewage sludge increased the amounts of Cd, Cu, Cr, Ni and Zn present in soils, but there was no evidence of increasing metal levels on plants unless the applied level was 150 Mg ha^{-1} .

The use of chemical methods for assessing available metals to corn depends on the metal and soil type, and for this reason there was not a single one for assessing bioavailable metals present in soils.

1. INTRODUÇÃO

O constante aumento na geração de resíduos, proporcional ao crescimento e desenvolvimento das populações urbanas, vem se transformando num dos maiores problemas ambientais da atualidade. Em oposição às comodidades da sociedade moderna, os problemas causados por esses resíduos constituem uma séria ameaça à qualidade de vida. Diante disso, a ciência busca soluções para tais problemas com o objetivo de contribuir para um desenvolvimento sustentado.

Os esgotos ou águas servidas são os resíduos que mais se destacam neste contexto pois, são produzidos em grandes volumes e possuem elevado poder poluente. Para se ter uma idéia, somente na Grande São Paulo - SP, estima-se uma geração diária de esgotos em torno de $4,2 \times 10^6 \text{ m}^3$.⁽¹⁾

Atualmente, a maior parte dos esgotos gerados é lançada "*in-natura*" nos cursos d'água causando impacto no ecossistema, criando ambiente propício à proliferação de agentes patogênicos, além de comprometer a qualidade dos recursos hídricos de determinadas regiões, o que reverterá em problema de abastecimento de água potável.

Com base no exposto, verifica-se a importância do tratamento dos esgotos porém, deve-se lembrar que, ao final do processo, obtém-se um outro resíduo: o lodo de esgoto.

⁽¹⁾ Cálculo elaborado com base em dados fornecidos, em comunicação pessoal pela SABESP-SP.

A conscientização ambiental crescente somada à pressões sociais leva a crer numa expansão de estações de tratamento de esgotos industriais, domésticos ou mistos, para os centros urbanos interioranos, o que certamente resolverá parte do problema. Entretanto, não se pode desconsiderar o lodo de esgoto que será gerado em grande escala. Na Grande São Paulo-SP por exemplo, tendo por base a capacidade de tratamento já instalada, estima-se para o ano de 1996, uma geração de lodo de esgoto, digerido e seco, em torno de $7,8 \times 10^4 \text{ Mg}^{(1)}$.

Assim, alternativas para a destinação final desse material devem ser consideradas e dentre elas podem ser citadas: bombeamento para oceanos, aterro misto com resíduos sólidos municipais, incinerações, produção de agregado leve para a construção civil e uso agrícola.

Com relação à possibilidade de utilização do lodo de esgoto na agricultura, surge como promissora a sua aplicação em solos sob culturas não destinadas a alimentação direta. São várias as razões que justificam tal afirmação. Em primeiro lugar aparece a possibilidade de reciclagem de nutrientes contidos no lodo e a contribuição, para o solo, da matéria orgânica presente em elevada concentração neste material. Em seguida, grandes áreas destinadas a culturas não alimentícias, como a cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, nas quais o manejo para manutenção do teor de matéria orgânica é prática rotineira, o que faz prever uma grande capacidade para utilização do lodo gerado.

Entretanto, lodos de esgoto, dependendo da origem, podem apresentar limitações que restringem a sua utilização no solo. Entre estas restrições estão: patógenos, compostos orgânicos persistentes e tóxicos e, principalmente, metais pesados.

A utilização agrícola do lodo de esgoto em solos sob clima tropical, tendo em vista seus benefícios e também seus possíveis efeitos nocivos ao

ambiente, precisa do apoio de mais trabalhos de pesquisas. Assim sendo, o presente estudo tem por objetivo a avaliação dos efeitos da presença de lodo de esgoto em solos através das seguintes variáveis:

- a) valor pH e teor de matéria orgânica do solo;
- b) lixiviação de formas nitrogenadas (N-NH_4^+ e N-NO_3^-) e de metais pesados;
- c) fitodisponibilidade de metais pesados avaliada através de correlações estabelecidas entre quantidades acumuladas em plantas de milho (*Zea mays*) e teores extraídos dos solos por três diferentes extratores químicos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Lodo de esgoto é um resíduo semi sólido resultante do tratamento das águas servidas cuja composição, predominantemente orgânica, varia em função de sua origem. MCCALLA *et al.* (1986) apresentaram um resumo da composição do lodo de esgoto obtido em 174 estações de tratamento em vários Estados Americanos. Esses dados podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química parcial do lodo de esgoto proveniente de sete Estados Americanos (MCCALLA *et al.*, 1986).

	Valores Observados			CV (%)
	Mínimo	Máximo	Médio	
pH	5,3	11,7	-	-
C orgânico (g kg ⁻¹)	65,0	480,0	310,0	27
N-Total (g kg ⁻¹)	0,0	176,0	32,0	85
P-Total (g kg ⁻¹)	0,0	61,0	19,0	61
S-Total(g kg ⁻¹)	6,0	15,0	11,0	21
Zn (mg kg ⁻¹)	101	27800	2997	134
Cu (mg kg ⁻¹)	84	10400	1308	138
Ni (mg kg ⁻¹)	10	3515	440	162
Cr (mg kg ⁻¹)	17	99000	3280	309
Mn (mg kg ⁻¹)	18	7100	390	209
Cd (mg kg ⁻¹)	4	846	101	157
Pb (mg kg ⁻¹)	13	19730	1656	177

BETTIOL & CARVALHO (1982), BERTON *et al.* (1989) e MELO *et al.* (1994) em trabalhos realizados com lodo de esgoto apresentaram dados da composição química de amostras obtidas na Estação de Tratamento de Esgotos de

Vila Leopoldina-SABESP, SP. Os resultados apresentados pelos diversos autores demonstraram que, quando comparados com os da Tabela 1, não existem diferenças consideráveis na composição de lodos, tendo em vista os resultados médios revelados pelas análises.

Os altos teores de matéria orgânica bem como, a presença de macro e micronutrientes em quantidades apreciáveis, faz da utilização agrícola do lodo de esgoto uma alternativa interessante considerando a importância da reciclagem de nutrientes e a manutenção do teor de matéria orgânica de solos tropicais.

Dessa forma, em condições de casa-de-vegetação, BERTON et al. (1989) avaliaram a produção de matéria seca e a absorção de nutrientes por plantas de milho em resposta à adição de 0, 40 e 80 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto a cinco solos paulistas com valores pH variando entre 4,6 e 5,9. Os resultados obtidos permitiram concluir que houveram aumentos significativos na produção de matéria seca e na absorção de N, P, Ca, Mg e Zn em função das doses de lodo aplicadas. Nas doses de até 80 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto, que apresentavam teores de Zn e Cu considerados elevados, ocorreram aumentos na absorção desses elementos, mas não a ponto de causar redução na produção de matéria seca. Resultados semelhantes foram obtidos por HERNÁNDEZ et al. (1992), os quais estudaram os efeitos da aplicação de diversos resíduos orgânicos de origem urbana sobre um cultivo de alface (*Lactuca sativa*). Neste trabalho os autores, utilizaram-se de vasos contendo 25 kg de um solo calcáreo, que apresentava valor pH 8,7 em água, tratados com os respectivos resíduos nas doses equivalentes a 60, 120 e 180 Mg ha⁻¹. Observaram que a utilização de qualquer um dos resíduos estudados ocasionou um significativo aumento na absorção de Zn pelas plantas, o que não ocorreu para os outros metais avaliados (Cu, Fe e Mn). As maiores

produções de matéria seca, em todas as doses empregadas, foram obtidas quando utilizaram-se de lodo de esgoto, fato atribuído as maiores quantidades de N e P fornecido às plantas por tal resíduo.

Assim, ROS *et al.* (1990) e OLIVEIRA (1992) afirmaram que os níveis de N e P do lodo são adequados às necessidades das plantas e acrescentaram que a complementação potássica deve ser considerada quando o potássio encontrar-se em baixa disponibilidade no solo.

Com respeito aos metais pesados presentes em lodos de esgoto, verifica-se que os que aparecem em maior concentração são o Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, e Zn. Esses metais, juntamente com o Hg, são os que tem recebido maior atenção com respeito a acumulação em solos, absorção pelas plantas e contaminação de águas subterrâneas (GALLOWAY & JACOBS, 1977; DOWDY & VOLK, 1983; CHANEY, 1988).

A fitodisponibilidade dos metais pesados e sua consequente entrada na cadeia alimentar é o principal fator de preocupação com relação à presença desses metais em lodos. Neste contexto, devem ser considerados os diferentes comportamentos das espécies vegetais, seus diferentes estágios de desenvolvimento, a temperatura média dos solos e as interações entre os vários metais presentes no mesmo (JUSTE & SOLDA, 1985).

Outro aspecto fundamental, a ser tratado, diz respeito a influência do valor pH sobre a fitodisponibilidade desses metais. Sabe-se que reações de precipitação de metais, formação de complexos orgânicos solúveis e insolúveis, adsorção de metais pesados a minerais do solo e presença de matéria orgânica

aumentam de acordo com acréscimos no valor pH dos solos (Kiekens⁽²⁾ citado por SMITH, 1994). Dessa forma, a fitodisponibilidade de metais pesados em solos é geralmente maior a baixos valores pH do que a altos valores.

Diversos trabalhos concluíram sobre o aumento na absorção de Cd, Cu, Ni e Zn por plantas cultivadas em solos ácidos tratados com lodo de esgoto (KING & HAJJAR, 1990; KUO, 1990; XUE & HARRISON, 1991; SMITH, 1994).

A bibliografia relativa à fitotoxicidade provocada pela presença de metais em lodos de esgoto é escassa. De acordo com LOGAN & CHANEY (1983) e CHANG *et al.* (1987) a toxicidade de metais pesados em plantas só foi demonstrada quando da aplicação do metal ao solo sob formas de sais solúveis ou quando da aplicação de doses elevadas de lodo de esgoto em experimentos em vasos. Ainda, de acordo com CHANG *et al.* (1987), a quantidade de metais absorvidos por plantas cultivadas em solos tratados com lodo, correspondem a menos de 1% do total adicionado. A afirmação desses autores foi elaborada com base em uma extensa revisão feita em trabalhos sobre uso agrícola de lodo de esgoto.

Entretanto, Davis & Beckett⁽³⁾ e Davis & Carlton-Smith⁽⁴⁾ citados por SMITH (1994), estimaram para plantas de centeio cultivadas em solos tratados com lodo de esgoto, níveis críticos para metais pesados, acima dos quais

⁽²⁾ KIEKENS, L. Behaviour of heavy metals in soil. In: BERGLUND, S.; DAVIS, R.D.; L'HERMITÉ, P.; REIDÉL, D. ed. *Utilization of sewage sludge on land; rates of application and long-term effects of metals*. Dordrecht, 1984. p.126-34.

⁽³⁾ DAVIS, R.D. & BECKETT, P.H.T. Upper critical levels of toxic elements in plants. II. Critical levels of copper in young barley, wheat, rape, lettuce, and ryegrass, and of nickel and zinc in young barley and ryegrass. *New Phytology*, 80:23-32, 1978.

⁽⁴⁾ DAVIS, R.D. & CARTON-SMITH, C.H. An investigation into the phytotoxicity of zinc, copper and nickel using sewage sludge of controlled metal content. *Environmental Pollution*. (Ser. B), Essex, 8:163-85, 1984.

as plantas deveriam apresentar sintomas de toxicidez. Os primeiros autores propuseram para Ni 14 mg kg⁻¹, Cu 21 mg kg⁻¹ e Zn 201 mg kg⁻¹. Segundo Davis & Carlton-Smith (1984) os níveis críticos foram para o Ni 90 mg kg⁻¹, Cu 22 mg kg⁻¹ e Zn 140 mg kg⁻¹. Dessa forma, a grande variabilidade entre os níveis críticos de metais em plantas, apresentados pelos vários autores, demonstra a necessidade de mais estudos sobre assunto.

WALLACE & WALLACE (1994) relataram que, em Los Angeles-EUA, tem sido comercializados produtos compostados a base de lodo de esgoto para utilização em áreas destinadas a paisagismo. Em algumas dessas áreas, nas quais o produto compostado vem sendo aplicado há mais de 40 anos, as plantas tem mostrado sintomas de toxicidade comprovado por análises químicas. Segundo esses mesmos autores, esses sintomas se manifestam sempre que o teor de Cu e Zn, presente no solo e extraído com DTPA, excedem 20 mg kg⁻¹ e 80 mg kg⁻¹ respectivamente. A sugestão dos autores é que os sintomas de toxicidade são devidos ao Zn, embora as plantas também apresentem acréscimo nos teores de Cd, Cu, Pb e Ni.

Com respeito a interação tóxica entre os metais, WALLACE (1982) demonstrou, através de um estudo feito com solução nutritiva, que níveis “modestos” de seis diferentes metais pesados, quando aplicados individualmente, reduziram em, aproximadamente, 12% o crescimento de plantas de feijão. A aplicação conjunta dos metais provocou uma redução de 85 % no crescimento das plantas, o que leva a crer num efeito sinérgico entre os metais. Convém salientar que o autor não definiu o que seja níveis “modestos” de metais.

A possibilidade de haver interações entre os metais pesados também foi estudada por XUE & HARRISON (1991), utilizando-se de um solo siltoso que

recebeu, anualmente durante 5 anos, 90 Mg ha⁻¹ de um lodo industrial. Os autores observaram os efeitos de dois níveis de Zn no solo (300 e 600 µg g⁻¹) sobre a absorção de Cd por diferentes cultivares de alface. Com base na análise foliar de plantas jovens e adultas concluíram que o aumento dos teores de Zn no solo retarda a absorção do Cd, embora tenha-se obtido uma correlação positiva entre os teores foliares desses metais, quando se considera a planta na fase adulta. Outros resultados foram obtidos por SMILDE *et al.* (1992) em solos de áreas próximas a fundições. Os metais escolhidos foram Zn e Cd em função de serem os metais processados nestas indústrias. A análise de folhas de alface, espinafre, trigo e milho mostrou que a relação normal Zn:Cd em solos argilosos é antagônica, isto é, aumentos de teores de Zn no solo inibem a absorção de Cd. Uma possível interação sinérgica entre os metais considerados foi observada em solos arenosos onde a absorção de Cd foi aumentada pela presença de Zn. Esse aparente sinérgismo poderia ser explicado com base na pequena quantidade de material vegetal produzido nos tratamentos com solo arenoso.

Diante dessas observações fica evidente a necessidade da elaboração de critérios que permitam o uso agrícola racional de resíduos contendo metais. Nos países da Comunidade Européia e Estados Unidos já existem parâmetros para orientar o uso de lodos ou outros resíduos, contendo metais, na agricultura. São consideradas as quantidades de metais presentes no lodo e as quantidades máximas de metais possíveis de serem adicionadas ao solo agrícola, tendo por base uma única aplicação ou aplicações anuais de lodo.

As quantidades máximas de metais permitidas em lodos destinados para uso na agricultura podem ser observadas na Tabela 2, onde pode-se constatar as diferentes exigências dos vários países.

Tabela 2. Concentrações máximas permitidas para metais pesados no lodo de esgoto em alguns países (DoE/NWC Department of the Environment/National Water Council, 1981).

Países	Metal pesado (mg kg ⁻¹ de matéria seca)						
	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Alemanha	20	1200	1200	25	200	1200	3000
Austria	10	500	500	10	100	500	2000
Belgica	10	500	500	10	300	300	2000
França	20	1000	1000	10	200	800	3000
Holanda	5	500	600	5	100	500	3000
Suiça	30	1000	1000	10	200	1000	1000
EUA	25	1000	1000	10	200	1000	2500

Nos Estados Unidos, recentemente, foram aprovadas pelo órgão de controle ambiental (EPA-Environmental Protection Agency), novas normas que regulamentam a concentração limite de dez diferentes metais pesados, em lodos ou produtos a base de lodo, destinados ao uso agrícola. Essas novas concentrações aparecem na Tabela 3, onde também aparecem as doses máximas de metais que podem ser adicionadas anualmente e a quantidade máxima permissível em solos agrícolas. Ressalta-se que os critérios adotados para o estabelecimento destas normas não foram mencionados.

Tabela 3. Parâmetros para o uso de lodo de esgoto em termos de dez metais pesados denominados poluentes pela EPA (WALLACE & WALLACE, 1994).

Metais pesados	Concentração máxima permissível no lodo ¹	Concentração máxima permissível em solos ²	Lodo considerado "limpo" ³	Taxa anual máxima de aplicação no solo ⁴
	mg kg ⁻¹	kg ha ⁻¹	mg kg ⁻¹	kg ha ⁻¹
As	75	41	41	2,0
Cd	85	39	39	1,9
Cr	3000	3000	1200	150
Cu	4300	1500	1500	75
Pb	840	300	300	15
Hg	57	17	17	0,85
Mo	75	18	18	0,90
Ni	420	420	420	21
Se	100	100	36	5,0
Zn	7500	2800	2800	140

1. Considerando o uso agrícola.

2. Considerando uma única ou várias aplicações do lodo.

3. Níveis de metais inferiores aos relacionados caracterizam o chamado lodo "limpo".

4. Utilizado quando a concentração dos vários metais presentes excede o limite estabelecido para o lodo classificado como "limpo".

