MOBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO

EDNA IVANI BERTONCINI
Engenheira Agrônoma

Orientadora: Profa. Dra. **MARIA EMÍLIA MATTIAZZO-PREZOTTO**

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

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Setembro - 1997

OFEREÇO

Aos meus pais Mário e Amélia

Aos meus irmãos Mário Edson e José Antonio

À Marileide e Rachel

A minha nona Idalina Spiller "In memorian"

... que acompanharam a minha trajetória.

Ao Pedro L. Gobett, meu companheiro

À Luana Bertoncini, minha sobrinha

Aos que vestem a vida com o seu desejo

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

À Deus, chama que acalenta minha alma, quando tudo é incerto e transitório.

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

A minha orientadora Maria Emília Mattiazzo-Prezotto, pelos ensinamentos e pela compreensão.

Aos professores Arnaldo A. Rodella, Paulo L. Libardi e Sonia M. S. Piedade pelas sugestões.

Aos funcionários do Departamento de Química Analítica: Lenita, Carlão e Janaína pelo apoio técnico e à Angélica e Armelinda pela colaboração e carinho.

Aos colegas de Curso: Daniela, Erika, Murback, Marcão, Vicente, Chico, Úrsula, Fátima, Conceição, Marcelo, Oscarlina, Fernando, Ana Rosa, Fábio, João, ... pela convivência.

Ao CNPQ (1 ano de Bolsa) e à FAPESP (1 ano de Bolsa e financiamento do projeto).

Aos amigos da Estação Experimental de Piracicaba/IAC: Roberto Arévalo, Raffaella Rossetto, Leo Zimback, Dalva, Galo, Mara, Zuze, Izael, pela amizade e incentivo.

À Geovana, secretária do Curso de Solos e Nutrição de Plantas.

Aos funcionários da Biblioteca Central e da Secção de Pós-Graduação.

À Sílvia, psicanalista, que tem ajudado a tornar-me caçadora de mim.

SUMÁRIO

Página

RESUMO viii

SUMMARY x

1 INTRODUÇÃO 01

2 REVISÃO DE LITERATURA 02

2.1 O lodo como fonte de nutrientes 02

2.2 Comportamento de metais pesados adicionados ao solo via resíduos 03

2.3 Extratores para avaliação da disponibilidade de metais 11

2.4 Fitodisponibilidade de metais 13

3 LIXIVIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO 15

RESUMO 15

SUMMARY 16

3.1 INTRODUÇÃO 16

3.2 MATERIAL E MÉTODOS 18

3.2.1 Solos 18

3.2.2 Resíduo 18

3.2.3 Incorporação de lodo aos solos 18

3.2.4 Lixiviação dos solos com água 20

3.2.5 Lixiviação dos solos com soluções salinas 20

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 23

3.3.1 Análises químicas dos solos após a lixiviação com água 23

3.3.2 Resultados de condutividade elétrica e pH nos lixiviados 26

3.3.3 Resultados da análise de metais nos lixiviados 28

3.3.3.1 Cádmio e Zinco 28

3.3.3.2 Crômio 30

3.3.3.3 Cobre 31

3.3.3.4 Níquel 31

3.3.3.5 Cálcio e Magnésio 33
3.4 CONCLUSÕES 36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 36
4 EXTRAÇÃO DE Cd, Cr, Cu, Ni e Zn EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO 40
RESUMO 40
SUMMARY 41
4.1 INTRODUÇÃO 41
4.2 MATERIAL E MÉTODOS 43
4.2.1 Determinação de teores totais 45
4.2.1.1 Extração Via Seca 45
4.2.1.2 Digestão com HNO_3+$HClO_4$ 45
4.2.1.3 Digestão com HNO_3+$HClO_4$+HF 46
4.2.1.4 Método EPA-SW-846-3051 46
4.2.2 Determinação de teores solúveis 47
4.2.2.1 Extração com HCl 0,1mol L^{-1} 47
4.2.2.2 Extração com extrator Mehlich 3 47
4.2.2.3 Extração com DTPA 0,005 mol L^{-1} pH 7,3 47
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 48
4.4 CONCLUSÕES 54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 55
5 EFEITO DE APLICAÇÕES SUCESSIVAS DE LODO DE ESGOTO A SOLOS SOBRE PLANTAS DE ARROZ 58
RESUMO 58
SUMMARY 59
5.1 INTRODUÇÃO 59
5.2. MATERIAL E MÉTODOS 61
5.2.1 Caracterização dos solos e dos lodos utilizados no experimento 61
5.2.2 Instalação do experimento 63

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 65
5.3.1 Resultados da análise de solos 65
5.3.2 Resultados obtidos no experimento de Neubauer 69
5.4 CONCLUSÕES 72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 72
6 CONCLUSÕES 76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 78

MOBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO

Autora: EDNA IVANI BERTONCINI

Orientadora: Profa. Dra. MARIA EMÍLIA MATTIAZZO-PREZOTTO

RESUMO

O experimento foi conduzido em casa-de-vegetação, em tubos de percolação, utilizando os solos Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LV) e Latossolo Vermelho Escuro (LE), aos quais foram incorporadas quantidades sucessivas de lodo de esgoto, correspondente a 156,0 Mg ha^{-1} (base seca), num período experimental de 310 dias. Após este período notou-se a presença de grande quantidade de sais na superfície dos solos e foi realizada amostragem para determinação do teor total de metais pelo extrator HNO_3+$HClO_4$. A extração não apresentou-se bem sucedida, pois a digestão mostrava-se turbulenta, com perda de material. Foram, então, testados os extratores HCl 0,1 mol L^{-1}, DTPA e Mehlich 3 para determinação dos teores solúveis de metais nos solos e HNO_3+$HClO_4$, HCl via seca, HNO_3+$HClO_4$+HF e EPA-SW-846-3051 para os teores totais. Pode-se afirmar que para teores solúveis o extrator HCl 0,1 mol L^{-1} apresentou efetividade em todos os tratamentos e para os teores totais os métodos HNO_3+$HClO_4$+HF e HCl via seca foram mais eficazes, exceto para o Cr em que o método EPA-SW-846-3051 foi melhor.

Nos tubos de percolação, os solos foram tratados com água e com soluções aquosas dos seguintes sais: solução 0,9 mol L^{-1} KCl, solução 0,9 mol L^{-1} KNO_3, solução 0,3 mol L^{-1} K_2SO_4 e solução 0,3 mol L^{-1} $Ca(NO_3)_2$. A quantidade de água e das soluções de sais adicionadas foi correspondente a 4 vezes a capacidade de retenção de água desses solos. No líquido percolado através dos solos foram determinados: pH, condutividade elétrica e as quantidades de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn presentes. No percolado obtido com a passagem de água pelo solo não foi observada a presença de metais, com exceção do Cu e do Ni. Nesses percolados também foi determinada a quantidade de Ca^{2+} e Mg^{2+} de presentes, que apresentou-se grande. A adição de KCl provocou arraste do Cd adicionado via lodo aos solos LV e LE e do Cr no solo AQ. No líquido obtido através da passagem de todas as soluções pelo tratamento AQ+L, detectou-se a presença de Ni. Foi detectada a presença de Cu em todos os lixiviados dos tratamentos com lodo, exceto no solo LE tratado com água e os maiores valores foram encontrados nos lixiviados obtidos com o uso da solução K_2SO_4.

Foram realizados experimentos para avaliar a disponibilidade de metais em plantas de arroz, cultivar IAC-165, pelo método de Neubauer & Schneider (1923) modificado por Catani & Bergamin (1961). Um experimento foi realizado antes da lixiviação dos solos com água e o outro após esta lixiviação, com a finalidade de verificar possível arraste de sais pela passagem de água. A aplicação do lodo elevou o teor de nutrientes, pH e CTC dos solos, mas causou salinidade e consequente dificuldade de absorção de água pelas plantas de arroz. A quantidade de material vegetal coletado foi insuficiente para determinar a fitodisponibilidade de metais. Verificou-se uma redução de 70% na condutividade elétrica em todos os tratamentos após a passagem de água pelos solos, porém a produção de matéria seca das plantas de arroz não aumentou.

HEAVY METALS MOBILITY IN SOILS AMENDED WITH SEWAGE SLUDGE

Author: EDNA IVANI BERTONCINI
Adviser: Prof. Dr. MARIA EMÍLIA MATTIAZZO-PREZOTTO

SUMMARY

A greenhouse experiment was conducted in leaching tubes using soils classified as Typic Quartzipsament (AQ), Typic Hapludox (LV) and Rhodic Typic (LE). The sewage sludge was periodically added and incorporated to the soils in a total amount corresponding to 156,0 Mg ha^{-1} (dry weight basis), in an experimental period of 310 days. After the incubation period a high amount of salt was perceived on the soil surface and the sampling was performed for the total content determination of metals by the HNO_3+$HClO_4$ extractant. The extraction was unsuccessful for the digestion was shown turbulent with material loss. The extractants HCl 0,1mol L^{-1}; Mehlich 3 and DTPA to soluble contents and HNO_3+$HClO_4$; HCl dry via; HNO_3+$HClO_4$+HF and EPA-SW-846-3051 to total contents were tested. The extractant HCl 0,1mol L^{-1} was effective on extraction of metal solúvel contents in all treatments. For the total content, the extractants HNO_3+$HClO_4$+HF and HCl dry via showed to be more effective, except to Cr, because the EPA-3051 method extracted a higher quantity of this metal in every treatment.

In the leaching pots the soils were treated with water and with the following salt solutions: 0,9 mol L^{-1} KCl; 0,9 mol L^{-1} KNO_3; 0,3 mol L^{-1} K_2SO_4 and 0,3 mol L^{-1}

$Ca(NO_3)_2$. The water and salt solutions were added in amount corresponding to 4 times the water retention capacity of the soils. The leachate material was analyzed for: pH, electrical conductivity, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn. The results showed no presence of any metals in soils without sludge. The presence of Cu was observed in all leached materials, including with water, coming from all sewage sludge amended soils, with the exception of LE soil+sludge. The presence of Zn was not observed in any leaching material and the presence of Ni was observed with the use of all salty solutions in the sandy soil (AQ) plus sludge treatment. With the addition of the KCl solution it was detected the presence of Cd in the treatments in LV and LE amended with sludge. This salt also allow the leaching of Cr in the treatment using AQ soil plus sludge. The presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} was great in the leachate material resulting from water passing through the soils.

Other experiments were performed in order to evaluate metal availability in rice plants, cultivar IAC-165, through Neubauer & Schneider method (1923) modified by Catani & Bergamin (1961). One of them was conducted before the water leaching and another after it. This was to verify if salt carrying would happen during the water passage. The application of sludge increased nutrient contents, pH and CTC of the soils, but it caused salinity and absorption difficulty of water by rice plants. The determination of heavy metals in them was not carried out due to lack of vegetal material. There was a reduction of 70% in the electrical condutivity in very treatments after soil leaching with water. However the dry matter production of rice did not increase.

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o destino final da grande quantidade de resíduos urbano-industriais produzidos pela atividade humana é crescente na sociedade moderna.

No Brasil, ainda são poucas as cidades que possuem uma Estação de Tratamento de Esgotos gerando lodo, porém a pressão social devido a contaminação dos recursos hídricos pelos esgotos domésticos e industriais e previsões de escassez de água potável no futuro, tem forçado providências neste sentido.