Comparando-se os valores das Tabelas 2 e 3, relativos aos EUA, verifica-se aumento nos limites de tolerância para os teores de metais presentes em lodos. Para WALLACE & WALLACE (1994) essas novas normas podem ser um tanto liberais tendo em vista que, com a adição de 50 Mg ha⁻¹ de um lodo considerado "limpo" se estará adicionando ao solo, após um período de 40 anos, uma quantidade de Zn de 5600 kg ha⁻¹.

A adição de resíduos contendo metais a solos, pode ser feita com base no valor CTC apresentado pelos mesmos. De acordo com LOGAN & CHANEY (1983), segundo esse critério, os solos foram arbitrariamente agrupados em: solos com CTC menor que 5 meq.100g⁻¹, solos com CTC entre 5 e 15 meq.100g⁻¹ e solos com CTC maior do que 15 meq.100g⁻¹. Entretanto, qualquer que seja a CTC, o valor pH do solo deve ser mantido em valor igual ou maior que 6,5.

Cabe ressaltar que esse critério dificilmente é atendido por solos sob clima tropical, caracterizados como ácidos e com valores de CTC inferiores a 15 meq.100g⁻¹.

A primeira tentativa de estabelecimento de critérios para nortear a quantidade de resíduos, contendo metais, possível de ser adicionada a solos sob clima tropical, foi sugerida por MATTIAZZO-PREZOTTO (1994). De acordo com o autor, o conteúdo de argila e de óxidos de Fe e Al devem ser as variáveis consideradas. Solos com conteúdo de argila inferiores a 7% e conteúdo de óxidos de Fe e Al inferiores a 3% são inadequados para aplicação de resíduos contendo metais. Vale ressaltar que essa sistemática foi proposta tendo por base um trabalho em que os metais foram adicionados a solos de diferentes classes texturais, sob forma de sais solúveis, que é a condição de maior solubilidade dos metais. Existe, portanto, a necessidade de se comprovar se os parâmetros propostos pelo autor se aplicam também para solos tratados com lodo de esgoto.

A extensão da contaminação causada por metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto é avaliada pela concentração total desses metais no solo. Por outro lado, o significado dessa contaminação em termos dos efeitos sobre as plantas e a cadeia alimentar, requer o conhecimento das concentrações fitodisponíveis desses metais (LESCHBER *et al.* 1985).

Para avaliação da fitodisponibilidade dos metais pesados, tem sido usados diversos extratores químicos cuja escolha baseia-se muitas vezes, em considerações puramente teóricas, sendo seu valor normalmente atribuído em função de correlações, mais ou menos satisfatórias, entre quantidades extraídas e crescimento de plantas ou quantidades absorvidas.

Para KIEKENS & COTTENIE (1985), uma solução extratora oferece maiores chances de prover as correlações desejadas se forem satisfeitos os seguintes critérios:

- ser suficientemente ácida para solubilizar a fração de metais pesados da fase sólida com contribuição para a absorção das plantas;
- conter um íon dispersante no método para trocar com uma fração que adsorve íons;
- ter a propriedade de extrair complexos organo-minerais solúveis.

De maneira geral, os extratores químicos podem ser agrupados em: extratores salinos (CaCl_2 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), extratores ácidos (HCl 0,1 mol L^{-1} , HNO_3 0,1N) e ligantes orgânicos (EDTA e DTPA). Os extratores salinos são capazes de extrair formas presentes na solução do solo e formas fracamente adsorvidas, os ácidos extraem teores próximos ao total, já os extratores do tipo ligantes orgânicos, extraem preferencialmente metais associados a formas orgânicas e carbonatos (HAQ et al., 1980; SPOSITO et al., 1982; HANI & GUPTA, 1985; KIEKENS & COTTENIE, 1985; GUNN et al., 1988; LEVY et al., 1992; McGRATH & CEGARRA, 1992; HADDAD & EVANS, 1993). Teores totais de metais pesados presentes em solos, podem ser extraídos com Água Régia ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ - 3:1).

A eficiência desses extratores têm sido frequentemente estudada uma vez que, são muitos os trabalhos constantes da literatura que discorrem a esse respeito. Assim, KING & HAJJAR (1990) serviram-se dos extratores DTPA-pH 7,3 e Mehlich 3 para estudar, em condições de casa-de-vegetação, o efeito residual do lodo de esgoto sobre a concentração de metais pesados em plantas de tabaco e amendoim. Utilizaram-se de um solo podzólico de textura média com

três diferentes níveis de pH (5,2, 5,8 e 6,4) procedente de uma área que recebeu lodo de esgoto nas doses equivalentes a 0, 9, 18 e 27 Mg ha⁻¹ ano⁻¹, durante 3 anos. Os melhores resultados de correlação foram obtidos para os metais Cd, Cu, Ni e Zn, extraídos do solo com DTPA-pH 7,3. Resultados semelhantes foram obtidos por MULCHI *et al.* (1991). Esses autores estudaram possíveis correlações entre os teores de Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, extraídos por DTPA-pH 7,3 e Mehlich 1 e 3 de um solo acrescido de lodo de esgoto, e os absorvidos por plantas de tabaco. Observaram melhores correlações para Cd, Cu, Ni e Zn quando extraídos com DTPA-pH 7,3 ($r = 0,93$; $0,86$; $0,54$ e $0,92$ respectivamente para Cd, Cu, Ni e Zn) e para Mn quando extraído com Mehlich 1. Nenhum dos extratores foram eficientes para Fe e Pb.

Em experimento de campo com solo calcáreo, ROCA & POMARES (1991) aplicaram lodo de esgoto a níveis equivalentes a 400, 800 e 1200 kg ha⁻¹ de N por ano em cultivos sequenciais de batata-milho, batata-alface e batata, no primeiro, segundo e terceiro ano, respectivamente. Os resultados mostraram que altas quantidades de metais pesados foram extraídas do solo pela "Água-régia", ao passo que com DTPA-pH 7,3 foram extraídas baixas quantidades. A adição de lodo de esgoto resultou em aumentos significativos de Zn (nos 3 anos) e Cd (no segundo e terceiro ano), extraídos por todos os extratores utilizados (DTPA-pH 7,3; EDTA-pH 4,65; EDTA-pH 8,6; Bicarbonato de amônio-DTPA; HCl 0,1 mol L⁻¹ e "Água régia"), comparados com as testemunhas. Para o Ni, aumentos significativos dos teores do solo foram detectados por todos os extratores, com exceção da "Água-régia". Com respeito as correlações entre metais do solo, extraídos pelos vários extratores utilizados e os metais absorvidos pelas plantas de batata, os autores observaram correlações para Cd, Cu, Ni e Zn quando extraídos por EDTA-pH 4,65 e Bicarbonato de amônio-DTPA; Cu, Ni e Zn

quando extraídos por DTPA e EDTA-pH 8,6. A concentração de metais nas folhas de milho não se correlacionou com os metais extraídos do solo pelos vários extratores, mas obtiveram-se correlações significativas entre os níveis de Pb no solo e níveis do metal nos grãos do milho com EDTA-pH 4,65, EDTA-pH 8,6, AB-DTPA, DTPA e "Água régia", Ni extraído por EDTA-pH 8,6 e Cd extraído por HCl 0,1 mol L⁻¹.

Outros trabalhos em condições de campo tem mostrado as diferenças na eficiência de extratores. KELLING *et al.* (1977) afirmaram que DTPA pode ser usado para prever concentrações de Cd, Cu, Ni e Zn em plantas de centeio, sorgo e milho. De forma contrastante, BAXTER *et al.* (1983) observaram que metais extraídos do solo com DTPA não se correlacionam bem com os valores de concentração nas plantas.

Outro problema que se apresenta, quando da aplicação de resíduos orgânicos em solos, é a possibilidade da lixiviação de formas nitrogenadas.

Trabalhos como o de KUPPER *et al.* (1953) e MORAES (1991) concluíram sobre a grande mobilidade dos íons nitrato, podendo os mesmos serem arrastados ao longo do perfil dos solos e atingir o lençol freático. Esses ânions presentes no solo também podem atingir reservatórios de águas via água de escorrimento superficial

Os solos apresentam várias características que determinam a sua capacidade de retenção, entre elas destacam-se a textura, conteúdo de matéria orgânica e a capacidade de troca de cátions (CTC). Com relação a textura, GAINES & GAINES (1994) demonstraram que a mesma afeta significativamente a lixiviação de nitratos, sendo esta mais rápida quanto maior for a porcentagem de areia. De acordo com os autores, a ocorrência de quantidades excessivas de formas nítricas, sejam oriundas da aplicação de fertilizantes nitrogenados ou de

resíduos orgânicos, em solos arenosos, representam um grande risco à qualidade das águas de subsuperfície.

A preocupação com a presença de nitratos no ambiente tem sido uma constante quando se considera a adição, a solos, de resíduos orgânicos (GLÓRIA, 1992). É fato conhecido que a adição de materiais orgânicos a solos causa elevação do seu valor pH devido a degradação de sua carga orgânica (MATTIAZZO & GLÓRIA, 1987) sendo que isso favorece a lixiviação do nitrato.

Com base no exposto, verifica-se a necessidade de mais estudos sobre efeitos do lodo de esgoto aplicados a solos e suas implicações sobre a qualidade do ambiente, uma vez que há necessidade de se encontrar soluções para a crescente quantidade de resíduos produzidos pela atividade humana.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido em condições de casa-de-vegetação, junto ao Departamento de Química da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", ESALQ/USP em Piracicaba-SP.

3.1. Solos

Foram utilizados dois tipos de solos, Areia Quartzosa (Typic Quartzipsamment/AQ) e Latossol Roxo (Typic Haplorthox/LR), escolhidos em função de pertencerem a classes texturais diferentes. Amostras desses solos foram coletadas, separadamente, das camadas 0-20 e 20-40 cm, na região de Piracicaba-SP, em áreas utilizadas para o cultivo da cana-de-açúcar. Em seguida foram secas ao ar, peneiradas (malha de 2 mm) e homogeneizadas.

3.1.1. Pré-tratamento das amostras dos solos

Foi previamente estabelecido que a avaliação dos efeitos da adição de lodo de esgoto seria feita a solos com valores $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ ao redor de 4,0 e ao redor de 5,0. Uma vez que o valor pH original dos solos estava ao redor de 5,5, foi necessária a acidificação de parte dos mesmos a fim de se obter os valores pretendidos. Para esse pré-tratamento, parte dos solos coletados, correspondente

à camada de 0 - 20 cm, foi tratada com solução 0,1N de H_2SO_4 em quantidades estabelecidas por experimentos prévios de incubação dos solos com a solução ácida. Esse mesmo procedimento foi adotado para os solos provenientes da camada de 20 - 40 cm, quando necessário.

Os solos sem tratamento, chamados solo original, e os solos submetidos ao pré-tratamento com a solução de H_2SO_4 foram amostrados e tiveram estabelecidas suas características químicas e físicas, cujos resultados são apresentados, respectivamente, nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Características químicas dos solos utilizados no experimento

Solos	Prof. (cm)	pH (CaCl ₂)	C _{org} g dm ⁻³	P mg dm ⁻³	K	Ca	Mg	H+Al	Al	SB	T	V
					(mmol _c dm ⁻³).....							%
AQ	0 - 20	4,9	8,10	11	4,1	18,0	6,0	20,0	0,0	28,1	48,1	58,40
	20 - 40	3,7	5,20	4	1,2	5,0	1,0	37,0	7,0	7,2	38,2	18,80
AQ*	0 - 20	3,9	6,98	11	4,3	21,0	6,0	34,0	4,0	31,3	69,3	45,17
	20 - 40	2,5	4,62	4	1,0	2,0	1,0	87,0	27,0	4,0	92,0	4,37
LR	0 - 20	4,9	7,56	6	1,6	20,0	8,0	31,0	1,0	29,6	60,6	48,84
	20 - 40	4,7	7,56	4	1,8	18,0	8,0	28,0	1,0	27,8	55,8	49,86
LR*	0 - 20	3,9	6,40	4	1,5	22,0	9,0	52,0	8,0	32,5	84,5	38,43
	20 - 40	4,2	6,40	2	1,8	11,0	4,0	42,0	2,0	16,8	58,8	28,63

(*) Amostras de terra submetidas à acidificação.

Tabela 5 - Características físicas e teores totais de óxidos dos solos utilizados

Solos	Prof. (cm)	Argila	Areia grossa	Areia fina	Silte	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
		(%).....						
AQ	0 - 20	6,8	39,9	48,4	4,9	0,9	2,2	2,8
	20 - 40	8,3	33,2	55,7	2,8	0,6	2,1	3,5
LR	0 - 20	61,6	7,4	21,0	10,0	20,3	15,8	19,0
	20 - 40	39,3	14,2	36,0	10,8	13,4	11,1	14,0

3.2. Lodo de Esgoto

O lodo de esgoto, resultante de digestão anaeróbica, foi obtido junto à Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri - SABESP, Barueri - SP, em outubro de 1994. Sua composição química parcial, determinada no laboratório de Química Ambiental do Departamento de Química da ESALQ/USP, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química parcial do lodo de esgoto¹ utilizado

Umidade (g kg ⁻¹)	730,00
pH (em água, relação 1:2,5)	11,30
Alcalinidade (mol OH ⁻ kg ⁻¹)	0,47
C - oxidável (g kg ⁻¹)	80,80
Matéria orgânica (g kg ⁻¹)	465,00
N-total (g kg ⁻¹)	8,30
P-total (g kg ⁻¹)	2,10
K-total (g kg ⁻¹)	0,30
Ca-total (g kg ⁻¹)	36,90
Mg-total (g kg ⁻¹)	0,80
S-total (g kg ⁻¹)	5,20
Fe-total (g kg ⁻¹)	12,09
Na-total (g kg ⁻¹)	0,10
Cd-total (mg kg ⁻¹)	9,35
Cr-total (mg kg ⁻¹)	155,16
Cu-total (mg kg ⁻¹)	257,09
Mn-total (mg kg ⁻¹)	73,80
Ni-total (mg kg ⁻¹)	127,64
Pb-total (mg kg ⁻¹)	52,14
Zn-total (mg kg ⁻¹)	843,55

⁽¹⁾ Resultados expressos com base no material natural.

Através dos resultados analíticos foi possível calcular as seguintes variáveis para o lodo de esgoto:

- relação C/N = 9,73

- relação C/P = 38,48

O fator de transformação do teor de carbono para matéria orgânica é de 5,75.

3.3. Instalação do experimento

3.3.1. Montagem dos tubos de percolação

O experimento foi montado em tubos de percolação constituídos de PVC rígido de 10 cm de diâmetro e 45 cm de altura. Esses tubos são segmentados a 20 cm da base, o que possibilita a separação da coluna de terra a profundidades de 0-20 e 20-40 cm. Na sua base, o tubo de percolação apresenta abertura protegida internamente por uma tela fina de plástico, o que permite a saída de lixiviados que são conduzidos, por mangueira plástica flexível de 0,5 cm de diâmetro, para frasco coletor.

Para a montagem do experimento, na parte inferior do tubo de percolação foi colocado o solo proveniente da camada de 20-40 cm. Para AQ esta quantidade foi de 2000 g e para o LR de 1800 g. Procedeu-se o umedecimento dessa camada de terra para melhor acomodação das partículas. Sobre essa camada, colocou-se uma fina tela plástica cuja função foi de facilitar a separação do solo nas duas profundidades, no fim do experimento. Sobre essa tela, colocou-se o solo da camada de 0-20 cm nas mesmas quantidades utilizadas para a camada de 20-40 cm, previamente misturada ou não com o lodo de esgoto nas várias doses, de acordo com os tratamentos esquematizados na Tabela 7.

Tabela 7 - Tratamentos utilizados na montagem do experimento: solos, valor pH e doses de lodo de esgoto

Tratamentos	Solos	pH (CaCl ₂)	Lodo de esgoto ⁽¹⁾ (Mg ha ⁻¹)
1	AQ	4,9	0
2	AQ	4,9	50
3	AQ	4,9	100
4	AQ	4,9	150
5	AQ	3,9	0
6	AQ	3,9	50
7	AQ	3,9	100
8	AQ	3,9	150
9	LR	4,9	0
10	LR	4,9	50
11	LR	4,9	100
12	LR	4,9	150
13	LR	3,9	0
14	LR	3,9	50
15	LR	3,9	100
16	LR	3,9	150

(1) As doses de lodo aplicadas correspondem a respectivamente 0; 38; 76 e 114 g por tubo. No cálculo dessas quantidades considerou-se o volume de solo na camada de 0-20 cm.

Conforme se observa pelo exame da Tabela 7, os tratamentos foram constituídos pela combinação dos fatores: solos x pH x doses de lodo de esgoto.