A aplicação de lodo de esgoto na agricultura pode tornar-se prática comum. Dependendo da origem e composição deste material, seu uso agrícola pode representar fonte de alguns nutrientes para as plantas, melhoria nas condições físicas do solo devido ao alto teor de matéria orgânica que ele contêm, além de minimizar o problema de estocagem de tão grande quantidade de resíduos. Porém, a presença de metais pesados no lodo de esgoto, entre eles Cd, Cr, Cu, Ni e Zn, provenientes principalmente de efluentes industriais que são descartados juntamente com o esgoto doméstico, pode ser um fator limitante ao seu uso.

A mobilidade destes elementos traços no solo, pode causar a contaminação de águas subterrâneas e mananciais de água. Dependendo das flutuações de alguns fatores do solo, como teor de matéria orgânica, pH, CTC, textura e a presença de outros íons na solução do solo, a movimentação de cátions metálicos pode ser atenuada em alguns casos, enquanto que em outros pode ser agravada.

O objetivo deste trabalho foi verificar a mobilidade de metais pesados em solos de diferentes classes texturais, tratados com lodo de esgoto e os efeitos da adição de sais na mobilidade destes cátions metálicos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O lodo de esgoto como fonte de nutrientes

A presença de metais pesados no lodo de esgoto têm constituído um entrave na generalização do seu uso. Aplicações sucessivas podem conduzir ao acúmulo destes elementos no ambiente e a entrada na cadeia alimentar, através do caminho: lodo ⇒ solo ⇒ planta ⇒ animal ⇒ homem (Kabata - Pendias & Pendias, 1985).

Nas plantas os metais podem causar alterações em processos biológicos, como a inibição de fotossíntese e respiração, redução na absorção de água, alteração da permeabilidade das raízes e efeitos adversos nas atividades enzimáticas (Ross & Kaye, 1994).

Alguns estudos têm mostrado aumento na produção de culturas em função da aplicação de lodo de esgoto. Em experimentos considerando três cultivos de cevada, aveia e trevo, com a aplicação de 0 e 160 Mg ha^{-1} de lodo em solos argiloso e arenoso com e sem calagem, Sorteberg (1981) verificou que a quantidade de lodo e calagem requerida para cada cultura é diferente e que houve acúmulo de metais em folhas de trevo e nos grãos de cevada e aveia. No solo argiloso, as produções foram maiores e o acúmulo de metais menos significativo.

Berton et al. (1989) usando as doses 0, 40 e 80 Mg ha^{-1} de lodo de esgoto (peso seco) em cinco solos representativos do Estado de São Paulo (TE, PVd, LVd, LRd e Led), registraram um aumento progressivo na produção de milho, enquanto que Silva et al. (1995) utilizando dose correspondente a 24 Mg ha^{-1} de lodo (80% de umidade) em solo LE, não obtiveram aumento na produtividade e na elevação nos teores de N e P na

matéria seca de plantas de milho, não indicando o uso do lodo como fonte de N e P para a cultura do milho.

Silva (1995) adotou a combinação das doses 0, 20 e 40 Mg ha^{-1} de lodo (62% de umidade) com adubação NP, NK, PK e NPK nas dosagens 60, 80 e 100 kg ha^{-1} de N, P_2O_5 e K_2O, respectivamente, em solo PV textura arenosa/média, pH 4,3. Verificou aumento linear na produção de cana-de-açúcar no primeiro ano de cultivo e os aumentos nos teores de metais pesados no solo e nos colmos não ofereceram riscos a cadeia trófica ou de acumularem-se no produto final.

Kamogawa et al. (1997) utilizaram os tratamentos com 0,5 e 1% (m/m) de lodo seco em solo LRd, pH 6,4, efetuando-se três cultivos sucessivos de feijão. Observaram um aumento na produção de massa seca nos cultivos, sendo maior no primeiro e os teores de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb na parte aérea não aumentaram, apenas o teor de Zn teve elevação de 27,5%, mas este valor não ultrapassou os níveis toleráveis.

Alguns trabalhos consultados sobre a aplicação de resíduos em solos não apresentam a dose utilizada expressa com base na umidade do material, dificultando a comparação de resultados.

Será difícil chegar a um consenso na dose requerida do resíduo para cada cultura, provavelmente devido às grandes flutuações na sua composição, às dificuldades em prever o comportamento de metais em diferentes tipos de solos e às exigências nutricionais de cada cultura.

2.2 Comportamento de metais pesados adicionados ao solo via resíduos

A zona não saturada do solo representa uma barreira à contaminação das águas subterrâneas, pois nesta ocorrem reações químicas, físicas e biológicas que podem agravar ou atenuar os contaminantes provenientes de resíduos.

Fatores do solo, entre eles, pH, CTC, teor de matéria orgânica, textura e composição das argilas, potencial redox, temperatura e atividade microbiana, além da competição com outros metais pelos sítios de adsorção e quelatação controlam os

processos de degradação do resíduo e a consequente solubilidade e mobilidade de metais no solo (Lindsay, 1979).

A literatura sobre a movimentação de metais em diferentes solos é escassa e pouco conclusiva, devido à complexidade de interações que regulam o seu comportamento, que é dependente de processos abióticos (químicos), bióticos (biológicos) e hidrodinâmicos (físicos).

Robertson et al. (1982) notaram aumento na quantidade de Zn abaixo de 0,9m de profundidade causado pela aplicação de 335 Mg ha^{-1} de lodo durante 6 anos em solo argilo-siltoso, cultivado com citrus.

Dowdt & Volk (1991) encontraram poucas evidências da movimentação de metais traços abaixo da zona de incorporação de lodo de esgoto, mas sugerem que esta pode ocorrer em solos arenosos, ácidos, com baixos teores de matéria orgânica, sujeitos a intensas precipitações e/ou irrigações e que tenha recebido doses elevadas deste resíduo.

Dowdt et al. (1991) estudaram a movimentação de Cd, Cu e Zn em um solo argilo-siltoso, bem estruturado, com 1,00 m de profundidade. Utilizaram grandes quantidades de lodo digerido líquido, durante 14 anos, correspondente a uma aplicação de 765 Mg ha^{-1} de lodo base seca, incorporando 192, 1070 e 3660 kg ha^{-1} de Cd, Cu e Zn, respectivamente. A concentração de Cd no subsolo ($\approx$0,4 mg kg^{-1}) foi significativamente maior quando comparada com o controle e a concentração de Zn aumentou ($\approx$12 mg kg^{-1}) na profundidade 0,32 - 0,51m (Bt1). Ainda, segundo os autores é possível que neste período de 14 anos uma quantidade de Cd e Zn tenha ficado adsorvida em minerais do solo (ilita, esmectita) e/ou sorvidas pelos sítios de sorção específica.

Taylor et al. (1995) realizaram o fracionamento do Cd, Cu, Ni, Pb e Zn presentes em um solo de textura argilosa, pH 6,2, tratado com lodo de esgoto digerido anaerobicamente. Os tratamentos constaram da aplicação de 20 Mg ha^{-1} ano^{-1} durante 5 anos e 100 Mg ha^{-1}em uma única aplicação; tratamento com fertilizante somente e

testemunha. Foram cultivados sorgo de sequeiro e cevada neste experimento. A análise de metais presentes no solo após 9 anos da aplicação inicial, revelou que as quantidades de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn extraídas deste solo por KNO_3 (trocáveis) e H_2O (solúvel) foram menores que 1% do total aplicado, sugerindo que estes metais foram removidos pelas culturas, lixiviados e/ou transformados em formas não extraíveis ao longo do tempo. As concentrações de Ni, Cu, Zn e Cd foram maiores no tratamento onde houve o parcelamento do lodo aplicado (20 Mg ha^{-1} ano^{-1} durante 5 anos) do que em uma única aplicação de 100 Mg ha^{-1}. O Cu foi encontrado na fração orgânica e Cd, Ni, Pb e Zn na fração carbonatada. Esses resultados não podem ser extrapolados para condições de solos tropicais, predominantemente ácidos, pois a forma HCO^-_3 ocorre a pH > 5 e a de CO_3^{-2} em pH > 8. Os autores concluíram que após 10 anos da aplicação de lodo, os metais remanescentes no solo são mantidos na forma lábil, podendo estar biodisponíveis ou serem mobilizados para a solução do solo.

Doner (1978) estudando a mobilidade de cloro-complexos de Cd, Cu e Ni em colunas de lixiviação, usando soluções a 10 mg L^{-1} destes metais em solo saturado com NaCl e $NaClO_4$, verificou que a adição de Cl^- aumentou a mobilidade do Cd mais que a do Ni e Cu. O grau de formação de cloro-complexos é dado pelas constantes de estabilidade de cada elemento e determina a maior ou menor mobilidade e/ou retenção de metais. Assim Cd foi mais lixiviado que Ni e Cu, pois seu comportamento é determinado pela formação de complexos com o cloro enquanto que o do Ni está relacionado com propriedades de troca iônica e o do Cu relaciona-se com a formação de complexos orgânicos estáveis com a matéria orgânica do solo. De acordo com Costa (1991), a lixiviação de um metal é dificultada quando o complexo formado possui alta estabilidade e baixa solubilidade, como é o caso dos complexos formados entre Cu e Zn-ácido húmico.

Lamy et al. (1993) aplicaram 11 Mg ha^{-1} de lodo de esgoto (base seca) em um solo hidromórfico, argiloso e bem drenado e monitoraram o teor de Cd e matéria orgânica solúvel presente na água drenada após a aplicação do resíduo. Os resultados

demonstraram que na água drenada de parcelas onde foi aplicada maior quantidade de material orgânico havia um nível duas vezes maior de Cd que na testemunha, nas primeiras semanas após aplicação do resíduo. Estudos feitos em laboratório para estimar as interações entre Cd, matéria orgânica solúvel do lodo e solo, indicaram a ocorrência de maior formação de complexos orgânicos solúveis com Cd na faixa de pH de 5 a 7 e maior retenção do metal em pH maior que 7. A formação de complexos orgânico solúveis com Cd é menor em meio ácido (pH < 5). Portanto, em solos ácidos ou naqueles em que o pH é mantido próximo a neutralidade (6,5 - 7,0) a aplicação de lodo de esgoto seria limitada, devido a mobilidade de Cd que possivelmente poderia atingir o lençol freático.

Elliot et al. (1986) mostraram que a retirada de matéria orgânica de diferentes solos reduziu a sorção de Cd, que não forma complexos organo-metálicos fortes, enquanto que Neal & Sposito (1986) mostram que a remoção de material orgânico solúvel de solos tratados e não tratados aumentou a sorção de Cd. A relação de Cd com a matéria orgânica não é muito bem entendida e há divergências na literatura devido às complicadas interações de alguns metais em solos com um alto teor de matéria orgânica introduzida via resíduo orgânico.

Recentemente, Ladonin & Margolina (1997) estudaram as interações entre metais pesados e ácidos húmicos em solos e detectaram que na presença de cálcio em concentrações menores que 0,5 mol L^{-1}, a adsorção de Cd e Zn é reduzida, devido a competição pelos mesmos sítios de adsorção. Em concentrações de cálcio maiores que a citada, ocorre a associação de moléculas de ácido húmico, aumentando a superfície ativa e a adsorção de Cd e Zn pode ocorrer de forma específica ou não específica. Com o aumento do pH do solo, também ocorre um aumento na ionização e ativação de grupos funcionais da matéria orgânica. De acordo com os autores a competição entre os elementos Cd, Cu e Zn por sítios ativos da superfície de ácidos húmicos só ocorre quando a concentração de ácidos húmicos na solução do solo é menor que 1,25 g L^{-1}. Nesta condição a preferência de adsorção é a seguinte: Cu > Zn > Cd.

O efeito da capacidade de complexação da matéria orgânica solúvel em água na movimentação de metais é analisada por Giusquiani et al. (1992) em experimento com

composto de lixo, conduzido em colunas de lixiviação. Foram utilizadas 90 Mg ha^{-1} de composto de lixo em dois solos, um de textura argilosa (pH 8,3) e outro arenosa (pH 7,8). A determinação dos teores de Cu, Zn, Ni e Cr no lixiviado coletado permitiu observar que houve aumento na concentração destes metais no lixiviado (50cm de profundidade), sendo este aumento maior no solo arenoso. O impacto da fração orgânica solúvel foi mínimo na concentração de metais presentes no lixiviado, uma vez que 70 a 80% ficou retida na superfície do solo (0-10 cm). Somente 5% e 10% desta fração foi lixiviada nos solos argiloso e arenoso, respectivamente. Neste experimento também foi realizada a extração sequencial da matéria orgânica deste composto, e a relação entre ácidos húmicos/ácidos fúlvicos foi de 0,28. A maior quantidade de ácidos fúlvicos caracteriza um processo de humificação ainda não completo. Esta relação é semelhante a que Sposito et al. (1982) encontraram em lodo de esgoto, e é semelhante a fração de ácidos húmicos que ocorre na matéria orgânica natural do solo, que é reativa com metais traços. Esta fração orgânica solúvel pode aumentar a solubilidade de metais resultando em uma maior concentração dos mesmos na solução do solo.

O comportamento de metais também é influenciado pela interação entre cátions presentes no solo. O gesso agrícola ($CaSO_4$) usado como melhorador do ambiente radicular, tem a propriedade de provocar arrastamento de cátions para o subsolo. Pavan et al. (1982) verificaram um aumento no cálcio trocável seguido de lixiviação de Mn e Al em solos onde foi adicionado gesso. Oates & Caldwel (1985) encontraram aumento na lixiviação de Mg, K, Na e Mn após a aplicação de gesso e comentam que a solubilidade e especiação de metais traços em solos arenosos dependem do pH e do teor de matéria orgânica.

Para verificar o comportamento dos cátions metálicos Cu, Zn, Ca e Mg, em um solo arenoso, com pH 7,3, Zhu & Alva (1993) realizaram um experimento em colunas de lixiviação, avaliando as concentrações destes metais e de C orgânico dissolvido no lixiviado. Foram utilizados os seguintes sais, nas doses expressas em Mg ha^{-1}, entre parênteses: $CaSO_4$ ou gesso agrícola (4,5 e 9,0), $MgSO_4$ (9,2) e K_2SO_4 (6,3). Os resultados mostraram que as concentrações de Cu e Zn foram maiores no lixiviado de

solos tratados com K_2SO_4. No solo tratado com $CaSO_4$ houve aumento do Mg no lixiviado devido a troca deste por Ca. A concentração de carbono orgânico oxidável foi maior nos solos tratados com K_2SO_4, seguidos dos solos não tratados e tratados com $MgSO_4$. Sabe-se que o Cu e o Zn formam complexos com ligantes orgânicos, portanto o decréscimo de carbono orgânico oxidável no lixiviado do tratamento com $CaSO_4$ também representou um decréscimo na concentração de Cu e Zn presentes neste lixiviado. O aumento no pH e na concentração de cátions monovalentes no solo, ocorrido no tratamento com K_2SO_4, facilitou a dispersão da matéria orgânica e transporte de Cu e Zn, enquanto que a presença de cátions divalentes (tratamento com $CaSO_4$ e $MgSO_4$) dificultam tal dispersão e transporte de metais, pois a complexação é favorecida. Os autores concluem que em solos neutros ou alcalinos o transporte de Cu e Zn é relativamente baixo, porém o uso de K_2SO_4 pode aumentá-lo, enquanto que o uso de $CaSO_4$ e $MgSO_4$ pode minimizar o transporte de carbono orgânico dissolvido e dos metais nele complexados. A decomposição da matéria orgânica, assim como sua dispersão devido a presença de cátions monovalentes e a formação de pares de íons contribui para liberação de metais no solo. Esta preocupação tem sido relatada por alguns autores entre eles, Mc Bride et al. (1997) e Camobreco et al. (1996).

A elevação da CTC do solo se dá com a desprotonação de grupamentos ácidos da matéria orgânica e da superfície de óxidos de ferro e alumínio, aumentando a retenção de metais e reduzindo a lixiviação destes (Lindsay, 1979). A CTC dos solos de regiões tropicais é oriunda principalmente da matéria orgânica, sendo muito influenciada pelo pH. Solos ácidos favorecem a mobilidade de metais (Jardim, 1983) e solos com maiores valores de CTC retem maiores quantidades de metais, porém quando presentes sob forma trocável, esses metais são mais facilmente liberados na solução do solo. Em meio ácido ocorre a diminuição da complexação de metais, devido a competição de íons H^+ por sítios de troca de ácidos húmicos, além da menor decomposição da matéria orgânica e liberação de ácidos húmicos.

Na faixa de pH de 6,0 a 8,0 e em meio oxidante são encontrados facilmente precipitados insolúveis de Fe e Mn e estes podem arrastar por co-precipitação íons como

Pb, Zn, As, W, V, e PO_4^{-2} (Hirata, 1993). Os metais unem-se a óxidos de ferro e alumínio através de pontes hidroxilas. Assim a adsorção de Ni, Cd e Zn aumenta com o aumento de pH. Isto também ocorre na adsorção de Cu, Cd, Zn e Pb em suspensões de gel de $Al(OH)_3$ e alumina (Oliveira, 1991). Em solos ácidos, ricos em Fe e Al, a calagem pode constituir uma solução paliativa para manter metais pesados na forma de precipitados, evitando a mobilização.

O elemento Ni possui alto potencial para enriquecer minerais de argila e tem sido encontrado ligado aos óxidos, na forma residual (Gomes et al. 1997; Wang et al.; 1997 ; Amaral Sobrinho, 1997). É previsível que em solos com baixos teores de argila e óxidos, a lixiviação de Ni seja maior.

Mattiazzo & Glória (1995) realizaram experimento em quatro solos com diferentes teores de argila, CTC e pH, aos quais foram adicionados os metais Cd, Cr, Cu, Ni e Zn sob a forma de sais, em quantidades máximas de metais permissíveis em função da CTC dos solos (Logan & Chaney, 1985). A lixiviação dos metais foi verificada quando estes foram adicionados nas maiores doses e no valor de pH 4,0. Não foram observados aumentos na concentração de metais no lixiviado coletado dos solos nos valores de pH a partir de 5,5. Os autores sugerem que a quantidade máxima de metais permissível a ser adicionada a solos sob condições tropicais, via resíduos, pode ser limitada além da CTC e pH, também pelo conteúdo de argila e óxidos de ferro e alumínio do solo.

Os metais pesados provenientes de resíduos e presentes na solução do solo, após todo tipo de transformação química e biológica, estão sujeitos a processos hidrodinâmicos, que envolvem a dinâmica de solutos no solo e sua possível lixiviação.

O caminhamento de íons no perfil do solo está relacionado com a condutividade hidraúlica (facilidade com que o fluído atravessa o meio poroso). As características que mais afetam a condutividade são: a distribuição e tamanho de poros, a tortuosidade destes poros e a superfície específica. A viscosidade do fluído (solução do solo) afeta a condutividade hidraúlica de maneira inversa e a movimentação da solução do solo ocorre, de uma maneira geral, obedecendo a equação de Darcy-Buckinghan (Libardi, 1995).

Matos et al. (1995) definem o transporte de um soluto em perfil homogêneo através de um fator de retardamento, que é a defasagem existente entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade da frente de molhamento da solução percolante, definido por:

$$fr\delta C = \frac{D\delta^2 C}{\delta t} - \frac{V\delta C}{\delta x^2} \pm \frac{Qi\theta}{\delta x}$$

onde:

fr = fator de retardamento

V = velocidade de avanço da solução através dos poros ($cm^3\ cm^{-3}$)

C = concentração de soluto na solução ($\mu g\ cm^{-3}$)

D = coeficiente de dispersão-difusão ($cm^2\ dia^{-1}$)

Qi = taxa de remoção ou suprimento de soluto ($\mu g\ cm^{-3} dia^{-1}$)

x = variável espacial (cm)

t = tempo (dias)

Utilizando este modelo, Matos et al. (1995) realizaram experimentos para verificar a mobilidade (fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão) de Zn, Cd, Cu e Pb em solos corrigidos e não corrigidos com calcário. Concluíram que a mobilidade é função do tipo de cátion presente no solo, pois metais com menor fator de retardamento (menor defasagem entre a frente de molhamento e a frente de contaminação) são mais móveis. A sequência de mobilidade destes metais foi: Zn > Cd > Cu > Pb. A calagem proporcionou aumento no fator de retardamento de todos os metais, principalmente o Cu e Pb e pode portanto ser uma técnica prática para reduzir a mobilidade de metais e consequentemente sua lixiviação.

2.3 Extratores para avaliação da disponibilidade de metais

Inúmeros trabalhos foram desenvolvidos nas últimas décadas visando testar extratores para estimar a disponibilidade de metais em diversos solos e em culturas. Os resultados destes estudos aparentemente são contraditórios. Deve-se considerar a efetividade da remoção de metais disponíveis como função da cultura, do tipo de solo e das características do metal avaliado.

Entre os muitos extratores para teores solúveis encontrados na literatura, pode-se citar as soluções DTPA-TEA, HCl 0,1 mol L^{-1} e Mehlich 3.

O uso do agente quelante DTPA-TEA, pH 7,3 (Lindsay & Norvell, 1978) foi preconizado para identificar deficiências de micronutrientes em solos com valores de pH próximos a neutralidade e solos calcários. Alguns trabalhos confirmam a eficiência deste método na extração de Zn (Takkar & Mann, 1975 ; Ramendra & Moller, 1984); de Cu, Fe, Mn e Zn (Soltanpour et al., 1976); de Ni em solos tratados com lodo de esgoto (Wang et al., 1992) e recentemente de Pb (Li & Schuman, 1997).

A capacidade de complexação de metais pelo DTPA é limitada por fatores como pH (Camargo et al., 1982), flutuações no teor de matéria orgânica (Morel & Guckert, 1984) e mineralogia do solo (Fagbami et al., 1985 ; Arbello et al., 1993). Norvell (1984) propôs uma modificação no método, aumentando a relação solo: extrator para 1:5 e abaixando o pH da solução para 5,3, com o propósito de melhorar a extração de metais em solos ácidos e contaminados.

Em 1993, o método DTPA tornou-se oficial para extração de micronutrientes de solos no Estado de São Paulo (Abreu et al., 1994), devido às boas correlações encontradas entre teores no solo e na parte aérea de diversas plantas. Porém, tem sido notada diferenças entre os valores obtidos por diferentes laboratórios para as mesmas amostras de solos. As possíveis causas destas variações foram estudadas por Abreu et al. (1997) em 4 solos representativos do Estado de São Paulo. Foi verificado que o uso de volume de amostra ao invés de massa afeta os resultados da análise. Resultados mais exatos foram obtidos quando o valor do pH da solução extratora foi 7,3, com tempo de

agitação de 150 min, podendo ocorrer mudanças na composição do extrato quando este é armazenado por mais de 7 dias a temperaturas de 25-30° C. O ideal seria realizar a filtração até 120 min após a agitação, guardar os extratos sob refrigeração e providenciar a determinação o mais breve possível.