As doses de lodo de esgoto empregadas foram definidas em função de dois critérios:

1º) Elevação do pH dos solos causada pela adição de materiais orgânicos

Já é fato plenamente conhecido que, a adição a solos de materiais orgânicos decomponíveis causa elevação do valor pH dos mesmos, sendo essa elevação proporcional à quantidade de material orgânico adicionado. Assim sendo,

fez-se uma avaliação prévia que teve por objetivo determinar qual o acréscimo no valor pH em função da adição, ao solo, de doses crescentes de lodo de esgoto.

Para essa avaliação, amostras provenientes da camada de 0-20 cm dos solos Areia Quartzosa e Latossol Roxo, nos dois valores pH, foram incubadas com o lodo em quantidades equivalentes a 25, 50, 75 e 150 Mg ha⁻¹. Após adição de água, correspondente à capacidade de retenção de cada solo, iniciou-se o período de incubação, procedendo-se a retirada de amostras de terra aos 7, 14, 21 e 60 dias. A determinação do pH em CaCl₂, dessas amostras, revelou que para a maior quantidade de lodo aplicada, atingiu-se um valor de 7,0 para AQ e 7,3 para o LR, independentemente do pH inicial dos solos.

A partir desse estudo prévio, observou-se que é possível utilizar-se de doses de lodo de até 150 Mg ha⁻¹ tendo em vista, unicamente, a elevação do pH.

2º) Quantidade máxima de metais pesados possível de ser adicionada

O teor de metais pesados presente no lodo de esgoto evidentemente surgiu como outro fator a ser considerado.

Adotando-se os parâmetros de tolerância para metais pesados em solos agrícolas, estabelecidos pela EPA (Environmental Protection Agency), conclui-se que a dose máxima do lodo de esgoto, com base em seu teor de metais pesados, ficaria em torno de 164 Mg ha⁻¹, sendo limitada pela quantidade presente do elemento níquel. Aliando-se os dois critérios aqui abordados, estipulou-se a dose máxima de lodo de esgoto, a ser adotada, em 150 Mg ha⁻¹.

Após a montagem dos tubos de percolação contendo os vários tratamentos, estes foram transferidos para casa-de-vegetação e dispostos em blocos casualizados com três repetições. A seguir, adicionou-se água aos tubos de acordo com a capacidade de retenção de cada solo.

Seguindo-se a montagem do experimento, permitiu-se a incubação dos vários tratamentos por um período de 63 dias, durante o qual realizou-se semanalmente a reposição da água perdida por evaporação. Durante esse período, foram feitas amostragens do solo nos vários tratamentos aos 21, 42 e 63 dias, tendo por objetivo acompanhamento de variações no valor pH e degradação da carga orgânica do lodo adicionada aos solos.

Também durante esse período de incubação, procedeu-se a lixiviação de espécies químicas presentes nos vários tratamentos. Essa lixiviação foi feita mediante a adição de água aos tubos de percolação em quantidade 50% superior à capacidade de retenção dos solos. A primeira coleta de lixiviados realizou-se aos 21 dias após o início da incubação do lodo de esgoto nos solos, as demais foram feitas aos 42, 63 e 118 dias.

Aos 63 dias de incubação, iniciou-se o experimento de fitodisponibilidade dos metais pesados presentes no lodo de esgoto. Como planta-teste empregou-se a cultura do milho (*Zea mays*) considerando-se a rusticidade desta espécie e suas condições de apresentar um desenvolvimento vegetativo satisfatório no limitado volume de terra comportado pelos tubos de percolação.

Foram plantadas quatro sementes em cada tubo e após a germinação das mesmas, procedeu-se a um desbaste deixando-se duas plantas por tubo. Após o período de crescimento das plantas, elas foram cortadas, lavadas em água corrente, solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl, água desionizada, deixadas secar em estufa a 65°C até peso constante e após a quantificação da massa vegetal seca, foram moídas em moinho tipo "Wiley".

Para a avaliação das quantidades de metais presentes nos solos em função da adição de lodo de esgoto, realizou-se uma amostragem superficial do mesmo, aos 63 dias depois da incubação. No fim do período experimental (118

dias) foi feita nova amostragem, desta vez após a desmontagem dos tubos e homogeneização do solo proveniente das camadas de 0-20 e 20-40 cm.

3.3.2. Montagem dos tratamentos adicionais (testemunhas com pH corrigido)

Para avaliar a fitodisponibilidade de metais pesados e a lixiviação destes metais e formas nitrogenadas (N-NH_4^+ e N-NO_3^-) foram estabelecidos tratamentos adicionais, que serviram, eventualmente, de base comparativa para a avaliação dos parâmetros em questão. Nesses tratamentos, o valor pH dos solos foi elevado com CaO para valores próximos aos atingidos pela adição de lodo de esgoto. Para se determinar a quantidade de CaO que seria utilizada, foram feitos ensaios prévios para elaboração de curvas de neutralização, com a finalidade de se obter níveis de pH correspondentes aos atingidos pelos tratamentos que receberam doses crescentes de lodo de esgoto.

Dessa forma, foi possível a comparação entre quantidades de formas nitrogenadas presentes nos lixiviados coletados dos solos em condições naturais com teores presentes nos lixiviados dos solos tratados com lodo de esgoto, ambos apresentando valores pH semelhantes. A relação dos tratamentos adicionais com os respectivos valores pH, obtidos ao longo do período experimental, foram dispostos na Tabela 8.

A condução dos tratamentos adicionais foi igual e simultânea a dos tratamentos com lodo de esgoto.

Tabela 8 - Tratamentos adicionais: solos utilizados e valores pH obtidos aos 21, 42, 63 e 118 dias depois da incubação dos solos com CaO.

Tratamentos Adicionais	Solos	pH (CaCl ₂)			
		21 DD Incubação	42 DD Incubação	63 DD Incubação	118 DD Incubação
A ₁	AQ	6,6	7,2	6,9	6,7
A ₂		6,0	6,4	6,2	6,0
A ₃	LR	5,6	6,4	5,9	6,1
A ₄		6,5	7,1	6,8	6,8

3.4. Variáveis avaliadas

3.4.1. Degradação da carga orgânica adicionada e valor pH dos solos

Para avaliação da carga orgânica adicionada aos solos via lodo de esgoto, utilizou-se como parâmetro, os teores de carbono-oxidável apresentados pelos solos no decorrer do período estudado. O C-oxidável foi determinado pela sua oxidação em solução 0,1N de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em meio ácido (H₂SO₄ concentrado) seguida de titulação com solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂].

A determinação do valor pH dos solos foi feita em solução 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂ na proporção solo:solução de 1:2,5.

3.4.2. Lixiviação de metais pesados e formas nitrogenadas

A determinação dos teores de metais pesados foi realizada diretamente nos lixiviados por espectrofotometria de absorção atômica.

As formas nitrogenadas (N-NO₃⁻ e N-NH₄⁺) foram determinadas em uma alíquota de 50 ml do lixiviado, por destilação com liga de Devarda em

destilador tipo Kjeldahl e posterior titulação da NH_3 destilada com solução padronizada de H_2SO_4 .

3.4.3. Condutividade elétrica dos lixiviados

A determinação da condutividade elétrica foi realizada diretamente no lixiviado com a utilização de um condutivímetro Digimed CD-21.

3.4.4. Fitodisponibilidade e extratores para sua avaliação

A fitodisponibilidade de metais pesados foi avaliada pela presença desses metais na parte aérea das plantas.

A análise química da biomassa vegetal foi efetuada em extrato nítrico-perclórico (SARRUGE & HAAG, 1974), sendo os metais Cd, Cu, Cr, Ni, Mn e Zn determinados por espectrometria por indução de plasma (ICP).

Também foram feitas análises de correlações estatísticas entre as quantidades do metal acumuladas em plantas e quantidades extraídas dos solos por 3 extratores químicos diferentes. Os extratores utilizados e as condições de extração aparecem na Tabela 9.

Tabela 9 - Soluções extratoras utilizadas para análise química dos solos

Solução Extratora	Relação Solo:Extrator	Tempo Extração	Metodologia Adaptada de:
HCl 0,1 mol L ⁻¹	1:5	24h	PAGE et al. (1982)
CaCl ₂ 0,05 mol L ⁻¹	1:5	24h	SAUERBECK & STYPEREK (1985)
DTPA 0,05 mol L ⁻¹	1:5	24h	LINDSAY & NORVELL (1978)

3.5. Tratamento estatístico dos resultados obtidos

Os resultados obtidos no presente estudo foram agrupados conforme um esquema fatorial 2x2x4, ou seja, 2 solos (Areia Quartzosa e Latossol Roxo), 2 níveis de valores pH e 4 doses de lodo de esgoto correspondentes a 0, 50, 100 e 150 Mg ha⁻¹. A análise estatística dos resultados foi efetuada de acordo com o apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Modelo estatístico: causas da variação e graus de liberdade.

Causas de Variação	Graus de Liberdade
Solos	1
pH	1
Doses de lodo	3
Solos x pH	1
Solos x doses de lodo	3
pH x doses de lodo	3
Solos x pH x doses de lodo	3
(Tratamentos)	15
Blocos	2
Resíduo	30
TOTAL	47

Os dados obtidos nos vários tratamentos foram confrontados por meio de um teste de comparação de médias, o teste de Tukey a 5%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Degradação, nos solos, da carga orgânica do lodo de esgoto adicionado

As quantidades de carbono-oxidável adicionadas e as quantidades presentes nos solos aos 63 e 118 dias da incubação do lodo de esgoto, podem ser observadas na Tabela 11.

Verifica-se pelo exame desta Tabela que a carga orgânica adicionada aos solos, encontrava-se quase que totalmente degradada aos 63 dias da incubação. Acrescenta-se também que, neste ponto, os teores de C-oxidável em todos os tratamentos, apresentavam-se muito abaixo dos teores inicialmente apresentados pelos solos.

Com base nos teores de C-oxidável obtidos aos 63 e 118 dias da incubação, pode-se inferir que a degradação da carga orgânica adicionada contribuiu para a degradação do C nativo do solo, sendo esse efeito mais evidente para os tratamentos em Areia Quartzosa.

Pode-se afirmar que, para Areia Quartzosa, nos tratamentos pH inicial 3,9 e que receberam lodo de esgoto, apesar da determinação do C-oxidável permitir concluir pela degradação da quase totalidade da carga orgânica adicionada aos 63 dias da incubação, no período a seguir (63 até 118 dias) a degradação do carbono-orgânico prosseguiu, o que foi evidenciado pela elevação no pH desses tratamentos durante esse período, o que é um indicativo de processos de oxi-redução da matéria orgânica adicionada.

No Latossolo Roxo os teores de C-oxidável nos dois períodos estudados sugerem que a degradação foi estabilizada aos 63 dias.

Tabela 11 - Quantidades de C adicionadas aos solos em função da dose de lodo de esgoto e quantidades presentes após 63 e 118 dias depois da incubação.

Solos	pH inicial (CaCl ₂)	Lodo (Mg ha ⁻¹)	Carbono* adicionado via lodo de esgoto (g kg ⁻¹)	Carbono total no solo (original + lodo) (g kg ⁻¹)	Carbono oxidável	
					63 DD da Incub. (g kg ⁻¹)	118 DD da Incub. (g kg ⁻¹)
AQ	4,9	0	-	8,10	4,2	3,9
		50	1,54	9,64	4,6	3,5
		100	3,08	11,18	4,6	3,9
		150	4,62	12,72	5,3	4,8
	3,9	0	-	6,98	3,9	4,0
		50	1,54	8,52	5,0	4,4
		100	3,08	10,06	5,4	4,3
		150	4,62	11,60	5,4	4,4
LR	4,9	0	-	7,56	5,1	5,4
		50	1,71	9,27	5,5	4,8
		100	3,42	10,98	5,8	5,2
		150	5,13	12,69	6,0	5,9
	3,9	0	-	6,40	5,2	4,6
		50	1,71	8,11	5,1	4,2
		100	3,42	9,82	5,6	5,5
		150	5,13	11,53	5,8	5,3

* Calculado com base no C-oxidável presente no lodo de esgoto, considerando-se a massa 2,0 kg e 1,8 kg respectivamente para a Areia Quartzosa e Latossolo Roxo.

4.2. Variações no valor pH dos solos causado pela adição de doses crescentes de lodo de esgoto

A variação do valor pH dos solos nos vários tratamentos e os respectivos resultados da análise da variância são apresentados respectivamente, nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 - Valor pH dos solos, nos vários tratamentos, após incubação com o lodo.

Solos	pH Inicial (CaCl ₂)	Lodo (Mg ha ⁻¹)	pH(CaCl ₂)			
			21 DD Incubação	42 DD Incubação	63 DD Incubação	118 DD Incubação
AQ	4,9	0	5,1	5,2	5,3	5,3
		50	6,2	6,4	6,3	6,5
		100	6,8	6,9	6,8	6,9
		150	7,1	7,0	6,9	7,2
	3,9	0	4,3	4,6	4,7	4,5
		50	4,1	4,9	4,7	5,0
		100	4,1	4,6	4,6	6,0
		150	4,2	4,6	4,6	6,7
LR	4,9	0	4,8	5,3	5,3	5,2
		50	5,9	6,0	6,0	6,1
		100	6,1	6,5	6,6	6,7
		150	6,8	7,2	7,0	7,3
	3,9	0	4,2	4,4	4,4	4,2
		50	5,2	5,0	5,3	5,0
		100	5,7	5,8	5,9	5,9
		150	6,1	6,5	6,3	6,6

Tabela 13 - Análise da variância para valores pH dos solos.

Causas da Variação	DIAS DEPOIS DA INCUBAÇÃO DO LODO DE ESGOTO			
	21	42	63	118
Solos	**	**	**	*
pH	**	**	**	**
Doses de Lodo	**	**	**	**
Solos x pH	**	**	**	ns
Solos x Doses	**	**	**	ns
pH x Doses	**	**	**	**
Solos x pH x Doses	**	**	**	ns
CV %	3,62	4,76	5,04	3,61

* - teste F significativo a 95 %

** - teste F significativo a 99 %

ns - não significativo

Como se pode verificar pelo exame destas Tabelas, as doses de lodo de esgoto aplicadas exerceram efeitos significativos no sentido de aumentar o valor pH dos solos, o que pode ser verificado pela observação desse valor em todas as épocas de amostragem. Entretanto, em função dos dados da amostragem realizada 21 dias depois da incubação, verifica-se que este efeito não foi evidente nos tratamentos com Areia Quartzosa a pH inicial 3,9. Embora se observe na Tabela 13 que os fatores pH e doses apresentaram efeitos significativos em todos os períodos avaliados, convém ressaltar que a evolução nos valores pH desses tratamentos apresentaram uma menor amplitude de variação no decorrer do tempo, provavelmente devido ao seu baixo valor pH inicial e suas consequências sobre a degradação da carga orgânica adicionada.

A Figura 1 ilustra a evolução do valor pH da Areia Quartzosa no decorrer dos períodos estudados. Como se pode verificar, para as doses 0 e 50 Mg ha⁻¹ de lodo, o valor pH praticamente se estabilizou depois de 63 dias da incubação. Para as doses de 100 e 150 Mg ha⁻¹ o pH apresentou tendência a

aumentar até 118 dias da incubação. Este comportamento é explicado pela degradação do C-orgânico nesse solo no período considerado, o qual já foi discutido anteriormente.

Figura 1 - Valor pH do solo Areia Quartzosa em função das doses de lodo de esgoto aplicadas ao longo do período estudado.

Quando se considera o Latossolo Roxo, verifica-se que os valores pH cresceram até os 63 dias da incubação para todos os tratamentos (Figura 2). Este fato também se relaciona com a degradação do C-orgânico pois, conforme discutido anteriormente, toda a carga orgânica adicionada a esses solos foi degradada no referido período.

No presente estudo, a elevação do valor pH, quando da aplicação de lodo de esgoto, pode ser explicada pela alcalinidade do material, associada às reações de oxi-redução da matéria orgânica presente no solo. Essas reações de acordo

com MATTIAZZO & GLÓRIA (1987), consistem basicamente da oxidação do C-orgânico e conseqüente fornecimento de elétrons para o meio. A reação dos elétrons liberados com o O_2 presente, dá formação ao íon oxigênio que, como ávido receptor de prótons, reage com H^+ . As reações que ocorrem podem ser esquematizadas como se segue:

Figura 2 - Valor pH do Latossolo Roxo em função das doses de lodo de esgoto aplicadas ao longo do período estudado.

4.3. Lixiviação de formas nitrogenadas ($\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$)

As quantidades de formas nitrogenadas ($\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$) presentes nos lixiviados coletados durante o período de incubação, estão relacionadas na Tabela 14, juntamente com o valor pH dos vários tratamentos, observado no momento da lixiviação. Convém salientar que os valores pH apresentados pelos tratamentos testemunha foram, quando necessário, substituídos por tratamentos com pH corrigido (tratamentos adicionais) a fim de se obter quantidades lixiviadas num mesmo valor pH do solo. Os resultados da análise da variância, para esses resultados, são apresentados na Tabela 15.