O método de extração denominado Mehlich 3 (Mehlich, 1984) foi adaptado para incluir o princípio da quelatação juntamente com a acidez para a remoção de micronutrientes. Alva (1992) considerou esse método apropriado para extração de micronutrientes em solos arenosos de pomares na Flórida e Wendt (1995) encontrou boa correlação entre Mehlich 3 e DTPA para os elementos Cu e Zn.

De acordo com Xiu et al. (1991) a vantagem do uso do método Mehlich 3 seria o menor tempo de agitação requerido (5 minutos) quando comparado com o DTPA (2 horas). Isto, sem dúvida, facilitaria a adoção deste método para análises de rotina.

O método que emprega o extrator HCl 0,1 mol L^{-1} (Sauerbeck & Styperek, 1985) é tido como um procedimento simples de extração. Algumas correlações positivas têm sido encontradas entre o teor de Zn extraído por HCl 0,1 mol L^{-1} e o teor em plantas como a cana de açúcar, arroz e milho (Kao & Juang, 1974; Paula et al., 1991; Couto et al., 1992, respectivamente). Taylor et al. (1983) citaram o HCl 0,1 mol L^{-1} como o melhor extrator de metais, com exceção do Ni, para solos contaminados e cultivados com gramíneas forrageiras.

A determinação dos teores totais de metais presentes em solos visa a obtenção de dados sobre o acúmulo destes elementos ao longo do tempo. Um dos extratores mais usados para remoção de teores totais de metais é a água régia (mistura de HNO_3 e HCl na proporção 1+3) seguido de aquecimento simples ou em microondas (método EPA 3051). É recomendado para extração de metais adsorvidos aos componentes do solo e não associados a silicatos (Risser & Baker, 1990).

O método de incineração do solo a 550° C para a eliminação da matéria orgânica e posterior retomada com solução de HCl (extração via seca), é indicado para a remoção de elementos ligados aos óxidos de Fe e de Al (Saunders & Willian, 1955). O

inconveniente deste método seria as perdas de elementos voláteis quando a elevação de temperatura é brusca.

A solubilização completa de elementos através da oxidação da matéria orgânica e dissolução de silicatos através do ácido fluorídrico, sem perdas de elementos voláteis é outro método indicado para extração total de metais (Soltanpour et al., 1982). Soon & Abboud (1993) consideram que este método pode determinar elementos presentes na rede cristalina de minerais silicatados, como é o caso do Ni.

A indefinição na escolha de métodos para extração de teores solúveis e totais de metais em solos com características fisico-químicas variadas é um problema quando pretende-se avaliar o comportamento de resíduos contendo metais no solo agrícola.

2.4 Fitodisponibilidade de metais

A absorção e translocação de metais também ocorre de forma diferente para cada metal e planta. Os elementos Cr e Ni acumulam mais nas raízes, enquanto Cd, Zn e Cu nas folhas. Foi verificado que o acúmulo de Cd em espinafre e tomate correlacionou-se com o teor presente no subsolo (van Lune & Zwart, 1997). Mahler et al. (1980) notaram em solos ácidos, que o acúmulo de Cd em acelga e em tomate foi 2 a 3 vezes maior que para o milho.

Boaretto et al. (1992) encontraram teores de 7,2 mg kg^{-1}de Ni nos grãos de feijão (na testemunha o teor foi de 0,9 mg kg^{-1}), com aplicações acima de 10 Mg ha^{-1} de lodo de esgoto, enquanto que Wang et al. (1997) com a aplicação de 60 Mg ha^{-1} encontraram acúmulo de Ni em maior quantidade nas folhas e caule de plantas de trigo, seguido de acúmulo menor nas sementes.

A redução na nodulação da soja e aumento nos teores de Cd e Cu nas sementes foram constatados pelo uso de lodo (Dowdt & Ham, 1977). Sintomas como clorose nas folhas velhas e redução de brotação de plantas de milho foram observados quando a concentração de Cd nas raízes foi de 33 mg kg^{-1} (Klein et al., 1979).

Saito & Takahashi (1979) estudaram a interação entre metais no solo e observaram que o maior teor de Cu no solo aumentou o teor de outros metais na planta e a toxicidade de Ni e Cu para a planta diminuiu na presença de Zn. De uma forma geral, a toxicidade de um metal é maior quando este encontra-se em maior proporção na solução do solo (Smilde, 1981).

A redução no acúmulo de metais pesados em arroz e tomate com a elevação no teor de cálcio da solução do solo foi observada por Hosono et al. (1979) e o efeito da calagem na disponibilidade de metais pesados foi verificado em experimento realizado por Hooda & Alloway (1996) em solos tratados com lodo de esgoto e cultivados com trigo, cenoura e espinafre. Os resultados sugerem que a manutenção do pH a 7,0 é mais garantido que a pH 6,5, pois uma pequena variação deste pode liberar metais ao solo. O valor de pH de solos tratados com resíduos contendo metais deve ser constantemente monitorado. Convém salientar que essa condição é díficil de ser mantida em solos sob clima tropical.

O pré-tratamento do resíduo realizado por algumas Estações de Tratamento de Esgoto, que utiliza $Ca(OH)_2$, tem a finalidade de elevar o pH e contribuir para a precipitação de metais presentes. Isto faz com que o pH desse material fique na faixa de 10-12, ocasionando um desbalanço na relação Ca:Mg. Também, pode ocasionar salinidade nos solos, constituindo um fator limitante ao desenvolvimento das plantas (Cripps & Matocha, 1991). As curvas de resposta à adição de Ca indicam que o nível adequado de Ca para reverter a toxicidade de Ni em alface causa redução na produção devido a salinidade (Heikal et al., 1989).

Devido às preocupações decorrentes das diversas formas que os metais pesados possam assumir no solo, afetando sua mobilidade, retenção ou biodisponibilidade, é imprescindível que se faça estudos do seu comportamento para estabelecer parâmetros de utilização de resíduos orgânicos contendo metais em solos sob clima tropical, evitando desta forma a contaminação de recursos hídricos ou a introdução destes na cadeia alimentar.

3 LIXIVIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO

RESUMO

O experimento foi conduzido em tubos de percolação utilizando os solos Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LV) e Latossolo Vermelho Escuro (LE), aos quais foram incorporadas sucessivas quantidades de lodo de esgoto. A dose total adicionada foi correspondente a 156,0 Mg ha^{-1} (base seca), num período experimental de 310 dias. Após o período de incubação, os solos foram tratados com água e com as soluções aquosas dos seguintes sais: solução 0,9 mol L^{-1} KCl; solução 0,9 mol L^{-1} KNO_3; solução 0,3 mol L^{-1} K_2SO_4 e solução 0,3 mol L^{-1} $Ca(NO_3)_2$. A quantidade de água e das soluções de sais adicionadas foram correspondentes a 4 vezes a capacidade de retenção de água desses solos. No líquido percolado foram determinados: pH, condutividade elétrica e as quantidades de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn presentes. No percolado obtido com a passagem de água pelo solo também foi determinada a quantidade de Ca^{2+} e Mg^{2+}. Os resultados permitem observar que nos solos tratados com lodo em que utilizou-se apenas água, foi verificada a presença de Cu e Ni. A adição de KCl provocou o arraste de 5% do Cd adicionado via lodo aos solos LV e LE e 0,3% do Cr no solo AQ com lodo. Ocorreu lixiviação de Ni no tratamento AQ com lodo, com todas as soluções usadas. Foi detectada a presença de Cu em todos os lixiviados dos tratamentos com lodo, exceto para o tratamento LE lixiviado com água, e os maiores valores foram encontrados nos lixiviados obtidos através de passagem da solução de K_2SO_4 pelo solo.

HEAVY METALS LEACHING IN SOILS AMENDEDWITH SEWAGE SLUDGE

SUMMARY

The experiment was conducted in leaching tubes using soils classified as Typic Quartzipsament (AQ), Typic Hapludox (LV) and Rhodic Typic (LE). Sewage sludge was periodically added and incorporated to the soils in a total amount corresponding to 156,0 Mg ha^{-1} (dry weight basis), in an incubation period of 310 days. After this period, the soils were treated with water and with the following salt solutions: 0,9 mol L^{-1} KCl; 0,9 mol L^{-1} KNO_3; 0,3 mol L^{-1} K_2SO_4 e 0,3 mol L^{-1} $Ca(NO_3)_2$. The water and salt solutions were added in amount corresponding to 4 times the water retention capacity of the soils. The leachate material was analyzed for: pH, electrical conductivity, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn. The results showed no presence of any metals in no sludge soils. The presence of Cu was observed in all leached materials collected from all sludge amended soils, with the exception of LE. The presence of Zn was not observed in any leached material. The presence of Ni was observed with the use of all salty solutions in the sandy soil (AQ) plus sludge. With the addition of the KCl solution it was detected the presence of Cd in the treatments LV and LE amended with sludge. This salt also allow the leaching of Cr in the treatment using AQ soil plus sludge. The presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} was great in the leachate material resulting from water passing through the soils.

3.1 INTRODUÇÃO

Uma das preocupações acerca do uso agrícola de resíduos contendo metais refere-se a possibilidade de movimentação e consequente contaminação de camadas subsuperficiais do solo e águas subterrâneas por esses metais. A esse respeito, Hirata (1993) relata que a zona não saturada do solo representa uma barreira à contaminação das águas subterrâneas, pois nesta ocorrem reações químicas, físicas e biológicas que podem agravar ou atenuar os contaminantes provenientes de resíduos.

Fatores do solo, entre eles, pH, CTC, teor de matéria orgânica, textura e composição das argilas, potencial redox, temperatura e atividade microbiana, assim como a competição com outros metais pelos sítios de adsorção e quelatação controlam os processos de degradação do resíduo e a consequente solubilidade e mobilidade de metais no solo (Lindsay, 1979).

Estudos sobre a movimentação de metais em solos tratados com resíduos orgânicos sugerem que apesar da quantidade de metais lixiviados ser menor que 1% do total adicionado, esta pode elevar-se em solos arenosos, com baixos teores de matéria orgânica e sujeitos a intensas precipitações. Estes metais podem permanecer adsorvidos ou complexados até que mudanças ocorram no sistema (Schirado et al., 1986; Lamy et al., 1993; Taylor et al., 1995).

O comportamento de metais também é influenciado pela interação entre cátions presentes no solo. Pavan et al. (1984) em experimentos com solos tratados com $CaSO_4$ verificaram um aumento no Ca trocável seguido de lixiviação de Mn e Al. Oates & Caldwell (1985) encontraram aumento na lixiviação de Mg, K, Na e Mn após a aplicação de $CaSO_4$. Zhu & Alva (1993) revelaram que em solos neutros ou alcalinos o transporte de Cu e Zn é relativamente baixo, porém o uso de K_2SO_4 pode aumentar o transporte desses metais para camadas mais profundas do solo, enquanto que o uso de $CaSO_4$ e $MgSO_4$ pode minimizar o transporte de C orgânico dissolvido e os metais nele complexados.

A mobilidade de metais no solo pode ser acelerada em condições de campo pelo fluxo preferencial da solução do solo no perfil, assim como pela facilidade de transporte de metais ligados a matéria orgânica. Dowdy et al. (1991) e Camobreco et al. (1996), entre outros, consideraram que estudos de laboratórios, em colunas de solos homogeneizados, talvez subestimem a mobilidade de metais devido ao transporte via fluxo preferencial.

O objetivo deste estudo foi verificar a mobilidade de metais pesados em solos de diferentes classes texturais, tratados sucessivamente com lodo de esgoto, e os efeitos da adição de sais na mobilidade destes cátions metálicos.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Solos

Os solos utilizados no experimento, coletados da camada 0-20 cm de áreas cultivadas com cana-de-açúcar da região de Piracicaba/SP, são classificados como: Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LV) e Latossolo Vermelho Escuro (LE). A densidade aparente destes solos é de 1,50; 1,30 e 1,40 g cm^{-3} para AQ, LV e LE, respectivamente. A caracterização física e teor de óxidos destes solos encontram-se na Tabela 1. As análises químicas destes solos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 1. Características físicas e teores de óxidos dos solos empregados no experimento.

SOLO	Argila	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
	(mg kg^{-1})						
AQ	88	523	384	5,0	18	6,0	20
LV	417	123	250	210	132	102	147
LE	609	96	169	126	181	120	191

3.2.2 Resíduo

Os lodos utilizados foram provenientes da digestão anaeróbica de esgoto produzido na Grande São Paulo e processado pela Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri, SP. Apresentaram em média, 70% de umidade, pH na faixa de 10-11 e 244,0 g kg^{-1} de carbono.

3.2.3 Incorporação de lodo aos solos

O experimento foi conduzido em tubos de percolação de 25 cm de altura e 10 cm de diâmetro, que apresentam na base uma abertura protegida por uma tela fina de plástico

conectada a uma mangueira flexível de 0,5 cm de diâmetro, para permitir a condução do lixiviado para recipiente coletor.

Amostras dos solos foram secas ao ar, passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha e colocadas nos tubos em quantidades suficientes para se obter colunas de solo com altura de 20 cm. Essas quantidades foram de 2000g, 1800g e 1900g para AQ, LV e LE, respectivamente. A seguir foi feita a primeira adição de lodo aos solos em quantidade correspondente a 27 Mg ha^{-1} (base seca). Após a incorporação superficial do lodo, os solos foram irrigados com água destilada nas quantidades de 150, 400 e 450 mL para os solos AQ, LV e LE, respectivamente. As quantidades de água adicionadas foram correspondentes a capacidade de retenção de água de cada solo determinadas através da elaboração de curvas características de retenção de solução no solo pelo Método do Funil de Placa Porosa ou Funil de Haines descrito por Libardi (1995), com a finalidade de proporcionar água para a degradação da carga orgânica do lodo pela microbiota do solo sem permitir lixiviação. Após a primeira adição de água, a umidade dos solos foi mantida ao redor de 70% da capacidade de retenção, durante todo período experimental, através de adições periódicas de água destilada.

Novas aplicações de lodo foram feitas aos 60 e 180 dias do início do experimento, em quantidades correspondentes a 54,0 e 75,0 Mg ha^{-1}. Antes de cada nova incorporação de lodo, os solos contidos nos tubos eram retirados, secos ao ar e destorroados. Após esse preparo era feita nova incorporação de lodo e a seguir os solos tratados ou não eram retornados aos tubos. Esse procedimento era realizado com a finalidade de destorroar os grumos formados pelo lodo e para homogeneizar a coluna de solo, visto que havia formação de canais preferenciais por onde a água escorria, impedindo a uniformidade da frente de molhamento e favorecendo a lixiviação. A quantidade total de lodo de esgoto incorporado aos solos foi correspondente a 156,0 Mg ha^{-1} (base seca) ou 500 Mg ha^{-1} (base úmida) em um período experimental de 310 dias. Essa dose de lodo incorporada aos solos representa 3 a 4 vezes a dose recomendada pela literatura (100-150 Mg ha^{-1} base úmida), visto que o objetivo era simular aplicações sucessivas do resíduo.

As quantidades médias de metais adicionados aos solos em função da composição química do resíduo foram em mg kg^{-1} de solo: Cd (1,7); Cr(27,3); Cu (48,9); Ni (22,0); Zn (155,0); Mg (95,8) e as quantidades de Ca e de C em g kg^{-1} de solo, 7,8 e 15,4 respectivamente. As quantidades médias de N, P e K incorporadas, expressas em g kg^{-1} de solo são de 1,7; 0,86 e 0,08, respectivamente.

3.2.4 Lixiviação dos solos com água

Após o período de incubação dos solos com lodo (310 dias), foi feita a lixiviação utilizando água como líquido percolante, nas quantidades de 1500, 2200 e 2500 mL aos tratamentos com e sem lodo para os solos AQ, LV e LE, respectivamente. Essas quantidades de água foram correspondentes a 4 vezes a capacidade de retenção dos solos. Para a comparação estatística dos resultados da análise de metais no lixiviado adotou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado no esquema fatorial 3 x 2 x 3 para solos, dose de lodo (dose 0 e 156,0 Mg ha^{-1}) e número de lixiviados coletados.

3.2.5 Lixiviação dos solos com soluções salinas

O experimento de lixiviação provocado pelo uso das soluções salinas foi realizado apenas nos tratamentos contendo lodo. As soluções aquosas usadas com os respectivos valores de pH e condutividade elétrica (dados entre parentêses) foram: solução 0,9 mol L^{-1} de KCl (5,7; 79,5 mS cm^{-1}), solução 0,9 mol L^{-1} KNO_3 (5,6; 80,7 mS cm^{-1}), solução 0,3 mol L^{-1} K_2SO_4 (7,8; 53,2 mS cm^{-1}) e solução 0,3 mol L^{-1} $Ca(NO_3)_2$ (5,7; 34,0 mS cm^{-1}). Esses sais foram escolhidos com a finalidade de movimentar as formas trocáveis e solúveis de cátions metálicos presentes no solo. Alguns deles poderão vir a ser usados para complementar a fertilização realizada com o uso lodo de esgoto.

A concentração das soluções dos sais adicionados foi calculada de forma que houvesse a saturação do solo com base na CTC determinada segundo Glória et al. (1965) e que todas apresentassem a mesma força iônica. O volume destas soluções de sais

utilizadas para percolação, foi determinado pela capacidade de retenção de água dos solos multiplicada por 4 (valor encontrado na literatura) nas quantidades de 1500, 2200 e 2500 mL aos tratamentos com AQ, LV e LE tratados com lodo, respectivamente. O delineamento experimental adotado para a comparação dos resultados da análise de metais no lixiviado foi o inteiramento casualizado no esquema fatorial 3 x 5 x 3 (solos; solução percolante; número de lixiviados coletados).

Para promover a lixiviação, tanto com água como com as soluções salinas, os solos foram saturados lentamente e posteriormente permitiu-se a passagem de mais líquido, através de um sistema com vazão controlada para 2mL min^{-1}. O aspecto de montagem do experimento aparece na Figura 1.

A coleta de líquido percolado ou lixiviado em cada tratamento, foi feita em frascos de 500mL da seguinte forma: os 500mL iniciais foram considerados como 1° lixiviado, trocou-se os frascos e coletou-se os próximos 500mL (2° lixiviado), num total de 3 lixiviados, com exceção dos tratamentos AQ e AQ + lodo em que foram coletados apenas 2 lixiviados, devido a menor quantidade de solução adicionada. Todos os tratamentos foram montados com três repetições. O esquema de todos os tratamentos utilizados aparece na Tabela 2.

Tabela 2. Esquema do experimento de lixiviação de metais pesados.

Tratamentos	Componentes
1	Testemunha e lixiviação com água
2	Solo + Lodo e lixiviação com água
3	Solo + Lodo e lixiviação com solução 0,9 mol L^{-1} de KCl
4	Solo + Lodo e lixiviação com solução 0,9 mol L^{-1} de KNO_3
5	Solo + Lodo e lixiviação com solução 0,3 mol L^{-1} de K_2SO_4
6	Solo + Lodo e lixiviação com solução 0,3 mol L^{-1} de $Ca(NO_3)_2$

Legenda:

1- Frasco contendo solução percolante

2- Mangueira com controle de vazão

3- Tubo de percolação contendo os solos (testemunha e tratados com lodo)

4- Frasco coletor de lixiviado com capacidade para 500 mL

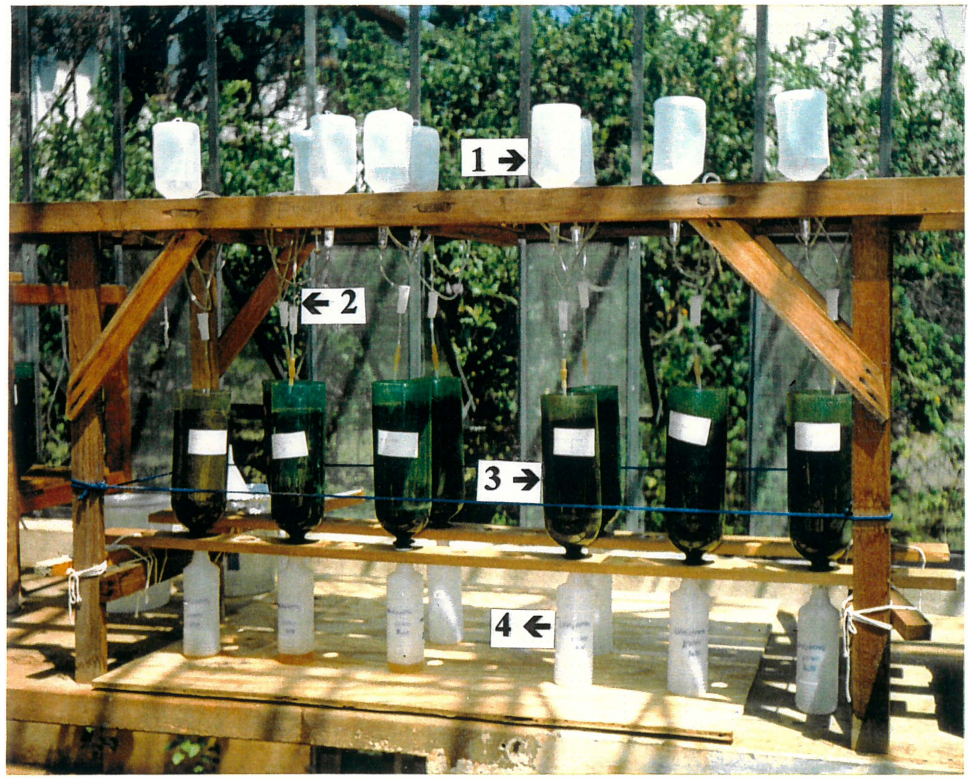

Figura 1 - Aspecto do experimento para lixiviação de metais.

A condutividade elétrica, o pH e a quantidade de metais presentes foram determinados diretamente nos lixiviados coletados. Os teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Mg presentes nestes lixiviados foram determinadas por espectrometria de absorção atômica, enquanto que os de Ca foram determinadas pelo método quelatométrico do EDTA (Glória et al.,1964).

Foram realizadas as análises químicas dos solos após o período de incubação e após a lixiviação destes com água. Para essas análises foi adotada metodologia IAC (Raij & Quaggio, 1983).

A condutividade elétrica dos solos após o período de incubação foi realizada utilizando-se a relação 1:1 (solo:água) e após o período de 12 foras fez-se a leitura em condutivímetro termocompensado e apresentando constante de célula de 1 cm^{-1}.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Análises químicas dos solos após a lixiviação com água

Os resultados das análises químicas dos solos após a incubação dos solos com lodo e a lixiviação destes com água aparecem nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. As considerações a seguir serão feitas comparando-se essas tabelas.