Pela observação conjunta das Tabelas 14 e 15, verifica-se o efeito significativo do lodo de esgoto aplicado sobre as quantidades de $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$ lixiviadas. De maneira geral, os solos tratados com lodo de esgoto apresentaram maiores quantidades lixiviadas quando comparados com as testemunhas. Essas diferenças ocorreram de forma considerável até os 63 dias da incubação sendo que, o período no qual os solos apresentaram maiores diferenças entre teores lixiviados nos tratamentos com as doses de lodo e as testemunhas correspondentes, foram aos 21 dias na Areia Quartzosa (Figura 3) e 42 dias no Latossolo Roxo (Figura 4). A partir daí, pode-se inferir que para a Areia Quartzosa as maiores taxas de degradação, representadas pelos processos de nitrificação e ou amonificação, ocorreram em maior proporção até os 21 dias de incubação, sugerindo que as formas nitrogenadas podem se perder muito rapidamente nesses solos, por lixiviação. Para o Latossolo Roxo, esses processos se deram com maior intensidade entre os 21 e 42 dias da incubação.

Tabela 14 - Quantidades de formas nitrogenadas presentes nos lixiviados coletados durante o período de incubação e valor pH do solo nos vários tratamentos por ocasião da lixiviação.

Solos	pH Inicial (CaCl ₂)	Lodo (Mg ha ⁻¹)	21 DD Incubação		42 DD Incubação		63 DD Incubação		118 DD Incubação		Total Lixiviado (mg)
			pH (CaCl ₂)	NO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	pH (CaCl ₂)	NO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	pH (CaCl ₂)	NO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	pH (CaCl ₂)	NO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	
AQ		0 ⁽¹⁾	6,6	198,93	7,2	59,42	6,9	35,02	6,7	0,58	155,28
	4,9	50	6,2	250,56	6,4	126,74	6,3	65,96	6,5	0,20	236,01
		100	6,8	227,40	6,9	179,75	6,8	85,48	6,9	1,01	274,80
		150	7,1	281,48	7,0	208,17	6,9	86,85	7,2	1,60	329,34
		0	4,3	164,54	4,6	125,03	4,7	41,55	4,5	0,35	189,71
LR		50	4,1	277,99	4,9	81,22	4,7	39,55	5,0	0,41	236,57
	3,9	100	4,1	271,23	4,6	157,31	4,6	54,34	6,0	1,39	279,45
		150	4,2	297,35	4,6	155,17	4,6	64,63	6,7	0,61	298,72
		0 ⁽²⁾	5,6	87,28	6,4	49,37	5,9	29,28	6,1	0,39	80,68
LR	4,9	50	5,9	136,30	6,0	114,34	6,0	55,20	6,1	1,86	151,00
		100	6,1	146,05	6,5	157,31	6,6	80,73	6,7	1,81	199,05
		150	6,8	135,17	7,2	158,16	7,0	116,93	7,3	2,42	225,59
		0	4,2	82,13	4,4	54,93	4,4	31,66	4,2	0,20	93,55
LR	3,9	50	5,2	116,95	5,0	105,37	5,3	62,13	5,0	1,19	148,12
		100	5,7	110,88	5,8	123,96	5,9	96,56	5,9	1,91	193,69
		150	6,1	121,53	6,5	173,84	6,3	108,79	6,6	1,76	239,62

⁽¹⁾ Tratamento adicional 1.

⁽²⁾ Tratamento adicional 3.

Tabela 15 - Análise da variância para os resultados de formas nitrogenadas presentes no
lixiviado coletado.

Causas da Variação	DIAS DEPOIS DA INCUBAÇÃO DO LODO DE ESGOTO				TOTAL LIXIVIADO	
	21	42	63	118	(mg L ⁻¹)	(mg)
Solos	**	**	*	**	**	**
pH	ns	ns	ns	*	ns	ns
Doses de Lodo	**	**	**	**	**	**
Solos x pH	ns	ns	*	ns	ns	ns
Solos x Doses	ns	ns	*	**	ns	ns
pH x Doses	ns	ns	ns	*	ns	ns
Solos x pH x Doses	ns	ns	ns	ns	ns	ns
dms 5% (pH)	-	-	-	0,24	-	-
dms 5% (pH d. solos)	-	-	14,83	-	-	-
dms 5% (solos d. doses)	-	-	-	0,65	-	-
dms 5% (pH d. doses)	-	-	-	0,48	-	-
CV %	18,48	20,52	26,97	36,92	9,56	8,76

* - teste F significativo a 95%

** - teste F significativo a 99%

ns - não significativo

Ainda com relação a quantidades lixiviadas em função da dose aplicada de lodo, pode-se verificar com base na Figura 5, que os teores lixiviados no solo Areia Quartzosa tratado com doses equivalentes a 100 e 150 Mg ha⁻¹, praticamente se igualaram a partir de 63 dias da incubação. Situação semelhante, verifica-se para as doses equivalentes a 50 Mg ha⁻¹ e as testemunhas. Nota-se que, para as duas maiores doses, os teores lixiviados são maiores do que aqueles da testemunha e da dose de 50 Mg ha⁻¹. Isso vem demonstrar que nos tratamentos com as maiores doses ainda ocorreram processos de nitrificação e ou amonificação, em decorrência da degradação do C-orgânico, no período compreendido entre os 63 e 118 dias da incubação.

Figura 3 - Teores de $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$ lixiviados em função das doses de lodo de esgoto aplicadas no solo Areia Quartzosa nos diferentes períodos de incubação estudados.

Figura 4 - Teores de $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$ lixiviados em função das doses de lodo de esgoto aplicadas no Latossolo Roxo nos diferentes períodos de incubação estudados.

Figura 5 - Teores de $N-NO_3^- + N-NH_4^+$ lixiviados no solo Areia Quartzosa ao longo do período estudado.

Para o Latossolo Roxo, a análise das curvas apresentadas na Figura 6 sugere que a lixiviação de formas nitrogenadas decresceu de maneira uniforme até os 118 dias da incubação, em todas as doses de lodo de esgoto aplicadas. Conforme discutido anteriormente, considerando-se que o C-orgânico adicionado no LR já havia apresentado sua degradação estabilizada aos 63 dias da incubação, as quantidades de $N-NO_3^- + N-NH_4^+$ lixiviadas, a partir deste período, nos tratamentos com lodo de esgoto, possivelmente se deve a maior capacidade de retenção dos solos argilosos.

Figura 6 - Teores de $N-NO_3^- + N-NH_4^+$ lixiviados no Latossolo Roxo ao longo do período estudado.

O fator solos exerceu efeito altamente significativo sobre as quantidades lixiviadas de $N-NO_3^- + N-NH_4^+$ (Tabela 15). Essas quantidades são apresentadas, em função do tipo de solo, na Tabela 16.

Tabela 16 - Quantidades de formas nitrogenadas perdidas por lixiviação em função do tipo de solo.

Solos	N-NO ₃ ⁻ + N-NH ₄ ⁺ LIXIVIADOS (mg L ⁻¹)					TOTAL
	Dias depois da incubação do lodo de esgoto				TOTAL	LIXIVIADO
	21	42	63	118		(mg)
AQ	247,44 a	136,60 a	59,17 b	0,77 b	444,15 a	249,00 a
LR	116,92 b	117,16 b	72,66 a	1,44 a	308,19 b	166,41 b
dms 5% (solos)	19,86	15,36	10,49	0,24	21,21	10,75
CV%	18,48	20,52	26,97	36,92	9,56	8,76

Médias seguidas de letras diferentes, no sentido vertical, diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Com base nos dados apresentados por esta Tabela, verifica-se que as quantidades totais de $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$ lixiviadas, foram significativamente maiores no solo Areia Quartzosa (cerca de 1,5 vezes maior do que no Latossolo Roxo). Esses resultados são concordantes com os obtidos por GAINES & GAINES (1994), os quais acrescentam que altas quantidades de nitratos presentes em solos arenosos representam grandes riscos ao ambiente, justamente por serem facilmente lixiviados.

No que diz respeito ao fator pH (Tabela 15), não foram significativos seus efeitos sobre as quantidades lixiviadas nos diversos períodos estudados. Este fato já era esperado uma vez que, optou-se por isolar este fator lançando-se mão de tratamentos testemunha com pH corrigido, cujo objetivo era o de salientar possíveis aumentos na lixiviação de formas nitrogenadas devidas unicamente a adição de lodo de esgoto nos solos.

Pela observação da Figura 7 verifica-se que, quando se comparam os tratamentos com seus diferentes valores pH iniciais em função da dose de lodo empregada, existe uma certa superioridade nas quantidades totais lixiviadas dos tratamentos com doses equivalentes a 100 e 150 Mg ha^{-1} na Areia Quartzosa e 50 e 100 Mg ha^{-1} no Latossolo Roxo, ambos a pH inicial 4,9. Nestes tratamentos verifica-se que os valores pH apresentados ao longo do período estudado foram os mais elevados. Esse efeito do valor pH, embora não significativo, sugere uma maior degradação de cargas orgânicas e consequente formação de formas nitrogenadas potencialmente lixiviáveis.

Figura 7 - Teores totais de $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$ lixiviados em função das doses de lodo de esgoto aplicadas, do pH inicial e dos solos utilizados.

Considerando-se todos os tratamentos com lodo de esgoto, observa-se de uma forma geral, diferenças significativas somente entre as doses equivalentes a 50 e 150 Mg ha^{-1} . Contudo, verifica-se neste caso que a maior dose corresponde ao triplo da menor e no entanto, os totais lixiviados nos tratamentos com doses equivalentes a 150 Mg ha^{-1} de lodo de esgoto não atingiram essa relação. Isto sugere que a lixiviação de $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$ não é proporcional as quantidades aplicadas de lodo de esgoto sendo que, outros fatores como o desenvolvimento das plantas e as alterações, promovidas pela matéria orgânica, nas características físicas e químicas dos solos interferem no processo.

Resultados da condutividade elétrica dos lixiviados, durante os períodos estudados, são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Condutividade elétrica dos lixiviados coletados durante o período de incubação.

Solos	pH Inicial (CaCl ₂)	Lodo (Mg ha ⁻¹)	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (mS cm ⁻¹)			
			21 DD Incubação	42 DD Incubação	63 DD Incubação	118 DD Incubação
AQ	4,9	0 ⁽¹⁾	2,55	0,70	0,42	0,03
		50	4,18	1,51	0,80	0,07
		100	4,37	2,35	1,15	0,08
		150	5,42	2,82	1,30	0,12
	3,9	0	5,74	3,73	1,31	0,34
		50	7,11	3,21	2,10	0,85
		100	7,36	4,13	2,84	1,35
		150	7,31	4,25	3,12	1,29
LR	4,9	0 ⁽²⁾	1,24	0,67	0,46	0,23
		50	2,19	1,60	0,97	0,43
		100	3,04	2,63	1,54	0,66
		150	3,18	2,87	2,32	0,77
	3,9	0	3,02	1,98	1,45	1,01
		50	3,75	3,13	2,15	1,19
		100	4,11	3,26	2,58	1,25
		150	4,25	4,19	2,87	1,30

(1) Tratamento adicional 1

(2) Tratamento adicional 3

Verifica-se que, a condutividade elétrica dos lixiviados diminuiu com o prosseguir do período de incubação. Observando-se as Figuras 8 e 9, nota-se que a condutividade elétrica apresentou um comportamento semelhante aos das formas nitrogenadas lixiviadas no período estudado, o que sugere a contribuição das formas $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$ sobre esta variável.

Figura 8 - Condutividade elétrica dos lixiviados do solo Areia Quartzosa ao longo do período estudado.

Figura 9 - Condutividade elétrica dos lixiviados do Latossolo Roxo ao longo do período estudado.

4.4. Produção de matéria seca, fitodisponibilidade de metais pesados e extratores químicos para sua avaliação

A produção de matéria seca, os teores ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos metais Cd, Cu, Cr, Mn, Ni e Zn na parte aérea das plantas de milho e as respectivas quantidades totais absorvidas (μg), são apresentadas na Tabela 18. Os resultados da análise da variância, aplicada a esses resultados, aparecem na Tabela 19.

Na sequência serão apresentadas as quantidades dos metais removidas dos solos pelos diferentes extratores nas duas épocas de amostragem. Ressalta-se que os resultados obtidos pela solução de CaCl_2 não serão discutidos, tendo em vista que os níveis dos metais removidos por esse extrator estiveram abaixo do limite de detecção do método analítico empregado. Entretanto, os metais acrescentados via lodo foram, em parte, absorvidos pelas plantas, evidenciando sua fitodisponibilidade nas condições do presente experimento. De posse das quantidades dos metais absorvidas e das quantidades removidas pelos extratores serão feitas correlações para definir qual o melhor extrator para previsões de fitodisponibilidade.

Também serão discutidas a movimentação e as quantidades dos diferentes metais removidas por lixiviação nos diferentes tratamentos.

Tabela 18 - Produção de matéria seca (M.S.), concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) e conteúdo (μg) de alguns metais pesados na parte aérea das plantas de milho

Solos	pH inicial (CaCl_2)	Lodo (Mg ha^{-1})	M.S. (g tubo^{-1})	Cádmio ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cobre ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Crômio ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Manganês ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Níquel ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zinco ($\mu\text{g g}^{-1}$)
AQ	4,9	0 ⁽¹⁾	2,35	+	2,68	4,16	+	+	+
		50	3,09	0,84	2,76	11,37	35,89	5,72	17,22
		100	3,67	0,66	2,38	15,84	58,80	4,91	18,14
		150	3,72	1,41	5,27	38,75	141,70	8,65	32,30
	3,9	0	1,41	0,67	0,71	12,59	17,37	9,55	14,26
		50	2,07	1,05	2,03	13,75	29,25	10,11	18,54
		100	2,43	0,90	2,34	16,13	40,48	5,96	14,73
		150	3,28	0,95	3,16	25,76	87,18	6,97	22,78
LR	4,9	0 ⁽²⁾	1,79	0,06	0,10	7,42	13,23	0,22	0,40
		50	3,20	0,81	2,66	10,14	32,67	5,99	19,18
		100	3,62	0,73	2,64	8,27	29,62	4,38	15,35
		150	4,36	1,05	4,52	15,96	69,14	10,35	46,40
	3,9	0 ⁽²⁾	1,79	0,06	0,10	7,42	13,23	0,22	0,40
		50	2,63	0,99	2,65	16,15	42,77	4,27	11,37
		100	2,98	1,13	3,32	17,26	52,32	4,85	14,84
		150	3,92	1,42	5,34	17,50	68,96	4,15	16,53

⁽¹⁾ - tratamento adicional 1

⁽²⁾ - tratamento adicional 3

+ - valor abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

Tabela 19 - Análise da variância para os resultados de matéria seca produzida e metais pesados absorvidos pelas plantas de milho

Causas da Variação	M.S. (g tubo ⁻¹)	Cádmio ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cobre ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Crômio ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Manganês ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Níquel ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zinco ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Solos	ns	ns	**	**	**	ns	*
pH	**	ns	ns	ns	**	ns	**
Doses	**	**	**	**	ns	**	**
Solos x pH	ns	ns	ns	**	ns	ns	ns
Solos x Doses	ns	ns	**	ns	**	ns	*
pH x Doses	ns	ns	**	*	ns	ns	*
Solos x pH x Doses	ns	ns	**	ns	**	ns	*
dms 5% (Solos)	-	-	2,36	8,48	1,79	-	7,04
dms 5% (pH)	0,29	-	-	-	17,32	-	7,04
dms 5% (Doses)	0,55	0,53	4,45	15,97	3,38	11,13	13,26
dms 5% (pH d. Solos)	-	-	-	11,98	2,54	-	9,95
dms 5% (Solos d. Doses)	-	-	4,72	16,95	-	-	14,08
dms 5% (Doses d. pH)	-	-	6,29	22,58	4,78	15,74	18,75
dms 5% (Doses d. Solos d. pH)	-	-	8,90	31,94	-	-	26,52
CV %	17,08	60,16	55,59	27,03	61,07	38,71	21,88
					32,97	37,44	21,66

* - teste F significativo a 95%

*** - teste F significativo a 99%

ns - teste F não significativo

4.4.1. Produção de matéria seca

Com base no exame das Tabelas 18 e 19, pode-se observar que para a produção de matéria seca ocorreram efeitos significativos das doses de lodo de esgoto e do valor pH inicial dos solos. Os efeitos de doses ocorreram no sentido de aumentar essa produção, o que já era esperado pois, vários trabalhos evidenciam o potencial do lodo de esgoto no fornecimento de macronutrientes às plantas.

O efeito do pH manifestou-se nos tratamentos com pH inicial 3,9. As plantas nesses tratamentos apresentaram uma significativa redução no crescimento, principalmente no solo Areia Quartzosa. Conforme se observa na Tabela 11, o valor pH para esses tratamentos na ocasião do plantio (63 dias da incubação) apresentava-se, de maneira geral, ao redor 4,7, enquanto que nos demais tratamentos esse valor se apresentava ao redor de 5,3.

4.4.2. Cádmio

4.4.2.1. Cádmio nas plantas

As quantidades de Cd absorvidas pelas plantas foram influenciadas significativamente pelas doses de lodo de esgoto aplicadas, independentemente do fator solos e dos diferentes pH iniciais (Tabelas 18 e 19).