Houve uma elevação significativa do pH dos solos após a adição de lodo que pode ser atribuída ao pH elevado (11,0) do mesmo. Também deve ser notado que a diferença entre valores do pH em solução 0,01 mol L^{-1} de $CaCl_2$ e em água ($\triangle$pH) foi nula nestes tratamentos, indicando que a concentração da solução de $CaCl_2$ foi próxima a concentração da solução dos solos tratados com lodo de esgoto, antes da lixiviação com água dos solos. Após a lixiviação os valores de pH não tiveram alterações consideráveis e o $\triangle$pH tornou-se negativo, indicando que a concentração da solução dos solos com lodo foi diminuída.

A degradação do C-orgânico adicionado via lodo foi mais intensa nos solos de maior fertilidade (LV e LE). Esta diferença na velocidade de degradação de resíduos em solos de diferentes níveis de fertilidade foi notada também por Mattiazzo & Glória (1987). Após a passagem de água pelos solos houve redução de 50-60% no teor de C orgânico dos tratamentos, sendo que as maiores perdas ocorreram no tratamento AQ+L (68%), indicando que esse C estava presente numa forma solúvel em água.

Considerando as quantidades incorporadas de P via lodo (830, 920 e 870 mg kg^{-1} de P, para os solos AQ, LV e LE, respectivamente), a elevação no teor de P nestes solos foi menor que a esperada e isso deve-se provavelmente a precipitação de fosfatos que ocorre nos valores de pH observados e também à possibilidade do extrator utilizado nessa análise não remover grande parte desse P adicionado. Quanto ao teor de P presente nos solos após a lixiviação, observa-se uma redução ao redor de 50% nos tratamentos LV e LE com lodo. No tratamento AQ com lodo essa remoção foi corresponte a 24% do presente no solo antes da lixiviação.

De acordo com Raij (1991), na faixa de pH de 5,0 a 8,0, ocorrem nos solos, as formas $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}, derivadas do ácido ortofosfórico. A forma $H_2PO_4^-$ predomina nos solos até valores de pH próximos a 7,0, o que possibilitaria a formação de fosfato monocálcico ($Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$), solúvel em água. A valores de pH acima de 7,0 ocorre a predominância da forma HPO_4^{2-}, podendo ocorrer a formação de fosfato bicálcico ($CaHPO_4 . H_2O$), menos solúvel em água. A maior redução nas quantidades de P dos solos LV e LE tratados com lodo (pH 6,8 e 6,9, respectivamente) aliada a maior remoção de Ca destes solos (Tabela 12) após a lixiviação com água, talvez possa ser explicada pela maior formação de fosfato monocálcico.

Tabela 3. Características químicas dos solos após o período de incubação.

Tratamento[1]	pH $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}	pH H_2O	C	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	CTC*
			(g kg^{-1})	(mg kg^{-1})	----------(cmol$_{(+)}$ kg^{-1})----------					
AQ	4,2	4,6	2,6	4,7	0,1	0,3	0,1	0,2	0,9	3,8
AQ+L	7,5	7,5	13,5	86,7	0,1	5,9	0,3	0,0	0,2	11,1
LV	5,0	5,2	19,9	8,5	0,2	4,1	1,8	0,0	3,1	15,8
LV+L	6,8	6,8	21,9	74,7	0,3	15,7	1,5	0,0	0,2	23,0
LE	4,0	4,2	13,1	8,1	0,1	0,5	0,2	1,5	4,8	10,1
LE+L	6,9	6,9	17,7	71,4	0,3	13,8	0,4	0,1	0,1	17,4

[1] AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e +L aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto.

* CTC determinada pelo método de Glória et al. (1965).

Tabela 4. Características químicas dos solos após a lixiviação com água.

Tratamento[1]	pH $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}	pH H_2O	C	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al
			(g kg^{-1})	(mg kg^{-1})	----------(cmol$_{(+)}$ kg^{-1})----------				
AQ	4,3	5,3	1,3	4,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,2
AQ+L	6,3	7,1	4,3	66,2	0,0	2,3	0,3	0,0	0,2
LV	5,1	5,6	11,8	3,5	0,2	2,4	1,3	0,2	3,1
LV+L	6,4	6,8	13,8	36,4	0,2	6,2	0,4	0,0	0,2
LE	4,2	4,6	7,4	6,0	0,0	0,2	0,2	0,9	4,5
LE+L	6,2	6,4	9,9	31,4	0,1	5,3	0,3	0,2	0,4

[1] AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e +L aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto.

Os valores de CTC determinada (Glória et al., 1965) foram significativamente maiores que os valores calculados pela soma de K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} e H+Al, indicando que esta determinação talvez seja necessária em solos tratados com resíduos.

3.3.2 Resultados de condutividade elétrica e pH nos lixiviados

Os valores médios (3 repetições) de pH e condutividade elétrica determinados nos lixiviados coletados após a passagem pelos solos de água e das soluções KCl, KNO_3, K_2SO_4 e $Ca(NO_3)_2$ encontram-se nas Tabelas 5, 6, 7, 8 e 9, respectivamente.

Tabela 5. Valores de pH e condutividade elétrica nos lixiviados coletados após a passagem de água pelos solos. Resultados médios de 3 repetições.

	pH			CE (mS cm^{-1})		
TRATAMENTO[1]	1° LIXIVIADO	2° LIXIVIADO	3° LIXIVIADO	1° LIXIVIADO	2° LIXIVIADO	3° LIXIVIADO
AQ	4,6	5,1	-	0,5	0,1	-
LV	6,2	6,0	6,1	2,7	0,6	0,3
LE	3,9	4,4	4,6	0,8	0,2	0,1
AQ+L	7,4	7,4	-	6,4	2,9	-
LV+L	7,2	7,3	7,4	12,0	3,3	2,3
LE+L	7,4	7,2	7,1	7,9	2,8	2,4

[1]AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e +L referem-se aos tratamentos com lodo.

(-) Apenas dois lixiviados foram coletados.

Tabela 6. Valores de pH e condutividade elétrica nos lixiviados coletados com a passagem de KCl pelos solos. Resultados médios de 3 repetições.

	pH			CE (mS cm^{-1})		
TRATAMENTO[1]	1° LIXIVIADO	2° LIXIVIADO	3° LIXIVIADO	1° LIXIVIADO	2° LIXIVIADO	3° LIXIVIADO
AQ+L	7,0	7,5	-	85,4	27,1	-
LV+L	6,8	7,2	7,2	75,3	57,0	76,1
LE+L	6,5	7,2	7,2	78,8	59,9	83,7

[1] AQ, LV e LE +L referem-se aos tratamentos com lodo. (-) Apenas dois lixiviados foram coletados.

Tabela 7. Valores de pH e condutividade elétrica nos lixiviados coletados com a passagem de KNO_3 pelos solos. Resultados médios de 3 repetições.

	pH			CE (mS cm^{-1})		
TRATAMENTO[1]	1° LIXIVIADO	2° LIXIVIADO	3° LIXIVIADO	1° LIXIVIADO	2° LIXIVIADO	3° LIXIVIADO
AQ+L	6,9	7,3	-	88,1	85,3	-
LV+L	6,7	7,1	7,5	79,4	82,2	84,3
LE+L	6,8	7,1	7,4	81,2	87,3	85,4

[1] AQ, LV e LE +L referem-se aos tratamentos com lodo. (-) Apenas dois lixiviados foram coletados.

Tabela 8. Valores de pH e condutividade elétrica nos lixiviados coletados com a passagem de K_2SO_4 pelos solos. Resultados médios de 3 repetições.

	pH			CE (mS cm^{-1})		
TRATAMENTO[1]	1° LIXIVIADO	2° LIXIVIADO	3° LIXIVIADO	1° LIXIVIADO	2° LIXIVIADO	3° LIXIVIADO
AQ+L	7,7	7,7	-	54,0	56,0	-
LV+L	7,4	7,6	7,6	38,1	54,8	56,5
LE+L	7,3	7,6	7,4	42,1	56,4	57,1

[1] AQ, LV e LE +L referem-se aos tratamentos com lodo. (-) Apenas dois lixiviados foram coletados.

Tabela 9. Valores de pH e condutividade elétrica nos lixiviados coletados com a passagem de $Ca(NO_3)_2$ pelos solos. Resultados médios de 3 repetições.

	pH			CE (mS cm^{-1})		
TRATAMENTO[1]	1° LIXIVIADO	2° LIXIVIADO	3° LIXIVIADO	1° LIXIVIADO	2° LIXIVIADO	3° LIXIVIADO
AQ+L	6,9	7,4	-	37,3	35,8	-
LV+L	6,7	6,6	6,9	39,2	35,5	34,4
LE+L	6,4	6,6	6,7	36,8	34,8	34,2

[1] AQ, LV e LE +L referem-se aos tratamentos com lodo. (-) Apenas dois lixiviados foram coletados.

Nota-se de uma maneira geral, que nos lixiviados coletados pela passagem de água e das diversas soluções salinas, o pH destes acompanhou o pH dos solos tratados com lodo (faixa de 6,5-7,5). O pH das soluções salinas utilizadas teve pequena contribuição no pH dos lixiviados coletados.

Nos solos tratados com lodo verificaram-se os seguintes valores de condutividade elétrica em mS cm^{-1} antes da lixiviação: AQ (2,9), LV (2,7) e LE (2,1). Pelo exame da Tabela 5 percebe-se que os valores de condutividade elétrica dos lixiviados obtidos pela passagem de água através dos solos apresentam-se mais elevados que os valores nos solos, principalmente no primeiro lixiviado e torna-se semelhante aos valores do solo nos demais lixiviados coletados.

A condutividade elétrica dos lixiviados coletados pela passagem das diversas soluções salinas acompanhou a condutividade destas, com pequenas elevações, provavelmente pelo transporte de outros íons pelas soluções adicionadas. Apenas a condutividade elétrica determinada no 1° lixiviado coletado pela passagem da solução de K_2SO_4 pelos solos LV e LE tratados com lodo foi menor que a condutividade da solução de K_2SO_4, devido provavelmente a troca de cátions Ca por K, evidenciada pela presença de $CaSO_4$ nos lixiviados coletados.

3.3.3 Resultados da análise de metais nos lixiviados

3.3.3.1 Cádmio e Zinco

A presença de Cd nos lixiviados coletados pela passagem de água através dos solos não foi detectada pelo método analítico utilizado. Também não foi detectada a presença de Zn em nenhum lixiviado coletado, seja pela passagem de água ou das diferentes soluções salinas através dos solos, o que é um indicativo da pequena mobilidade desse metal quando adicionado a esses solos. Esse comportamento do Zn não foi o observado por Mattiazzo-Prezotto (1994), provavelmente porque o pH dos solos esteve ao redor de 5,5.

Na faixa de pH (6,5-7,5) observada nos solos tratados com lodo neste experimento, os processos de precipitação de Fe e Al ocorrem com grande intensidade em função da baixa solubilidade desses cátions nestes valores de pH. O processo de precipitação de Fe e Al ocorre, inicialmente, pela formação de núcleos primários seguido de crescimento dos cristais pela adsorção de cátions aos sítios livres da superfície da micela. Posteriormente metais podem ser ocluídos, ocupando uma posição fixa dentro do mineral (Ross, 1994). A contaminação do precipitado por íons solúveis nas condições de precipitação, denominada coprecipitação, é considerada por Amaral Sobrinho et al. (1997) como sendo responsável pela redução da solubilidade e fitodisponibilidade de Cd em experimentos de longa duração. Zhang et al. (1997) também encontraram o zinco associado a formas amorfas de óxidos em solos com pH $\geq$ 6.9.