Dessa forma, para os tratamentos com o solo Areia Quartzosa pH inicial 4,9, verifica-se, tanto para teores como para quantidades totais de Cd nas plantas, que todos os que receberam lodo de esgoto foram superiores à testemunha. Para a maior dose aplicada (150 Mg ha^{-1}) as quantidades foram significativamente superiores às apresentadas por aquelas com doses equivalentes a 50 e 100 Mg ha^{-1} .

Quando se considera, neste mesmo solo, os tratamentos com pH inicial 3,9, constata-se que não houveram diferenças significativas entre os teores de Cd presente nas plantas. Com relação as quantidades totais absorvidas, somente os tratamentos com doses equivalentes a 100 e 150 Mg ha⁻¹ foram superiores a testemunha. Considerando-se apenas os que receberam lodo de esgoto não se observam diferenças significativas, embora haja uma tendência de aumento em função da dose aplicada. O comportamento do Cd nesses tratamentos pode ser atribuído ao valor pH, observado no mesmo, no decorrer do experimento. No momento do plantio esses valores estiveram ao redor de 4,7 e com o prosseguir da incubação esses valores aumentaram de maneira expressiva apenas nos tratamentos com as maiores doses de lodo. Alguns metais pesados, entre eles o Cd, tem sua fitodisponibilidade aumentada em função da acidez do meio (KING & HAJJAR, 1990; KUO, 1990; XUE & HARRISON, 1991; SMITH, 1994).

No Latossolo Roxo, observam-se diferenças significativas entre teores de Cd, somente quando se comparam tratamentos que receberam lodo de esgoto com as testemunhas. Com relação as quantidades totais absorvidas nos tratamentos com lodo em pH inicial 4,9, verifica-se que, na dose equivalente a 150 Mg ha⁻¹ as plantas apresentavam maior quantidade de Cd sendo que, esta foi significativamente diferente das demais. Esse mesmo comportamento foi observado nos tratamentos com pH inicial 3,9. Convém também salientar que no LR não houveram grandes variações do valor pH no decorrer do crescimento das plantas.

Tendo em vista os resultados obtidos para Cd nas plantas, verifica-se que a maior dose de lodo aplicada proporcionou maiores quantidades do metal possível de serem absorvidas pelas plantas.

4.4.2.2. Avaliação da quantidade de cádmio presente nos solos por extratores químicos

As quantidades de cádmio removidas dos solos através da utilização de duas soluções extratoras, HCl e DTPA, na ocasião do plantio (63 dias da incubação) e ao final do experimento (118 dias da incubação), assim como o total de cádmio lixiviado ao longo do período experimental são apresentados nas Tabelas 20 e 21.

Verifica-se que, os extratores químicos recuperaram quantidades crescentes de Cd dos solos, de acordo com as doses de lodo de esgoto aplicadas.

Aos 63 dias da incubação, as quantidades de Cd extraídas pelo DTPA foram sempre menores do que as extraídas pelo HCl, tendo em vista as quantidades removidas pelos tratamentos testemunhas nos dois solos. Curiosamente verifica-se que nos tratamentos com Areia Quartzosa a pH inicial 3,9, as quantidades de Cd removidas pelos dois extratores foram menores quando comparadas a dos tratamentos no mesmo solo com pH inicial 4,9. Este fato não foi observado aos 118 dias de incubação.

Tabela 20 - Quantidade de cádmio removidas dos solos pelos extratores químicos e total lixiviados ao longo do experimento.

Solos	pH Inicial (CaCl ₂)	Lodo ¹ (Mg ha ⁻¹)	Prof. (cm)	Cádmio removido do solo (mg)				Total Lixiviado (mg)
				63 DD Incubação		118 DD Incubação		
				HCl	DTPA	HCl	DTPA	
AQ	4,9	0 ⁽¹⁾	0 - 20	+	0,74	+	+	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		50	0 - 20	0,40	0,75	0,53	+	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		100	0 - 20	0,87	1,21	0,70	+	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		150	0 - 20	0,93	1,49	0,88	0,92	+
			20 - 40	-	-	+	+	
	3,9	0	0 - 20	+	0,53	+	+	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		50	0 - 20	0,27	0,64	0,43	+	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		100	0 - 20	0,47	0,66	0,73	+	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		150	0 - 20	0,50	0,95	0,87	0,37	+
			20 - 40	-	-	+	+	
LR	4,9	0 ⁽²⁾	0 - 20	+	0,54	+	+	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		50	0 - 20	0,30	0,79	0,39	+	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		100	0 - 20	0,66	1,01	0,63	0,31	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		150	0 - 20	0,96	1,13	0,99	0,32	+
			20 - 40	-	-	+	+	
	3,9	0 ⁽²⁾	0 - 20	+	0,54	+	+	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		50	0 - 20	0,35	0,84	0,42	+	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		100	0 - 20	0,66	1,02	0,69	0,31	+
			20 - 40	-	-	+	+	
		150	0 - 20	0,81	1,03	0,87	0,40	+
			20 - 40	-	-	+	+	

⁽¹⁾ Tratamento adicional 1

⁽²⁾ Tratamento adicional 3

+ Valor abaixo do limite de detecção de método analítico empregado.

Tabela 21 - Análise da variância para as quantidades de cádmio removidas dos solos.

Causas da Variação	Cádmio removido do Solo (mg)			
	63 DD Incubação do Lodo		118 DD Incubação do Lodo	
	HCl	DTPA	HCl	DTPA
Solos	ns	ns	ns	ns
pH	**	**	ns	ns
Doses	**	**	**	*
Solos x pH	*	*	ns	ns
Solos x Doses	ns	ns	ns	ns
pH x Doses	ns	ns	ns	ns
Solos x pH x Doses	ns	ns	ns	ns
dms 5% (pH)	0,08	0,14	-	-
dms 5% (Doses)	0,16	0,26	0,10	0,32
dms 5% (pH d. solos)	0,12	0,19	-	-
CV %	32,84	26,58	18,01	176,90

* - teste F significativo a 95%

** - teste F significativo a 99%

ns - não significativo

Para o Latossolo Roxo não se observam diferenças significativas, em função do pH inicial dos tratamentos, para as quantidades de cádmio removidas nas duas épocas de amostragem.

Aos 118 dias de incubação, observa-se que o extrator DTPA, só foi eficiente na remoção do Cd presente nos tratamentos com as maiores doses de lodo de esgoto. Dessa forma, para AQ detectou-se Cd somente na dose equivalente a 150 Mg ha⁻¹ e em quantidades maiores do que por ocasião do plantio. Para o LR o DTPA apenas extraiu Cd nos tratamentos com as doses de 100 e 150 Mg ha⁻¹. Estes resultados sugerem que o metal adicionado passou por transformações entre as épocas de amostragem, provavelmente em decorrência da degradação da carga orgânica adicionada, elevação no valor pH dos solos e também por influências das plantas, que passaram a interagir no meio.

Os totais de Cd adicionados via lodo de esgoto, calculados com base na Tabela 6, foram 0,36, 0,71, 1,07 mg respectivamente para as doses equivalentes a 50, 100 e 150 Mg ha⁻¹. Considerando-se esses números, pode-se afirmar que nas duas épocas de amostragem do solo, o HCl extraiu praticamente todo o Cd adicionado, embora quando se considera a maior dose de lodo de esgoto, as quantidades extraídas tenham sido ligeiramente inferiores às adicionadas, o que poderia indicar a retenção do metal junto a óxidos de ferro e alumínio, uma vez que, de acordo com TILLS & ALLOWAY (1983) as formas catiônicas do elemento, associadas a Cl (CdCl⁺), são as formas mais estáveis do metal.

As quantidades extraídas pelas plantas são muito pequenas quando comparadas com as removidas pelos extratores químicos, o que dificulta a elaboração de um balanço entre elas. A presença do metal em baixíssimas concentrações no sistema solo-planta, ocasiona grandes dificuldades na sua determinação analítica, devido à grande variabilidade dos resultados. Convém salientar que o teor de Cd adicionado aos solos, para a maior dose aplicada, foi de 0,59 e 0,54 mg kg⁻¹, respectivamente para LR e AQ.

Não foi verificada a movimentação do Cd adicionado aos solos via lodo de esgoto uma vez que, não houve aumento nas quantidades presentes na camada de 20-40 cm. Também na análise dos lixiviados coletados, o teor de Cd foi inferior ao limite de detecção do método analítico empregado, o que evidencia que não houve lixiviação do elemento adicionado.

4.4.2.3. Correlações entre cádmio na planta e no solo

Os resultados das quantidades de Cd absorvidas pelas plantas e quantidades removidas pelos extratores HCl e DTPA após 118 dias da incubação,

foram analisados estatisticamente para se avaliar a existência ou não de correlações, visando a definição de qual extrator seria mais efetivo na avaliação das quantidades fitodisponíveis do elemento.

As variáveis correlacionadas, suas equações de regressão e respectivos coeficientes de determinação, são apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 - Equações de regressão e respectivos coeficientes de determinação (R^2) para correlações entre quantidades absorvidas de cádmio e quantidades removidas dos solos pelos extratores químicos.

Variáveis	Solos	Equação de regressão	R^2
Cd abs. x HCl	AQ e LR	**y = 0,04 + 0,19x	0,83
Cd abs. x DTPA	AQ e LR	**y = -0,12 + 0,12x	0,56
Cd abs. x HCl	AQ	**y = 0,06 + 0,20x	0,77
Cd abs. x HCl	LR	**y = -0,01 + 0,19x	0,92
Cd abs. x DTPA	AQ	*y = -0,24 + 0,17x	0,66
Cd abs. x DTPA	LR	*y = -0,04 + 0,08x	0,62

* Teste F significativo a 95%

** Teste F significativo a 99%

As melhores correlações, avaliadas através do coeficiente de determinação (R^2) das equações de regressão obtidas, foram para o extrator HCl. Quando se correlacionou as quantidades de Cd absorvida com as quantidades removidas pelo extrator no dois solos, obteve-se coeficiente de correlação 0,84. Isolando-se os dados obtidos pelo HCl em cada solo utilizado, observa-se que

para o Latossolo Roxo o extrator em questão apresentou resultados mais representativos do comportamento das plantas. Portanto, pode-se afirmar que nas condições do presente trabalho o HCl apresentou-se como um bom extrator para se avaliar a fitodisponibilidade do Cd. Entretanto, esses resultados não devem ser extrapolados para condições em que o Cd esteja presente em quantidades maiores, como por exemplo em solos tratados com lodo de esgoto por muitos anos, uma vez que o extrator em questão não foi testado para tais condições.

Com relação ao DTPA, obteve-se o melhor resultado para o solo Areia Quartzosa ($R^2 = 0,66$), no entanto, esse resultado é pouco conclusivo diante do fato desse extrator não ter removido o elemento presente no solo, em função da aplicação do lodo nas doses equivalentes a 50 e 100 Mg ha⁻¹.

4.4.3. Cobre

4.4.3.1. Cobre nas plantas

A absorção de Cu pelas plantas foi significativamente influenciada pelas doses de lodo de esgoto, pelos solos e pela interação desses fatores com o valor pH (Tabela 19).

Considerando o solo Areia Quartzosa, pode-se observar nos tratamentos com pH inicial 4,9 que, tanto os teores como as quantidades totais absorvidas nas parcelas que receberam lodo de esgoto foram significativamente superiores à testemunha, sendo o maior valor apresentado pela dose de 150 Mg ha⁻¹. Entre as doses de 50 e 100 Mg ha⁻¹ não se observam diferenças significativas.

Neste mesmo solo, a pH inicial 3,9, o tratamento com a dose 150 Mg ha⁻¹ apresenta-se, tanto para teor presente nas plantas como para o total absorvido, significativamente superior aos demais. Entre a testemunha e as doses de 50 e 100 Mg ha⁻¹ não se observam diferenças significativas.

Comparando-se apenas os tratamentos testemunha dentro do solo Areia Quartzosa, verifica-se que a pH inicial 3,9 as quantidades de Cu absorvidas foram superiores às do pH inicial 4,9. Cabe ressaltar que a testemunha dos tratamentos com pH inicial 4,9 constituiu-se de um tratamento adicional, que teve seu pH elevado com CaO de forma a se obter valores semelhantes aos existentes nos tratamentos com lodo. Desta maneira evidencia-se que a absorção do Cu nativo do solo foi maior no valor mais baixo de pH.

De maneira geral, pode-se observar que nos tratamentos em Areia Quartzosa pH inicial 3,9, a adição de lodo de esgoto na dose de 150 Mg ha⁻¹ proporcionou menores quantidades fitodisponíveis de Cu, o que pode ser atribuído a degradação mais lenta da matéria orgânica adicionada no baixo valor pH do solo.

Nos tratamentos com Latossolo Roxo em pH inicial 4,9, não se observam diferenças significativas para teores de Cu nas plantas. Para quantidades totais absorvidas, a dose de 150 Mg ha⁻¹ foi significativamente superior as demais. Essas mesmas observações podem ser feitas para os tratamentos com pH inicial 3,9.

Ao contrário do que ocorre para a Areia Quartzosa, nos tratamentos em Latossolo Roxo não se observam essas diferenças quando se comparam quantidades absorvidas de Cu entre tratamentos com diferentes pH iniciais. Isto vem ao encontro dos resultados obtidos para a degradação da carga orgânica adicionada, conforme discutido anteriormente.

Em termos médios, comparando-se os dois solos utilizados, tanto para teores como para totais absorvidos, observa-se que na Areia Quartzosa o Cu foi absorvido em quantidades significativamente maiores do que no Latossolo Roxo. Assim, tendo em vista que os teores considerados adequados para o micronutriente Cu, em plantas de milho, varia entre 6 e 20 $\mu\text{g g}^{-1}$ (MALAVOLTA *et al.*, 1989), verifica-se que somente para AQ, nas doses de 150 Mg ha^{-1} , os teores foram superiores à faixa considerada adequada. Conclui-se dessa maneira, que houve maior fitodisponibilidade do Cu, adicionado via lodo de esgoto, na Areia Quartzosa.

4.4.3.2. Avaliação da quantidade de cobre presente nos solos por extratores químicos

As quantidades de Cu removidas dos solos pelos extratores químicos (HCl e DTPA), aos 63 e 118 dias de incubação e o total lixiviado ao longo do experimento, são apresentadas na Tabela 23. Na Tabela 24 é apresentada a análise da variância dos resultados obtidos.

As quantidades de Cu removidas por ambos extratores, nos dois períodos de amostragem dos solos, aumentaram de acordo com as doses de lodo de esgoto empregadas.

Tabela 23 - Quantidades de cobre removidas dos solos pelos extratores químicos e total lixiviado ao longo do experimento.

Solos	pH Inicial (CaCl ₂)	Lodo ¹ (Mg ha ⁻¹)	Prof. (cm)	Cobre removido do solo (mg)				Total Lixiviado (mg)	
				63 DD Incubação		118 DD Incubação			
				HCl	DTPA	HCl	DTPA		
AQ	4,9	0 ⁽¹⁾	0 - 20	0,83	1,74	1,20	1,87	+	
			20 - 40	-	-	+	1,30		
		50	0 - 20	7,23	8,37	6,73	9,36	+	
			20 - 40	-	-	0,34	1,18		
		100	0 - 20	16,23	19,52	12,83	16,64	+	
			20 - 40	-	-	0,34	3,58		
		150	0 - 20	19,57	22,45	26,33	26,75	+	
			20 - 40	-	-	0,70	1,42		
		3,9	0	0 - 20	0,77	1,67	1,63	2,82	+
				20 - 40	-	-	0,40	1,36	
			50	0 - 20	7,47	7,76	8,30	9,08	+
				20 - 40	-	-	0,80	1,60	
	100		0 - 20	12,37	12,47	15,97	16,11	+	
			20 - 40	-	-	1,94	2,66		
	150	0 - 20	17,47	19,55	19,13	20,26	+		
		20 - 40	-	-	1,36	1,80			
LR	4,9	0 ⁽²⁾	0 - 20	2,67	4,12	3,57	4,49	+	
			20 - 40	-	-	6,71	8,57		
		50	0 - 20	8,10	13,17	14,16	14,67	+	
			20 - 40	-	-	6,43	5,63		
		100	0 - 20	14,97	17,21	18,84	21,91	+	
			20 - 40	-	-	6,62	6,08		
		150	0 - 20	25,41	25,18	32,61	36,37	+	
			20 - 40	-	-	9,76	9,74		
		3,9	0 ⁽²⁾	0 - 20	2,67	4,12	3,57	4,49	+
				20 - 40	-	-	6,71	8,57	
			50	0 - 20	8,34	9,85	14,28	15,76	+
				20 - 40	-	-	6,66	5,36	
	100		0 - 20	16,41	18,81	21,06	21,13	+	
			20 - 40	-	-	6,44	7,04		
	150	0 - 20	21,33	20,47	25,80	24,95	+		
		20 - 40	-	-	8,98	7,85			

⁽¹⁾ Tratamento adicional 1

⁽²⁾ Tratamento adicional 3

+ Valor abaixo do limite de detecção de método analítico empregado.

Tabela 24 - Análise da variância para as quantidades de cobre removidas dos solos.

Causas da Variação	Cobre removido do Solo (mg)			
	63 DD Incubação do Lodo		118 DD Incubação do Lodo	
	HCl	DTPA	HCl	DTPA
Solos	*	*	**	**
pH	ns	*	ns	*
Doses	**	*	**	**
Solos x pH	ns	ns	ns	ns
Solos x Doses	ns	ns	ns	ns
pH x Doses	ns	ns	ns	**
Solos x pH x Doses	ns	ns	ns	ns
dms 5% (Solos)	1,70	1,95	2,68	2,04
dms 5% (pH)	-	1,95	-	2,04
dms 5% (Doses)	3,21	3,67	5,06	3,84
dms 5% (Doses d. pH)	-	-	-	5,43
CV %	25,44	25,71	32,23	22,39

* - teste F significativo a 95 %

** - teste F significativo a 99 %

ns - não significativo

A semelhança entre quantidades removidas pelos dois extratores, nas duas épocas de amostragem e nos diferentes solos pode ser atribuída ao fato de que extratores de caráter ácido como HCl, tendem a remover quantidades do elemento próximas ao total que, no caso do Cu, foi compensado pela maior eficiência com que o DTPA remove formas ligadas a matéria orgânica que são as formas predominantes de Cu nos solos.

Em termos médios, maiores quantidades de Cu foram removidas, por ambos extratores, no Latossolo Roxo. Verifica-se com base nos resultados apresentados pelas testemunhas de ambos os solos que, as quantidades naturais do metal eram bem maiores neste solo. No entanto, a maior fitodisponibilidade do Cu na Areia Quartzosa, refletida pela maior quantidade do elemento absorvida

pelas plantas, pode também se explicar pelas diferenças texturais e mineralógicas entre os solos.

Pode se considerar que a movimentação do Cu ao longo das colunas de solos foi desprezível tendo em vista as quantidades removidas pelos extratores nas camadas de 20-40 cm, dos vários tratamentos. Também a análise dos lixiviados coletados ao longo do estudo, reforça a hipótese de que, nas condições do presente experimento, o Cu não se movimentou no perfil dos solos.

4.4.3.3. Correlações entre cobre na planta e no solo

São apresentadas na Tabela 25, as equações de regressão e respectivos coeficientes de determinação (R^2) para as quantidades totais de Cu absorvidas pelas plantas e as removidas dos solos pelos extratores químicos, ao final do experimento.

Tabela 25 - Equações de regressão e respectivos coeficientes de determinação (R^2) para correlações entre quantidades totais absorvidas de cobre e quantidades removidas dos solos pelos extratores químicos.

Variáveis	Solos	Equação	R^2
Cu abs. x HCl	AQ e LR	$^{**}y = 4,32 + 0,21x$	0,59
Cu abs. x DTPA	AQ e LR	$^{*}y = 5,67 + 0,21x$	0,56
Cu abs. x HCl	AQ	$^{*}y = 1,92 + 0,19x$	0,88
Cu abs. x HCl	LR	$^{*}y = -0,49 + 0,43x$	0,88
Cu abs. x DTPA	AQ	$^{*}y = 3,38 + 0,18x$	0,88
Cu abs. x DTPA	LR	$^{**}y = 0,71 + 0,43x$	0,80

* Teste F significativo a 95%

**Teste F significativo a 99%

Verifica-se pelo exame da Tabela 25, que o comportamento dos extratores foram semelhantes, obtendo-se correlações melhores quando considerado cada solo isoladamente devido ao comportamento diferenciado apresentado pelas plantas nesses solos.

De maneira geral, nas condições em que os dados foram obtidos, pode-se afirmar que ambos extratores apresentaram-se eficientes para a avaliação da fitodisponibilidade do Cu.

4.4.4. Crômio

4.4.4.1 Crômio nas plantas

A determinação do Cr nas plantas assim como a do Cd, apresentou resultados com alto coeficiente de variação. Dessa forma, quando se observa seus resultados, expressos na forma de teores ($\mu\text{g g}^{-1}$), torna-se complicado algum tipo de afirmação visto que, de uma maneira geral, os mesmos não foram coerentes com os tratamentos.

No entanto, quando se considera as quantidades totais absorvidas é possível se observar a influência significativa das doses de lodo de esgoto (Tabelas 18 e 19).

Para os tratamentos em Areia Quartzosa a pH inicial 4,9 e para o Latossolo Roxo em ambos pH iniciais, verifica-se nitidamente as diferenças entre as testemunhas e os tratamentos com lodo sendo que, em todos os casos, as plantas cultivadas nos solos que receberam doses equivalentes a 150 Mg ha^{-1} , apresentaram maiores quantidades de Cr absorvidas.

Nos tratamentos com Areia Quartzosa a pH inicial 3,9, as quantidades de Cr absorvidas não diferiram significativamente entre si. De forma semelhante ao que aconteceu para o Cd, a absorção do Cr deve ter sido influenciada pelo baixo valor pH desses tratamentos, na maior parte do período de crescimento das plantas.

4.4.4.2. Avaliação da quantidade de crômio presente nos solos por extratores químicos

Nas Tabelas 26 e 27 são apresentadas as quantidades de Cr removidas dos solos através da utilização dos diferentes extratores, aos 63 e 118 dias da incubação e os totais de Cr lixiviados ao longo do período experimental.

A semelhança do que ocorreu com os metais Cd e Cu, as quantidades totais de Cr removidas pelos extratores químicos foram crescentes a medida em que se aumentaram as doses de lodo de esgoto aplicadas.

Aos 63 dias da incubação, as quantidades de Cr removidas pelo DTPA, foram sempre menores do que as extraídas pelo HCl. Outro fato que se observa nesta amostragem, é que para o extrator HCl as quantidades removidas dos solos com pH inicial 3,9 foram significativamente menores que nos solos com pH inicial 4,9. Para o DTPA não se observa efeito do valor pH dos solos.

As mesmas observações feitas na primeira amostragem podem ser extrapoladas para aquela realizada aos 118 dias da incubação. Neste mesmo período, o extrator DTPA removeu Cr somente do solo Areia Quartzosa, em quantidades, em sua maioria, inferiores às extraídas no período anterior. No Latossolo Roxo não foi possível determinar Cr com o uso deste extrator pois as quantidades removidas estavam abaixo do limite de detecção do método analítico.

Tabela 26 - Quantidades de cromo removidas dos solos pelos extratores químicos e total lixiviado ao longo do experimento.

Solos	pH Inicial (CaCl ₂)	Lodo ¹ (Mg ha ⁻¹)	Prof. (cm)	Crômio removido do solo (mg)				Total Lixiviado (mg)
				63 DD Incubação		118 DD Incubação		
				HCl	DTPA	HCl	DTPA	
AQ	4,9	0 ⁽¹⁾	0 - 20	+	0,80	+	+	
			20 - 40	-	-	+	+	+
		50	0 - 20	2,30	0,85	2,00	+	
			20 - 40	-	-	+	+	+
		100	0 - 20	5,50	1,56	4,30	1,04	
			20 - 40	-	-	+	+	+
	150	0 - 20	6,43	1,73	6,93	1,93		
		20 - 40	-	-	+	+	+	
	3,9	0	0 - 20	+	0,81	+	+	
			20 - 40	-	-	+	+	+
		50	0 - 20	1,63	1,34	2,53	0,37	
			20 - 40	-	-	+	+	+
100		0 - 20	2,53	1,37	4,93	1,00		
		20 - 40	-	-	+	+	+	
150	0 - 20	4,37	1,74	6,57	1,47			
	20 - 40	-	-	+	+	+		
LR	4,9	0 ⁽²⁾	0 - 20	+	0,66	+	+	
			20 - 40	-	-	+	+	+
		50	0 - 20	1,17	0,69	2,10	+	
			20 - 40	-	-	+	+	+
		100	0 - 20	3,18	0,89	3,93	+	
			20 - 40	-	-	+	+	+
	150	0 - 20	5,40	0,92	6,21	0,38		
		20 - 40	-	-	+	+	+	
	3,9	0 ⁽²⁾	0 - 20	+	0,66	+	+	
			20 - 40	-	-	+	+	+
		50	0 - 20	1,68	0,77	1,83	+	
			20 - 40	-	-	+	+	+
100		0 - 20	3,06	0,78	4,26	+		
		20 - 40	-	-	+	+	+	
150	0 - 20	3,99	0,98	5,76	+			
	20 - 40	-	-	+	+	+		

⁽¹⁾ Tratamento adicional 1

⁽²⁾ Tratamento adicional 3

+ Valor abaixo do limite de detecção de método analítico empregado.

Tabela 27 - Análise da variância para as quantidades de crômio removidas dos solos.

Causas da Variação	Crômio removido do Solo (mg)			
	63 DD Incubação do Lodo		118 DD Incubação do Lodo	
	HCl	DTPA	HCl	DTPA
Solos	**	**	**	**
pH	**	ns	ns	ns
Doses	**	**	**	ns
Solos x pH	**	ns	ns	ns
Solos x Doses	ns	*	ns	*
pH x Doses	**	ns	ns	ns
Solos x pH x Doses	ns	ns	ns	ns
dms 5% (Solos)	0,37	0,15	0,29	0,44
dms 5% (pH)	0,37	-	-	-
dms 5% (Doses)	0,70	0,29	0,55	-
dms 5% (pH d. solos)	0,52	-	-	-
dms 5% (Solos d. doses)	-	0,31	-	0,87
dms 5% (Doses d. pH)	0,99	-	-	-
CV %	24,35	25,04	15,53	190,76

* - teste F significativo a 95%

** - teste F significativo a 99%

ns - não significativo

Os totais de Cr adicionados via lodo de esgoto, calculados com base na Tabela 6, foram de 5,90, 11,79 e 17,69 mg respectivamente para as doses equivalentes a 50, 100 e 150 Mg ha⁻¹. A partir desses dados, pode-se afirmar que as quantidades de crômio removidas por ambos extratores, estiveram muito aquém das adicionadas. Este fato é uma provável confirmação de que o Cr adicionado foi fortemente retido nos solos e que nenhum extrator utilizado foi eficaz na sua remoção.

Não foi detectado movimento do Cr para a camada de 20-40 cm. Da mesma maneira, na análise dos lixiviados coletados durante o período

experimental não foi possível avaliar sua presença pois, as quantidades estiveram abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

4.4.4.3. Correlações entre crômio na planta e no solo

Os resultados obtidos para correlações entre as quantidades totais de Cr nas plantas e as quantidades removidas dos solos pelos extratores químicos, são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Equações de regressão e respectivos coeficientes de determinação (R^2) para correlações entre as quantidades absorvidas de crômio e quantidades removidas dos solos pelos extratores químicos.

Variáveis	solos	Equação	R^2
Cr abs. x HCl	AQ e LR	$^{**}y = 0,53 + 0,16x$	0,58
Cr abs. x DTPA	AQ e LR	$^{*}y = -0,03 + 0,03x$	0,23
Cr abs. x HCl	AQ	$^{*}y = -0,67 + 0,24x$	0,62
Cr abs. x HCl	LR	$^{*}y = 0,93 + 0,13x$	0,64
Cr abs. x DTPA	AQ	$^{*}y = -0,36 + 0,06x$	0,59

* Teste F significativo a 95%

**Teste F significativo a 99%

Verifica-se que ambos extratores quando correlacionados para os dois solos conjuntamente, não apresentaram resultados satisfatórios.

Quando a correlação é feita considerando cada solo isoladamente, verifica-se uma melhoria no valor R^2 para o HCl. De maneira geral, os resultados

quanto a viabilidade do uso desse extrator para se prever a capacidade de um determinado solo em fornecer Cr às plantas, foram pouco conclusivos.

4.4.5. Manganês

4.4.5.1. Manganês nas plantas

Para os teores de Mn, verifica-se que nos solos com pH inicial 4,9 não ocorreram diferenças significativas entre os tratamentos (Tabelas 18 e 19). Isto sugere que a adição do lodo de esgoto nesses solos, não teve efeito sobre a fitodisponibilidade do metal. Entretanto, quando se considera, para esses mesmos tratamentos, as quantidades totais de Mn absorvidas, constata-se diferenças significativas entre as testemunhas e os tratamentos com lodo de esgoto. Neste caso, o acúmulo do Mn nas plantas pode ser atribuído ao maior crescimento das mesmas, proporcionado pelo efeito fertilizante do lodo de esgoto e a disponibilidade do elemento naturalmente existente nos solos.

Convém salientar que as quantidades absorvidas pelas plantas nos tratamentos com lodo foram comparadas a testemunhas com pH corrigido, portanto semelhantes aos atingidos com as doses de lodo, podendo-se, dessa forma, verificar que para o metal em questão o fator relevante foi o pH, a quantidade de metal nativo do solo e não o lodo aplicado (HANDRECK, 1995).

A influência do pH foi ainda mais evidente nos tratamentos com Areia Quartzosa pH inicial 3,9. Através dos resultados, observa-se que a testemunha (pH 4,6 durante o crescimento das plantas) apresentou as maiores quantidades absorvidas do metal, que decresceram a medida que se aumentou a dose de lodo de esgoto aplicada pois, conforme já se discutiu, o mesmo contribuiu para a elevação do valor pH dos solos.

De maneira geral, os resultados obtidos para o manganês nas condições estudadas, sugerem que as quantidades do metal acrescidas aos solos via lodo de esgoto não fazem frente as grandes quantidades que tais solos apresentam em sua constituição natural.

4.4.5.2. Avaliação da quantidade de manganês presente nos solos por extratores químicos

As quantidades de manganês removidas dos solos pelos dois extratores químicos e a análise da variância desses resultados são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 29 e 30.

Conforme pode-se observar nestas Tabelas, apesar da significância do fator dose, as diferenças entre as quantidades removidas do metal nos tratamentos testemunha e as removidas nos tratamentos com lodo, foram muito pequenas e variáveis.

Por ocasião da primeira amostragem dos solos, aos 63 dias da incubação, pode-se observar, em termos gerais, que as quantidades removidas de Mn pelo extrator HCl foram maiores do que as removidas pelo DTPA nos tratamentos com os solos a pH inicial 4,9. Para os solos a pH inicial 3,9, observa-se o contrário/ Percebe-se ainda que a valores pH mais baixos, a extração do manganês pelo DTPA foi facilitada, assim como pelas plantas.

Aos 118 dias da incubação, as quantidades removidas pelo HCl superaram as removidas pelo DTPA em todos os tratamentos, não se observando mais efeitos de baixos valores pH.

Tabela 29 - Quantidades de manganês removidas dos solos pelos extratores químicos e total lixiviado ao longo do experimento.

Solos	pH Inicial (CaCl ₂)	Lodo ¹ (Mg ha ⁻¹)	Prof. (cm)	Manganês removido do solo (mg)				Total Lixiviado (mg)	
				63 DD Incubação		118 DD Incubação			
				HCl	DTPA	HCl	DTPA		
AQ	4,9	0 ⁽¹⁾	0 - 20	87,40	46,85	109,00	36,75	3,52	
			20 - 40	-	-	14,64	8,14		
		50	0 - 20	103,90	55,71	118,27	46,56	7,80	
			20 - 40	-	-	10,00	4,44		
		100	0 - 20	106,73	60,86	119,07	63,26	9,35	
			20 - 40	-	-	8,54	4,90		
		150	0 - 20	111,37	76,73	127,20	72,19	9,00	
			20 - 40	-	-	9,76	3,76		
		3,9	0	0 - 20	40,97	41,90	71,50	29,51	68,43
				20 - 40	-	-	6,04	5,50	
			50	0 - 20	51,73	95,13	117,77	32,82	29,05
				20 - 40	-	-	1,14	0,70	
	100		0 - 20	60,23	97,66	139,47	35,47	9,90	
			20 - 40	-	-	0,86	0,20		
	150	0 - 20	71,13	104,89	144,13	35,92	8,13		
		20 - 40	-	-	2,76	1,92			
LR	4,9	0 ⁽²⁾	0 - 20	101,76	81,73	117,24	81,77	0,78	
			20 - 40	-	-	96,84	124,45		
		50	0 - 20	118,68	89,80	122,40	86,73	2,17	
			20 - 40	-	-	65,65	109,76		
		100	0 - 20	133,56	92,72	140,28	92,94	5,40	
			20 - 40	-	-	93,78	85,18		
		150	0 - 20	139,68	220,79	141,36	96,53	19,73	
			20 - 40	-	-	100,80	94,66		
		3,9	0 ⁽²⁾	0 - 20	101,76	81,73	117,24	81,77	0,78
				20 - 40	-	-	96,84	124,45	
			50	0 - 20	110,64	95,11	124,20	88,68	58,28
				20 - 40	-	-	86,71	59,29	
	100		0 - 20	132,72	216,69	141,12	95,20	70,94	
			20 - 40	-	-	64,58	42,82		
	150	0 - 20	134,64	224,78	148,80	107,92	65,13		
		20 - 40	-	-	82,98	44,80			

⁽¹⁾ Tratamento adicional 1

⁽²⁾ Tratamento adicional 3

+ Valor abaixo do limite de detecção de método analítico empregado.

Tabela 30 - Análise da variância para as quantidades de manganês removidas dos solos.