Outra hipótese para a retenção do Cd e Zn é dada por Ladonin & Margolina (1997), que estudando as interações entre ácidos húmicos e metais pesados, demonstraram que a presença de cálcio em concentração menor que 0,5 mol L^{-1} reduz a adsorção de Zn e Cd. A explicação para esse fato é a de que o cálcio ocupa as posições de troca não específicas, em detrimento destes metais. Porém, com a elevação na concentração desse elemento ocorre uma associação de moléculas de ácido húmico, aumentando a superfície ativa e o aparecimento de novos centros de adsorção específica e não específica, podendo, então, ocorrer a adsorção de Zn e Cd. O aumento no pH do solo aumenta a ionização e ativação de grupos funcionais da matéria orgânica, favorecendo essa adsorção. A competição entre Cd, Zn e Cu por sítios ativos de ácidos húmicos ocorre somente quando a concentração destes compostos orgânicos na solução do solo é baixa (de 0,025 a 1,25 g L^{-1}) e a ordem de compatibilidade e intensidade de adsorção é a seguinte: Cu > Zn > Cd. Em alta concentração de ácidos húmicos esta ordem não se estabelece.

Nos percolados coletados dos solos LV e LE tratados com lodo e com solução de KCl, notou-se a presença de Cd em quantidade correspondente a 5% do total adicionado. Isto pode ser explicado pela formação de complexos solúveis de Cd com a matéria orgânica, que ocorre com 3 a 12% do elemento adicionado na faixa de pH de 5,0 a 7,0,

de acordo com Lamy (1993). Esta faixa de pH coincide com os valores de pH dos solos LV e LE tratados com lodo. A presença do cátion monovalente (K) em alta concentração favorece a dispersão de materiais orgânicos liberando o Cd para a formação de clorocomplexos solúveis (Doner, 1978; Zhu & Alva, 1993).

É provável que a não detecção de Zn pelo método analítico e a pequena quantidade de Cd observada nos lixiviados coletados neste experimento tenha ocorrido pela predominância dos processos de coprecipitação destes elementos junto a óxidos de Fe e Al e a adsorção aos ácidos húmicos.

3.3.3.2 Crômio

Não foi detectada a presença de Cr no lixiviado coletado pela passagem de água através dos solos, indicando que o metal adicionado é fortemente retido. Apenas no tratamento AQ+L, quando o lixiviado coletado foi obtido pela passagem de solução de KCl, foi encontrada a quantidade 0,16 mg de Cr, correspondente a 0,3% do Cr adicionado ao solo através do lodo de esgoto.

No solo o crômio pode aparecer na forma trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente. Essa última é aniônica e representada por Cr(VI), sendo considerada tóxica, móvel e passiva de sofrer redução na faixa de pH de 2,0 a 6,0 e na presença de substâncias doadoras de elétrons, como é o caso do Fe^{+2}, Mn^{+2} e de substâncias orgânicas do solo. O Cr(VI) reduzido `a forma Cr^{3+} pode ser precipitado como hidróxidos de fórmulas genéricas $Cr(OH)_3$ ou $Fe_xCr_{1-x}(OH)_3$ em condições alcalinas ou pouco ácidas. Pode também ser complexado junto a moléculas orgânicas ou adsorvidos à superfícies de minerais, tornando-se, portanto, pouco móvel em um sistema equilibrado (Wittbrodt & Palmer, 1997). O aumento do pH dos solos e a presença de substâncias húmicas e fúlvicas proporcionado pela adição de lodo de esgoto pode condicionar a redução de Cr (VI) à forma Cr^{3+}, menos móvel e menos tóxica.

O menor teor de C e óxidos no tratamento AQ+L pode ter diminuído a redução da forma hexavalente e a presença de Cr no lixiviado coletado pode ser um indicativo de que o ânion cloreto tenha auxiliado a lixiviação de Cr.

3.3.3.3 Cobre

Foi verificada a presença de Cu no líquido percolado pela passagem de água (com exceção do LE+lodo) e também com as diferentes soluções salinas em todos os solos tratados com lodo, conforme pode ser observado pelo exame da Tabela 10. As maiores quantidades de Cu foram encontradas nos lixiviados obtidos no solo AQ. Também o uso da solução K_2SO_4 favoreceu a presença de Cu no lixiviado. A dispersão de compostos orgânicos (aos quais o Cu encontra-se preferencialmente ligado) pela ação do K^+ e a formação dos pares iônicos $CuSO_4$ e $CaSO_4$ pode explicar a maior remoção de Cu com o uso dessa solução, de acordo com Zhu & Alva (1993).

No solo AQ onde foram observadas as maiores perdas de C-orgânico pela lixiviação com água, também encontrou-se maiores quantidades de Cu no lixiviado, refletindo a ligação do Cu a ligantes orgânicos solúveis. Entretanto essa quantidade do elemento encontrada nos lixiviados não é superior a 1% do total adicionado.

Nos lixiviados coletados pela passagem das soluções KCl e KNO_3, a presença de C orgânico foi evidenciada pela coloração escura dos mesmos. Nos lixiviados com K_2SO_4, além da presença de C orgânico, notou-se $CaSO_4$ precipitado, indicando a ocorrência de intensa troca iônica entre o K^+ adicionado e o Ca^{2+} presente no solo.

3.3.3.4 Níquel

A lixiviação de Ni ocorreu somente no solo AQ tratado com lodo, conforme pode ser observado na Tabela 11. Experimentos de Gomes et al. (1997); Wang et al. (1997) e Amaral Sobrinho et al. (1997) em solos tratados com resíduos diversos, mostraram que o Ni tem sido encontrado na fração residual e ocluído junto aos óxidos de Fe e Al e que

quanto maior o tempo de incubação deste elemento no solo, maior é a fração deste presente na forma residual. Isto pode explicar a ausência de Ni nos lixiviados coletados nos tratamentos LV+L e LE+L, cujos solos são de textura fina e possuem elevados teores de óxidos.

Ainda com relação ao comportamento de Ni em solos, Harter (1992) avaliando o efeito da competição por sítios de sorção entre íons Co, Cu e Ni em solos saturados com cálcio, relata que a adsorção de Ni ocorreu concomitantemente a liberação de Ca.

Tabela 10. Quantidade de Cu lixiviado por diversas soluções e % de Cu lixiviado do total adicionado. Média de 3 repetições[1].

Tratamento[2]	Lixiviado	Água	KCl	KNO_3	K_2SO_4	$Ca(NO_3)_2$
		----------(mg vol^{-1} lixiviado)----------				
AQ + L	1	0,3 (bA)	0,4 (abA)	0,4 (abA)	0,5 (aA)	0,3 (bA)
CV = 22,1%	2	0,1 (cB)	0,2 (bcB)	0,3 (abB)	0,4 (aB)	0,2 (bcB)
% do adicionado		**0,5**	**0,7**	**0,8**	**1,0**	**0,6**
LV + L	1	0,2 (bA)	0,2 (abA)	0,2 (abA)	0,2 (aA)	0,2 (bA)
	2	0,0 (cB)	0,2 (abA)	0,1 (bB)	0,2 (aA)	0,0 (cB)
CV = 25,9%	3	0,0 (bB)	0,1 (aA)	0,0(bC)	0,1 (aB)	0,0 (bB)
% do adicionado		**0,2**	**0,5**	**0,4**	**0,7**	**0,2**
LE + L	1	0,0 (cA)	0,2 (bA)	0,2 (bA)	0,2 (aA)	0,2(bA)
	2	0,0 (bA)	0,2 (aA)	0,2 (aA)	0,2 (aB)	0,0 (bB)
CV = 13,9%	3	0,0 (bA)	0,2 (aA)	0,0 (bB)	0,0 (bC)	0,0 (bB)
% do adicionado		**0,0**	**0,6**	**0,4**	**0,5**	**0,2**

[1] Médias seguidas de mesma letra minúscula na horizontal e maiúscula na vertical não diferem entre si (Tukey 5%).

[2] AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e +L referem-se aos solos tratados com lodo.

Tabela 11. Quantidade de Ni lixiviado por diversas soluções e % de Ni lixiviado do total adicionado. Média de 3 repetições [1].

Tratamento [2]	Lixiviado	Água	KCl	KNO_3	K_2SO_4	$Ca(NO_3)_2$
		----------(mg vol^{-1} lixiviado)----------				
AQ + L	**1**	0,3 (bA)	0,3 (aA)	0,2 (bA)	0,5 (aA)	0,2 (bA)
CV = 24,0%	**2**	0,2 (bB)	0,4 (aA)	0,2 (bB)	0,3 (aB)	0,1 (bB)
% do adicionado		**1,1**	**1,6**	**1,0**	**1,9**	**0,8**

[1] Médias seguidas de mesma letra minúscula na horizontal e maiúscula na vertical não diferem entre si (Tukey 5%).
[2] Refere-se ao solo AQ tratado com lodo de esgoto.

A remoção de Ni do solo foi maior no primeiro lixiviado coletado pela passagem das soluções, exceto com a solução de KCl e as maiores quantidades foram removidas pelas soluções de KCl e K_2SO_4. A possibilidade de formação de clorocomplexos de Ni não foi descartada por Doner (1978). Mattiazzo (1994) reporta similaridades entre o comportamento de Cd e Ni em solos tratados com esses metais. A possibilidade de pares iônicos entre Ni e SO_4^{2-} também pode explicar essa movimentação do elemento provocada pela adição da solução de K_2SO_4.

3.3.3.5 Cálcio e Magnésio

A presença de Ca foi detectada no líquido percolado de todos os solos estudados, com e sem a aplicação de lodo, conforme aparece na Tabela 12, sendo maior nos solos com elevados teores de óxidos de Fe e Al (LV e LE). Isso indica que apesar de ocorrer nestes solos a adsorção específica de íons divalentes na superfície dos óxidos, esta não foi suficiente para reter todo cálcio adicionado através do lodo. A quantidade de Ca removida pela passagem de água (% do total) esteve entre 18 e 19% do total presente nos tratamentos LV e LE com lodo. Esses valores foram calculados considerando o Ca aplicado via lodo mais o Ca originalmente presente no solo revelado pela análise química que aparece na Tabela 3.

Deve ser observada as grandes quantidades de Mg presentes nos lixiviados após a adição de água aos solos dos tratamentos testemunha (Tabela 13), o que indica a baixa retenção deste elemento. No solo LV a porcentagem de Mg encontrada nos lixiviados do tratamento testemunha correspondem a cerca de 20% do elemento presente no solo e com a adição de lodo a quantidade lixiviada mantêm-se constante. O solo AQ originalmente apresentou menor teor de Mg e a quantidade deste elemento encontrada no lixiviado foi maior que a no solo LV, cujos teores eram maiores, indicando a contribuição dos óxidos na retenção do magnésio.

Tabela 12. Quantidade de Ca presente nos lixiviados com água e % de Ca^{2+} lixiviado do trocável e do total adicionado. Média de 3 repetições[1].