Causas da Variação	Manganês removido do Solo (mg)			
	63 DD Incubação do Lodo		118 DD Incubação do Lodo	
	HCl	DTPA	HCl	DTPA
Solos	**	**	**	**
pH	**	*	ns	**
Doses	**	**	**	**
Solos x pH	**	ns	ns	**
Solos x Doses	ns	ns	**	ns
pH x Doses	ns	ns	**	ns
Solos x pH x Doses	ns	ns	**	*
dms 5% (Solos)	7,95	27,15	3,76	5,10
dms 5% (pH)	7,95	27,15	-	5,10
dms 5% (Doses)	14,97	51,15	7,08	9,62
dms 5% (pH d. solos)	11,24	-	-	7,22
dms 5% (Solos d. doses)	-	54,30	7,52	-
dms 5% (Doses de pH)	-	-	10,02	-
dms 5% (Doses d. solos d. pH)	-	-	14,17	-
CV %	13,41	43,75	5,10	12,78

* - teste F significativo a 95 %

** - teste F significativo a 99 %

ns - não significativo

Quando se comparam quantidades removidas por ambos extratores nas duas épocas de amostragem, verifica-se que, em termos médios, foram determinadas maiores quantidades do metal nos tratamentos com o Latossolo Roxo. Isto se deve, provavelmente, às maiores quantidades naturais do metal que esses solos contém ou seja, que são próprios de sua constituição mineralógica.

Os totais de Mn adicionados via lodo de esgoto, calculados com base na Tabela 6, foram 2,80, 5,60 e 8,40 mg respectivamente para as doses equivalentes a 50, 100 e 150 Mg ha⁻¹. Observa-se com base nesses dados que,

frente às quantidades removidas pelos extratores, as quantidades adicionadas pelo lodo foram insignificantes.//Assim, estes dados reforçam a tese de que a adição do lodo de esgoto aos solos não representou, necessariamente, acréscimo na absorção de Mn pelas plantas//

Foram determinadas grandes quantidades de Mn nos lixiviados coletados no decorrer do experimento. No entanto, pode-se afirmar que essa movimentação não foi dependente do lodo de esgoto aplicado.

4.4.5.3. Correlações entre manganês na planta e no solo

Os extratores químicos utilizados não apresentaram correlações significativas com as quantidades do metal absorvidas pelas plantas em nenhum dos solos utilizados. Este fato se explica pelas grandes quantidades do metal presente naturalmente nos solos e pela ausência de comportamento diferenciado entre os vários tratamentos, conforme já mencionado anteriormente.

4.4.6. Níquel

4.4.6.1. Níquel nas plantas

Pelo exame das Tabelas 18 e 19 se observa que, quando se consideram teores absorvidos, somente os tratamentos com Areia Quartzosa a pH inicial 4,9 apresentaram diferenças significativas entre a testemunha e os tratamentos com lodo. Entretanto, observa-se uma tendência crescente nos teores de Ni a medida em que se aumenta a dose de lodo de esgoto aplicada.

Nos tratamentos com Areia Quartzosa a pH inicial 3,9, se observa o alto teor de Ni na testemunha e nos tratamentos com lodo. Tendo em vista que esses tratamentos apresentaram baixos valores pH durante o período de crescimento das plantas, sugere-se que a biodisponibilidade do Ni nativo provavelmente foi aumentada nessa condição de acidez. Apenas nos tratamentos com a maior dose de lodo aplicada, se observa uma tendência a aumento no teor presente nas plantas.

Com relação as quantidades totais absorvidas, observam-se os maiores valores nos tratamentos que receberam a dose de 150 Mg ha⁻¹ em ambos os solos. Conforme já salientado anteriormente, nesses tratamentos foram verificadas as maiores produções de matéria seca e, conseqüentemente, a maior quantidade do metal absorvida é um indicativo da maior fitodisponibilidade do mesmo.

Apesar do teor de Ni presente no lodo de esgoto ter sido o fator limitante no cálculo das doses adicionadas e se ter observado uma tendência de seu acúmulo em plantas, ainda não se pode fazer afirmações acerca de uma eventual fitotoxicidade uma vez que, não se conhece o grau de tolerância das plantas à esse metal. A esse fato acrescenta-se o desconhecimento do comportamento do Ni nesses solos quando presente em quantidade maior do que a adicionada.

4.4.6.2. Avaliação da quantidade de níquel presente nos solos por extratores químicos

Nas Tabelas 32 e 33 se observa que as quantidades de Ni removidas pelos extratores HCl e DTPA, nas duas épocas da amostragem dos solos, aumentaram conforme as doses de lodo de esgoto aplicadas, sendo as quantidades

do metal removidas pelo HCl superiores as removidas pelo DTPA. Para o extrator DTPA, verifica-se o efeito do pH do solo, sendo as maiores quantidades removidas nos tratamentos com pH inicial 4,9.

Na segunda amostragem dos solos, aos 118 dias da incubação, as quantidades removidas por ambos extratores foram maiores em relação ao período anterior e isso associado a maior remoção do elemento pelo HCl, pode indicar ser o Ni um elemento que ocorre nos solos, predominantemente, sob forma inorgânica.

Quando se comparam quantidades removidas por ambos extratores nos diferentes solos, observa-se que na Areia Quartzosa houve recuperação de maior quantidade do Ni adicionado, o que pode significar maior retenção do elemento pelo complexo sortivo do LR. A maior extração do elemento na AQ, não é correspondente aquelas removidas pelas plantas pois, as mesmas não mostraram diferenças significativas nas quantidades absorvidas nos dois solos.

Os totais de Ni adicionados via lodo de esgoto, calculados com base na Tabela 6, foram 4,85, 9,70 e 14,55 mg respectivamente para as doses equivalentes a 50, 100 e 150 Mg ha⁻¹. Dessa forma, constata-se que nenhum dos extratores foi eficiente na recuperação do Ni adicionado via lodo.

Não foi verificada a movimentação do Ni adicionado para a camada de 20-40 cm dos solos. Na análise dos lixiviados coletados, o teor de Ni foi inferior ao limite de detecção do método analítico utilizado, o que evidencia a pouca expressividade da lixiviação desse metal nas condições em que se realizou o experimento.

Tabela 32 - Quantidades de níquel removidas dos solos pelos extratores químicos e total lixiviado ao longo dos experimentos.

Solos	pH Inicial (CaCl ₂)	Lodo ¹ (Mg ha ⁻¹)	Prof. (cm)	Níquel removido do solo (mg)				Total Lixiviado (mg)	
				63 DD Incubação		118 DD Incubação			
				HCl	DTPA	HCl	DTPA		
AQ	4,9	0 ⁽¹⁾	0 - 20	0,40	+	+	+		
			20 - 40	-	-	+	+	+	
		50	0 - 20	4,03	1,65	3,53	2,87		
			20 - 40	-	-	+	+	+	
		100	0 - 20	6,10	4,55	7,07	5,73		
			20 - 40	-	-	+	+	+	
		150	0 - 20	7,77	5,22	11,70	8,17		
			20 - 40	-	-	+	+	+	
		3,9	0	0 - 20	0,93	+	+	+	
				20 - 40	-	-	+	+	+
	50		0 - 20	2,53	0,66	4,00	3,36		
			20 - 40	-	-	+	+	+	
	3,9	100	0 - 20	4,47	0,79	8,10	5,65		
			20 - 40	-	-	+	+	+	
150		0 - 20	5,01	3,91	10,77	5,71			
		20 - 40	-	-	+	+	+		
LR	4,9	0 ⁽²⁾	0 - 20	0,66	+	+	+		
			20 - 40	-	-	+	+	+	
		50	0 - 20	1,77	1,18	3,18	2,56		
			20 - 40	-	-	+	+	+	
		100	0 - 20	4,56	1,72	6,15	4,00		
			20 - 40	-	-	+	+	+	
		150	0 - 20	5,75	4,07	8,31	5,92		
			20 - 40	-	-	+	+	+	
		3,9	0 ⁽²⁾	0 - 20	0,66	+	+	+	
				20 - 40	-	-	+	+	+
	50		0 - 20	2,73	1,16	3,54	2,20		
			20 - 40	-	-	+	+	+	
	100	0 - 20	4,98	2,58	6,18	4,27			
		20 - 40	-	-	+	+	+		
150	0 - 20	5,94	2,68	9,03	4,88				
	20 - 40	-	-	+	+	+			

⁽¹⁾ Tratamento adicional 1

⁽²⁾ Tratamento adicional 3

+ Valor abaixo do limite de detecção de método analítico empregado.

Tabela 33 - Análise da variância para as quantidades de níquel removidas dos solos.

Causas da Variação	Níquel removido do Solo (mg)			
	63 DD Incubação do Lodo		118 DD Incubação do Lodo	
	HCl	DTPA	HCl	DTPA
Solos	ns	*	**	**
pH	ns	**	ns	ns
Doses	**	**	**	**
Solos x pH	*	**	ns	ns
Solos x Doses	ns	ns	ns	ns
pH x Doses	ns	*	ns	**
Solos x pH x Doses	ns	**	ns	ns
dms 5% (Solos)	-	0,39	0,70	0,43
dms 5% (pH)	-	0,39	-	-
dms 5% (Doses)	1,63	0,73	1,31	0,81
dms 5% (pH d. solos)	1,22	0,55	-	-
dms 5% (Doses d. pH)	-	1,03	-	1,15
dms 5% (Doses d. solos d. pH)	-	1,46	-	-
CV %	40,96	34,87	23,21	21,18

* - teste F significativo a 95%

** - teste F significativo a 99%

ns - não significativo

4.4.6.3. Correlações entre Ni na planta e no solo

Os resultados das correlações entre as quantidades totais de Ni absorvidas pelas plantas e as removidas dos solos pelos extratores químicos são apresentados na Tabela 34, onde se observa que, de maneira geral, o extrator DTPA se correlacionou melhor do que o HCl.

Tabela 34 - Equações de regressão e respectivos coeficientes de determinação (R^2) para correlações entre as quantidades totais absorvidas de níquel e quantidades removidas dos solos pelos extratores químicos.

Variáveis	solos	Equação	R^2
Ni abs. x HCl	AQ e LR	$\hat{y} = -1,09 + 0,75x$	0,71
Ni abs. x DTPA	AQ e LR	$\hat{y} = -0,69 + 0,50x$	0,76
Ni abs. x HCl	AQ	$\hat{y} = -1,39 + 0,86x$	0,85
Ni abs. x HCl	LR	$\hat{y} = -0,56 + 0,62x$	0,58
Ni abs. x DTPA	AQ	$\hat{y} = -0,64 + 0,56x$	0,85
Ni abs. x DTPA	LR	$\hat{y} = -0,63 + 0,43x$	0,72

* Teste F significativo a 95%

** Teste F significativo a 99%

Na Areia Quartzosa, os dois extratores se comportaram de maneira semelhante porém, quando se considera o Latossolo Roxo, a melhor correlação foi obtida com as quantidades removidas pelo DTPA.

Embora o HCl tenha removido maiores quantidades do Ni presente nos solos é lícito supor que o extrator DTPA será mais eficiente na previsão de quantidades fitodisponíveis de Ni. Isto é concordante com KELLING *et al.* (1977), os quais afirmaram que o DTPA pode ser usado para prever as quantidades de Ni em plantas de centeio, sorgo e milho.

4.4.7. Zinco

4.4.7.1. Zinco nas plantas

Os teores de Zn nas plantas tratadas com lodo foram significativamente maiores do que as testemunhas nos tratamentos com a Areia Quartzosa nos dois pH iniciais, e no Latossolo Roxo a pH inicial 3,9. Para os tratamentos no Latossolo Roxo a pH inicial 4,9, somente a maior dose de lodo (150 Mg ha⁻¹) diferiu significativamente da testemunha (Tabelas 18 e 19).

Quando se consideram quantidades totais absorvidas pelas plantas, observa-se que em todos os tratamentos houveram diferenças significativas entre testemunhas e tratamentos com lodo. Também verifica-se maiores quantidades de Zn nas plantas provenientes dos tratamentos com a dose de 150 Mg ha⁻¹. De uma maneira geral, a aplicação das doses 50 e 100 Mg ha⁻¹ proporcionou quantidades semelhantes de Zn nas plantas.

O fator pH dos solos também influenciou significativamente a absorção do Zn. Dessa forma, comparando-se os tratamentos com diferentes pH iniciais dentro de cada solo, constata-se que nos tratamentos com pH inicial 3,9, as quantidades absorvidas do metal foram superiores aos demais tratamentos. Isto evidencia o efeito de baixos valores pH dos solos no sentido de aumentar a fitodisponibilidade do Zn (KING & HAJJAR, 1990; KUO, 1990; XUE & HARRISON, 1991; SMITH, 1994).

Em plantas de milho, os teores de Zn entre 15 e 50 µg g⁻¹ são considerados adequados (MALAVOLTA *et al.*, 1989). Assim, observa-se que em todos os tratamentos com as doses de 150 Mg ha⁻¹ os teores nas plantas se apresentaram bem acima dessa faixa, o que pode sugerir que plantas cultivadas

em solos tratados com lodo de esgoto, durante vários anos podem apresentar problemas relacionados com a fitotoxicidade causada pelo elemento Zn.

4.4.7.2. Avaliação da quantidade de zinco presente nos solos por extratores químicos

As quantidades de Zn removidas pelos extratores HCl e DTPA aumentaram de acordo com as doses de lodo de esgoto empregadas (Tabelas 35 e 36).

De maneira geral, as quantidades removidas dos solos pelo extrator HCl foram maiores do que as removidas pelo DTPA, sendo que para um mesmo extrator não se observam diferenças entre as épocas de amostragem, exceção feita aos tratamentos com Areia Quartzosa a pH inicial 3,9, onde as quantidades removidas aos 118 dias da incubação foram maiores do que as removidas no período anterior.

O fator pH influenciou as quantidades removidas de Zn pelo extrator DTPA, na primeira amostragem, nos tratamentos com Areia Quartzosa a pH inicial 3,9.

Os totais de Zn adicionados via lodo de esgoto, calculados com base na Tabela 6, foram 32,05, 64,11 e 96,16 mg respectivamente para as doses equivalentes a 50, 100 e 150 Mg ha⁻¹. Dessa forma, por comparação com os resultados da Tabela 35, pode-se verificar que nenhum dos extratores removeu quantidades de zinco próximas do total.

Tabela 35 - Quantidades de zinco removidas dos solos pelos extratores químicos e total lixiviado ao longo do experimento.

Solos	pH Inicial (CaCl ₂)	Lodo ¹ (Mg ha ⁻¹)	Prof. (cm)	Zinco removido do solo (mg)				Total Lixiviado (mg)	
				63 DD Incubação		118 DD Incubação			
				HCl	DTPA	HCl	DTPA		
AQ	4,9	0 ⁽¹⁾	0 - 20	3,30	3,74	3,03	3,44	0,18	
			20 - 40	-	-	1,66	1,16		
		50	0 - 20	27,50	21,73	25,60	18,24	0,27	
			20 - 40	-	-	+	1,54		
		100	0 - 20	59,77	60,04	42,41	44,44	0,29	
			20 - 40	-	-	+	1,26		
		150	0 - 20	70,33	68,87	71,63	62,70	0,27	
			20 - 40	-	-	1,16	1,36		
		3,9	0	0 - 20	3,43	4,44	2,87	4,43	1,30
				20 - 40	-	-	+	1,16	
			50	0 - 20	10,90	8,06	29,50	26,12	1,14
				20 - 40	-	-	2,66	2,58	
	100		0 - 20	24,67	17,05	57,70	47,13	0,53	
			20 - 40	-	-	1,64	1,86		
	LR	4,9	0 ⁽²⁾	0 - 20	2,19	3,04	0,33	3,95	0,02
				20 - 40	-	-	2,38	1,93	
			50	0 - 20	21,99	19,87	26,04	22,40	0,04
				20 - 40	-	-	1,94	1,66	
100			0 - 20	43,59	42,00	46,11	42,56	0,04	
			20 - 40	-	-	1,76	1,48		
150			0 - 20	76,29	58,26	75,09	73,29	0,05	
			20 - 40	-	-	3,82	3,10		
3,9			0 ⁽²⁾	0 - 20	2,19	3,04	0,33	3,95	0,02
				20 - 40	-	-	2,38	1,93	
			50	0 - 20	24,06	17,63	26,73	22,28	0,11
				20 - 40	-	-	2,47	1,80	
		100	0 - 20	45,15	40,50	47,28	39,34	0,11	
			20 - 40	-	-	2,39	2,09		
150		0 - 20	62,31	42,43	69,84	55,07	0,10		
		20 - 40	-	-	3,96	2,48			

⁽¹⁾ Tratamento adicional 1⁽²⁾ Tratamento adicional 3

+ Valor abaixo do limite de detecção de método analítico empregado.

Tabela 36 - Análise da variância para as quantidades de zinco removidas dos solos.

Causas da Variação	Zinco removido do Solo (mg)			
	63 DD Incubação do Lodo		118 DD Incubação do Lodo	
	HCl	DTPA	HCl	DTPA
Solos	*	ns	ns	ns
pH	**	**	ns	ns
Doses	**	**	**	**
Solos x pH	**	**	*	*
Solos x Doses	ns	ns	ns	ns
pH x Doses	**	**	**	**
Solos x pH x Doses	*	*	ns	ns
dms 5% (Solos)	4,48	-	-	-
dms 5% (pH)	4,48	4,80	-	-
dms 5% (Doses)	8,44	9,04	3,96	6,05
dms 5% (pH d. solos)	6,34	6,78	2,97	4,54
dms 5% (Doses d. pH)	11,95	12,78	5,60	8,56
dms 5% (Doses d. solos d. pH)	16,88	18,07	-	-
CV %	23,49	29,45	9,61	16,56

* - teste F significativo a 95%

** - teste F significativo a 99%

ns - não significativo

Observando-se as quantidades de Zn removidas pelos extratores nas camadas de 20-40cm dos solos, que foram semelhantes em todos os tratamentos, poder-se-ia concluir pela não movimentação do Zn ao longo das colunas de solo. Porém, quando se consideram as quantidades totais lixiviadas, verifica-se que tal elemento tende a se mover para camadas de subsuperfície dos solos, sendo esse fenômeno mais evidente na Areia Quartzosa. Estes fatos evidenciam a possibilidade do caminhar do Zn ao longo do perfil quando adicionado em quantidades maiores que as utilizadas no presente experimento ou em solos com baixa capacidade de retenção de íons como os solos arenosos.

4.4.7.3. Correlações entre zinco na planta e no solo

As correlações entre as quantidades totais de Zn absorvidas pelas plantas e as removidas dos solos pelos extratores químicos bem como, o coeficiente de determinação (R^2) destas equações são apresentados na Tabela 37.

Tabela 37 - Equações de regressão e respectivos coeficientes de determinação (R^2) para correlações entre quantidades totais absorvidas de zinco e quantidades removidas dos solos pelos extratores químicos.

Variáveis	solos	Equação	R^2
Zn abs. x HCl	AQ e LR	$^{**}y = -0,92 + 0,23x$	0,76
Zn abs. x DTPA	AQ e LR	$^{**}y = -0,30 + 0,21x$	0,70
Zn abs. x HCl	AQ	$^{*}y = 1,49 + 0,21x$	0,67
Zn abs. x HCl	LR	$^{**}y = -3,06 + 0,24x$	0,85
Zn abs. x DTPA	AQ	$^{*}y = 3,52 + 0,17x$	0,61
Zn abs. x DTPA	LR	$^{**}y = -6,16 + 0,25x$	0,83

* Teste F significativo a 95 %

** Teste F significativo a 99 %

* O exame da Tabela 37 mostra que entre as correlações efetuadas, as que apresentaram maiores coeficientes de determinação foram aquelas realizadas para o Latossolo Roxo, independente do extrator utilizado. Os mais baixos coeficientes de determinação para a Areia Quartzosa pode ser explicado pela absorção do metal não proporcional as quantidades aplicadas via lodo, o que indica que nesse solo nenhum dos extratores utilizados foi eficiente para estimar a fitodisponibilidade do elemento.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

De uma maneira geral, pode-se inferir que a degradação da matéria orgânica adicionada via lodo de esgoto apresentou-se totalmente degradada aos 63 dias da incubação para ambos os solos utilizados. Essa degradação contribuiu para a elevação do valor pH dos solos ao longo do período experimental.

A lixiviação de formas nitrogenadas ($\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$) aumentou com as doses aplicadas de lodo de esgoto, embora não se tenha observado uma proporcionalidade entre aumento das doses e quantidades lixiviadas. Na Areia Quartzosa as perdas de $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$ ocorreram em maiores quantidades, sugerindo que, nesses solos, a adição de elevadas quantidades de resíduos orgânicos pode representar riscos ao ambiente.

Com relação aos metais pesados adicionados, via lodo de esgoto, aos solos, verificou-se uma tendência de aumento na sua fitodisponibilidade com a elevação das doses aplicadas de lodo, exceção feita apenas ao Mn. Com a aplicação da dose equivalente a 150 Mg ha^{-1} esse fenômeno foi mais evidente. No entanto, no caso de aplicações de lodo, por vários anos sucessivos, acredita-se que essa tendência seria generalizada para todas as doses.

Correlações entre metais nas plantas e nos solos mostraram a eficiência dos extratores químicos utilizados, na previsão da fitodisponibilidade dos mesmos. O extrator CaCl_2 não foi eficiente na previsão da fitodisponibilidade pois, as quantidades de metais removidas dos solos pelo mesmo, estiveram abaixo do

limite de detecção do método analítico empregado sendo que, esse não foi o comportamento apresentado pelas plantas. O HCl apresentou boas correlações com o Cd absorvido em ambos os solos. O Cu removido pelo HCl e pelo DTPA se correlacionou muito bem com o absorvido pelas plantas, considerando cada solo isoladamente. Na Areia Quartzosa as correlações para o metal Ni foram boas com ambos os extratores ao passo que, no Latossolo Roxo o DTPA foi melhor. Com relação ao Zn, os dois extratores apresentaram melhores resultados no Latossolo Roxo. Nenhum extrator foi eficiente na previsão de quantidades fitodisponíveis de Cr

Embora tenha-se obtido bons resultados com um ou outro extrator químico, dependendo do metal pesado em questão, ressalta-se a importância de novos estudos para se confirmar a eficiência desses extratores em solos tratados com lodo de esgoto em maiores quantidades e períodos de tempo visto que, ainda não se conhece bem as possíveis interações desses metais nos diversos tipos de solos assim como, as alterações químicas dos mesmos ao longo do tempo.

Não foi possível associar os resultados obtidos por este trabalho com os critérios de adição de metais pesados a solos proposto por MATTIAZZO-PREZOTTO (1994) pois, provavelmente as quantidades de metais adicionadas nas diversas doses foram muito pequenas e não estiveram fitodisponíveis como na ocasião dos experimentos conduzidos pelo autor, que utilizou sais como fonte de metais. No entanto, isto não descarta a hipótese desses critérios serem aplicáveis a solos que receberam metais via lodo de esgoto durante longos períodos e em grandes quantidades. Ressalta-se, portanto, a necessidade de outros estudos conduzidos por maiores períodos de tempo como uma forma de atingir resultados mais conclusivos.

A movimentação e ou a lixiviação dos metais ao longo das colunas de solos foi evidente apenas para Mn e Zn. Para o Mn, verificou-se que a lixiviação ocorrida não foi devida as quantidades adicionadas via lodo de esgoto e sim a abundância desse metal nos solos utilizados no experimento. A aplicação do lodo de esgoto proporcionou aumentos nas quantidades lixiviadas de Zn, principalmente no solo Areia Quartzosa. Este fato mostra, desde já, que o Zn é um metal que causa certa preocupação, tendo em vista a grande quantidade presente no lodo, sua relativa facilidade de movimentação no perfil dos solos e o desconhecimento dos seus efeitos sobre o ambiente.

6. CONCLUSÕES

- A maior parte da carga orgânica adicionada via lodo de esgoto apresentou-se degradada aos 63 dias da incubação nos dois diferentes tipos de solos. Essa degradação contribuiu para a elevação do valor pH dos solos, proporcionalmente a dose aplicada;
- A degradação da carga orgânica promoveu o aumento de formas nitrogenadas potencialmente lixiviáveis. Na Areia Quartzosa esse fato foi mais evidente, indicando que nesse tipo de solo devem haver preocupações a respeito;
- A adição de lodo de esgoto aos solos promoveu o aumento da concentração dos metais Cd, Cu, Cr, Ni e Zn nos mesmos, entretanto evidências do aumento da fitodisponibilidade desses metais só foram observadas quando a dose aplicada foi equivalente a 150 Mg ha^{-1} ;
- O uso de extratores químicos para a previsão da fitodisponibilidade deve ser função do metal em estudo e do tipo de solo onde ele está presente, não existindo um único extrator que se correlacione adequadamente para todos os metais, tendo em vista as variáveis existentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAXTER, J.C.; AGUILLAR, M.; BROWN, K. Heavy metals and persistent organics at a sewage sludge disposal site. **Journal Environmental Quality**, Madison, **15** (3):133-6, 1983.
- BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, **13**(2):187-92, 1989.
- BETTIOL, W. & CARVALHO, P.C.T. Utilização do lodo de esgoto primário e fertilizantes organomineral IPT na cultura do milho. **Fertilizantes**, São Paulo, **4**(1):14-5, 1982.
- CHANEY, R.L. Metal speciation and interactions among elements affect trace element transfer in agricultural and environmental food-chains. In: KRAMER, J.R. & ALLEN, H.E., ed. **Metal speciation theory analysis and application**. Chelsea, Lewis Publ., 1988. p.219-60.
- 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.C.; LOGAN, T.J.; RYAN, J.A. **Land application of sludge**. Chelsea, Lewis Publ., 1987. p.53-66.
- DoE/NWC (Departament of the Environment/National Water Council) Report of the subcommittee on the disposal of sewage sludge to land. **DoE/NWC Standing Tech Comm. Rep. 20**, DoE, London, p. 46-58, 1981.

- DOWDY, R.H. & VOLK, V.V. Movement of heavy metals in soils. In: NELSON, D.W.; ELRICK, D.E.; TANJY, K.K. **Chemical mobility and reactivity in soil systems**. Madison, Soil Science Society of America, 1983. p. 229-40.
- GAINES, T.P. & GAINES, S.T. Soil texture effect on nitrate leaching in soil percolates. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, **25** (13/14): 2651-70, 1994.
- GALLOWAY, H.M. & JACOBS, L.M. **Sewage sludge I. Characteristics and management in utilization of municipal sewage sludges on land for agricultural production**. Washington: NORTH CENTRAL REGIONAL EXTENTION PUBLICATION, 1977. P.3-17.
- GLÓRIA, N.A. da. Uso agronômico de resíduos. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 22, Piracicaba, 1992. **Anais**, editado por A.R. Dechen e outros. Campinas, Fundação Cargill, 1992. p.195-212.
- GUNN, A.M.; WINNARD, D.A.; HUNT, D.T.E. Trace metal speciation in sediments and soils. In: KRAMER, J.R. & ALLEN, H.E., ed. **Metal speciation theory analysis and application**. Chelsea, Lewis Publ., 1988. P.261-93.
- HADDAD, K.S. & EVANS, J.C. Assessment of chemical methods for extracting zinc, manganese, copper and iron from new south wales soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, **24**(1/2): 29-44, 1993.
- HANDRECK, K.A. Forms and extractability of manganese in potting media. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, **26** (3/4): 317-28, 1995.

- HANI, H. & GUPTA, S. Reasons to use neutrol salts solutions to assess the metal impact on plant and soils. In: LESCHBER, R.; DAVIES, R.D.; L'HERMITÉ, P. **Chemical methods for assessing bioavailability metals in sludge and soils.** London, Elsevier, 1985. p.42-8.
- HAQ, A.U.; BATES, T.E.; SOON, Y.K. Comparasion of extractants for plant available zinc, cadmium, nickel and copper in contaminated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, 44:772-7, 1980.
- HERNANDEZ, T.; GARCÍA, C.; COSTA, F.; VALERO, J.; AYUSO, M. Utilizacion de residuos urbanos como fertilizantes organicos. **Suelo y Planta**, Madrid, 2(3): 373-83, 1992.
- JUSTE, C. & SOLDA, P. Factors influencing heavy metal availability in field experiments with sewage sludges In: LESCHBER, R.; DAVIES, R.D.; L'HERMITÉ, P. **Chemical methods for assessing bioavailability metals in sludge and soils.** London, Elsevier, 1985.p. 32-41.
- KELLING, K.A.; KEENEY, D.R.; WALSH, L.M.; RYAN, J.A. A field study of the agricultural use of sewage sludge: III. Effect on uptake and extractability of sludge-borne metals. **Journal Environmental Quality**, Madison, 6: 352-8, 1977.
- KIEKENS, L. & COTTENIE, A. Principles of investigation on the mobility and plant uptake of heavy metals. In: LESCHBER, R.; DAVIES, R.D.; L'HERMITÉ, P. **Chemical methods for assessing bioavailability metals in sludge and soils.** London, Elsevier, 1985.p. 32-41.

- KING, L.D. & HAJJAR, L.M. The residual effect of sewage sludge on heavy metal content of tobacco and peanut. **Journal Environmental Quality**, Madison, **19**: 738-48, 1990.
- KUO, S. Cadmium buffering capacity and accumulation in swiss chard in some sludge-amended soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, **54**: 86-91, 1990.
- KUPPER, A.; GROHMANN, F.; GARGANTINI, H. Movimento de íons NO_3^- , NH_4^+ , K^+ e PO_4^{3-} em solos massapé, roxa misturada e arenito bauru. Campinas, Instituto Agrônômico, 1953 (IAC Boletim, 34).
- LESCHBER, R.; DAVIES, R.D.; L'HERMITE, P. **Chemical methods for assessing bioavailability metals in sludge and soils**. London, Elsevier, 1985. 96p.
- LEVY, D.B.; BARBARICK, K.A.; SIEMER, E.G.; SOMMERS, L.E. Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. **Journal Environmental Quality**, Madison, **22**(4):731-7, 1992.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, **42**: 421-8, 1978.
- LOGAN, T.J. & CHANEY, R.L. Metals. In: **WORKSHOP ON UTILIZATION OF MUNICIPAL WASTEWATER AND SLUDGE ON LAND**, Riverside, 1983. **Proceedings**. Riverside, University of California, 1983. p. 235-323.

- MCCALA, T.M.; PETERSON, J.R.; LUE-HING, C. Properties of agricultural and municipal waste. In: Elliot, L.F. ed. **Soils for management of organic wastes and waste waters**. Soil Science Society of America, Madison, 1986. p. 11-43.
- MALAVOLTA, E; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional de plantas - Princípios e aplicações**. Piracicaba, Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1989. 201p.
- MATTIAZZO, M.E. & GLÓRIA, N.A. da. Effect of vinasse on soil acidity. **Water Science and Technology**. London, **19**(7):1293-6, 1987.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Piracicaba, 1994. 197p.(Livre docência - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).
- McGRATH, S.P. & CEGARRA, J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term application of sewage sludge to soil. **Journal of Soil Science**, Oxford, **43**: 313-21, 1992.
- 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 da matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, **18**(3): 449-55, 1994.
- MORAES, J.F.V. Movimento de nutrientes em latossolo vermelho-escuro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, **26**(1): 85-97, 1991.

- MULCHI, C.L.; ADAMU, C.A.; BELL, P.F.; CHANEY, R.L. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils - I. Comparason of extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, **22** (9/10): 919-41, 1991.
- OLIVEIRA, F.C. Efeito da aplicação de lodo de esgoto em um latossolo vermelho-escuro - textura média e em sorgo granífero. FCAV/UNESP, 1992. 99p. (Trabalho de graduação)
- PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.F. **Methods of soil analysis 2.ed.**, Madison, ASA; SSSA, 1982. 1159p.
- ROCA, J. & POMARES, F. Prediction of available heavy metals by six chemical extractants in a sewage sludge-amended soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, **22**(19/20). 2119-36, 1991.
- ROS, C.A. da; AITA, C.; CERETTA, C.A.; FRIES, M.R. Utilização do lodo de esgoto como fertilizante: efeito imediato no milho e residual na associação de aveia + ervilha. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, Santa Maria, 23, 1990. *Resumos*. Santa Maria, UFSM, 1990. p.20.
- SARRUGE, J.R. & HAAG, H.P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba, ESALQ, 1974. 56p.
- SAUERBECK, D.R. & STYPEREK, P. Evaluation of chemical methods for assessing the Cd and Zn availability from different soils and sources. In: LESCHBER, R.; DAVIES, R.D.; L'HERMITE, P. **Chemical methods for assessing bioavailability metals in sludge and soils**. London, Elsevier, 1985. p. 49-66.

- SMILDE, K.W.; VAN LUIT, B.; VAN-DRIEL, W. The extractin by soil and adsorption by plants of applied zinc and cadmium. **Plant and Soil**. The Hague, **143**(2): 233-8, 1992.
- SMITH, S.R. Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. **Environmental Pollution**, Essex, **85**(3), 321-27, 1994.
- SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. Trace metal chemistry in acid-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, **46**: 260-4, 1982.
- TILLS, A.R. & ALLOWAY, B.J. The use of liquid chromatography in the study of cadmium speciation in soils solutions from poluted soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, **34**: 769-81, 1983.
- WALLACE, A. Additive, protective and sinergistic effects on plants with excess elements. **Soil Science**, Baltimore, **133**: 319-23, 1982.
- WALLACE, A. & WALLACE, G.A. A possible flaw in EPA's 1993 new sludge rule due to heavy metal interactions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, **25**(1/2): 129-35, 1994.
- XUE, Q. & HARRISON, H.C. Effect of soil zinc, pH, and cultivar on cadmium uptake in leaf lettuce (*Lactuca sativa* L. Var. Crispa). **Communicatons in Soil Science and Plant Analysis**, New York, **22**(9/10): 975-91, 1991.