	AQ[2]	**LV[2]**	**LE[2]**
	----------(mg vol^{-1} lixiviado)----------		
1° lixiviado	8,9 (b)	162,5 (a)	17,7 (b)
2° lixiviado	3,7 (b)	27,8 (a)	4,9 (b)
3° lixiviado	-	14,7 (a)	3,8 (a)
% do trocável	**10,5**	**13,9**	**13,1**
CV = 17,4 %			
	AQ+L[2]	**LV+L[2]**	**LE+L[2]**
	----------(mg vol^{-1} lixiviado)----------		
1° lixiviado	855,5 (b)	1393,4 (a)	959,2 (b)
2° lixiviado	375,2 (a)	407,6 (a)	383,6 (a)
3° lixiviado	-	208,5 (a)	320,7 (a)
% dototal	**13,4**	**19,03**	**17,9**
CV = 30,9 %			

[1] Médias seguidas de mesma letra na horizontal (entre tratamentos) não diferem entre si (Tukey 5%).

[2] AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e +L referem-se aos solos tratados com lodo.

Tabela 13. Quantidade de Mg presente nos lixiviados com água e % de Mg lixiviado do trocável e do total adicionado. Média de 3 repetições[1].

	AQ[2]	LV[2]	LE[2]
	----------(mg vol^{-1} lixiviado)----------		
1° lixiviado	3,8 (b)	55,2 (a)	4,37 (b)
2° lixiviado	1,4 (b)	18,1 (a)	1,8 (b)
3° lixiviado	-	6,5 (a)	1,4 (b)
% do trocável	**21,6**	**20,5**	**16,7**
CV = 18,8%			
	AQ+L[2]	**LV+L[2]**	**LE+L[2]**
	----------(mg vol^{-1} lixiviado)----------		
1° lixiviado	23,9 (b)	108,9 (a)	22,9 (b)
2° lixiviado	11,2 (b)	30,2 (a)	11,3 (b)
3° lixiviado	-	15,9 (a)	10,6 (ab)
% do total	**8,9**	**20,4**	**10,8**
CV = 21,7%			

[1]Médias seguidas de mesma letra na horizontal (entre tratamentos) não diferem entre si Tukey 5%).

[2] AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e +L referem-se aos solos tratados com lodo.

Pela análise dos teores de Ca e Mg (Tabela 3) nota-se teores maiores de Ca (4,1 $cmol_{(+)}$ kg^{-1}) e de Mg (1,8 $cmol_{(+)}$ kg^{-1}) no solo LV. Os teores maiores aliado à menor quantidade de superfícies adsorventes (óxidos) quando comparado ao solo LE, talvez expliquem as maiores quantidades destes elementos presentes nos lixiviados coletados.

3.4 CONCLUSÕES

1- Os resultados obtidos no experimento de lixiviação de metais permitem concluir que os elementos Cd, Cr e Zn não foram arrastados quando utilizou-se água como solução percolante, indicando que estes não se encontram na forma trocável nos solos tratados com lodo de esgoto. As quantidades de Ca e Mg encontradas nos lixiviados com água dos solos tratados com lodo foram grandes. Não foi detectada a presença de Zn nos lixiviados coletados pela passagem das diversas soluções salinas utilizadas.

2- Nos tratamentos com KCl, houve o arraste de 0,3% do Cr adicionado pelo lodo no tratamento AQ e 5% do Cd adicionado nos tratamentos LV e LE. A presença de Ni foi detectada apenas no tratamento AQ com lodo, nos lixiviados coletados de todas as soluções utilizadas. O Cu foi encontrado nos lixiviados de todos os tratamentos com lodo, exceto no tratamento LE quando foi utilizada água como solução percolante, sendo que maiores quantidades foram encontradas nos lixiviados coletados com o uso de K_2SO_4.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJWA, H.A.; TABATABAI, M.A. Metal induced sulfate adsorption by soils: II. Effects of metal type, valence, and concentration. **Soil Science**, v.160, p.281-290, 1995.

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

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

DAVIS, J.G.; BURBOA, B. Interactive mechanisms of anion adsorption with calcium leaching and exchange. **Soil Science**, v.160, p.256-264, 1995.

DONER, H. E. Chloride as a factor in mobilities of Ni(II), Cu(II), and Cd(II) in soil. **Soil Science Society American Journal,** v. 42, p.882-885, 1978.

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

GLÓRIA, N.A. da; CATANI, R.A.; MATUO, T Método do EDTA na determinação do cálcio e magnésio "trocável" do solo. **Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"**, v.21, p.218-228, 1964.

GLÓRIA, N. A. da; CATANI, R.A.; MATUO, T. A determinação da capacidade de troca de cátions do solo pelo método do EDTA. **Revista de Agricultura,** v.40, p.193-198, 1965.

HARTER, R.D. Competitive sorption of cobalt, copper, and nickel ions by a calcium satured soil. **Soil Science Society American Journal**, v.56, p.444-449, 1992.

HIRATA, R.C.A. O comportamento geoquímico dos principais poluentes. In: Curso de Poluição de Solos. Semana de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP, 1993. **Curso de Poluição de Solos**, Piracicaba, SP, 1993, p.76-105.

LADONIN, D.V.; MARGOLINA, S.E. Interaction betwen humic acids and heavy metals. **Eurasian Soil Science**, v.30, p.710-715, 1997.

LAMY, I.; BOURGEOIS, S.; BERMOND, A. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage disposal. **Journal of Environmental Quality**, v.22, p.731-737, 1993.

LIBARDI, P.L. **Dinâmica da Água no Solo.** Piracicaba. 1995. 497p.

LINDSAY, W. L. **Chemical Equilibria in Soils**. New York. 1979. 449p.

Mc BRIDE, M.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contamined soils. **European Journal of Soil Science**, v.48, p.337-346, 1997.

MATTIAZZO, M.E.; GLÓRIA, N.A. da Effect of vinasse on soil acidity. **Water Science and Tecnology**, v.19, p.1293-96, 1987.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. Comportamento de Cu, Cd, Cr, Ni e Zn adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Piracicaba, 1994. 197 p. Tese (Livre Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

OATES, K.M.; CALDWELL, A.G. Use of by product gypsum to alleviate soil acidity. **Soil Science Society American Journal**, v.49, p.915-918, 1985.

PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T.; PRATT, P.F. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium, and aluminium following lime or gypsium applications to a Brazilian Oxisol. **Soil Science Society American Journal**, v.48, p.33-38, 1984.

RAIJ, B. van ; QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. **Boletim Técnico**, v.81. Campinas, Instituto Agronômico, 1983.

RAIJ, B. van **Fertilidade do solo e adubação.** Piracicaba: Editora Agronômica Ceres e POTAFOS, 1991, 343 p.

ROOS, S. M. **Toxic metals in soil-plant-systems**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994, 469p.

SCHIRADO, T.; VERGARA, I.; SCHALSCHA, E.B.; PRATT, P.F. Evidence for movement of heavy metals in a soil irrigated with untreated wastewater. **Journal of Environmental Quality**, v.15, p.9-12, 1986.

TAYLOR, R.W.; XIU, H.; MEHADI, A.A.; SHUFORD, J.W.; TADESSE, W. Fractionation of residual cadmium, copper, nickel, lead, and zinc in previously sludge-amended soil. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, v.26, p.2193-2204, 1995.

WANG, P.; QU, E.; ZHENBIN, L.; SHUMAN, L.M. Fractions and availability of nickel in loessial soil amended with sewage or sewage sludge. **Journal of Environmental Quality**, v.26, p.795-801, 1997.

WITTBRODT, P.R.; PALMER, C. D. Reduction of Cr(VI) by soil humic acids. **European Journal of Soil Science**, v.47, p.51-162, 1996.

ZHANG, M.; ALVA, A.K.; LI, Y.C.: CALVERT, D.V. Chemical association of Cu, Zn, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils. **Soil Science**, v.162: 181-188, 1997.

ZHU, B.; ALVA, A.K. Trace metal and cation transport in a sandy soil with various amendments. **Soil Science Society American Journal**, v.57, p.723-727, 1993.

4 EXTRAÇÃO DE Cd, Cr, Cu, Ni e Zn EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO

RESUMO

A proposta deste trabalho foi testar diversos métodos de extração de quantidades totais e solúveis de metais pesados nos solos Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LV) e Latossolo Vermelho Escuro (LE), provenientes de áreas cultivadas com cana-de-açúcar, na região de Piracicaba, SP. A dose de lodo de esgoto incorporada a estes solos em um período de 310 dias, foi de 156,0 Mg ha^{-1} (base seca). Os extratores testados foram: HCl 0,1 mol L^{-1}, Mehlich 3 e DTPA, para teores solúveis e HNO_3+$HClO_4$, HCl via seca, HNO_3+$HClO_4$+HF e EPA-SW-846-3051 para teores totais. O extrator HCl 0,1 mol L^{-1} apresentou efetividade na extração de quantidades solúveis de metais em praticamente todos os tratamentos. O efeito de sua extração ficou potencializado pela troca de cátions propiciada pela adição do lodo. Para a extração das quantidades totais, os extratores HNO_3+$HClO_4$+HF e HCl via seca mostraram-se mais eficazes, exceto para o Cr, onde o método EPA-SW-846-3051 extraiu maior quantidade deste metal em todos os tratamentos. O extrator HNO_3+$HClO_4$ não apresentou eficiência na extração das quantidades totais de metais destes solos e em alguns casos a extração propiciada por este método foi inferior a do extrator HCl 0,1 mol L^{-1}.

EXTRACTION OF Cd, Cr, Cu, Ni AND Zn IN SOILS AMENDED WITH SEWAGE SLUDGE

SUMMARY

This paper was to test several extraction methods for total and soluble contents in of Cd, Cr, Cu, Ni and Zn in soils Typic Quartzipsament (AQ), Typic Hapludox (LV) and Rhodic Hapludox (LE). The rate of sewage sludge incorporated to these soils in a period of 310 days was 156,0 Mg ha^{-1} (dry weigh basis). The extractants tested were: HCl 0,1 mol L^{-1}, Mehlich 3 and DTPA to soluble contents and HNO_3+$HClO_4$; HCl dry via; HNO_3+$HClO_4$+HF and EPA-SW-846-3051 to total contents. The extractant HCl 0,1 mol L^{-1} was effectiveness on extraction of metal soluble contents in all treatments. For the total content, the extractants HNO_3+$HClO_4$+HF and HCl dry via showed to be more effective, except to Cr, because the EPA-3051 method extracted a higher quantity of this metal in every treatment.

4.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas inúmeros trabalhos foram desenvolvidos visando testar extratores para estimar a disponibilidade de metais em diversos solos e culturas. Entre eles, pode-se citar as soluções DTPA, HCl 0,1 mol L^{-1} e Mehlich 3.

O uso do agente quelante DTPA-TEA (Lindsay & Norvell, 1978) foi preconizado para identificar deficiências de micronutrientes em solos com pH próximos a neutralidade e solos calcários. Alguns trabalhos confirmam a eficácia deste método na extração de Zn (Takkar & Mann, 1975; Ramendra & Moller, 1984); de Cu, Fe, Mn e Zn (Soltanpour et al., 1976); de Ni em solos tratados com lodo de esgoto (Wang et al., 1992) e recentemente de Pb (Li & Schuman, 1997).

A capacidade de complexação de metais pelo DTPA tem sido, entretanto, limitada por fatores como pH (Camargo et al., 1982), flutuações no teor de matéria

orgânica (Morel & Guckert, 1984) e mineralogia do solo (Fagbami et al., 1985). Norvell (1984) propôs uma modificação no método, aumentando a relação solo: extrator para 1:5 e reduzindo o pH da solução para 5,3, com o propósito de melhorar a extração de metais em solos ácidos e contaminados. O extrator DTPA foi adotado oficialmente para extração de micronutrientes no Estado de São Paulo, em 1993 (Abreu et al., 1994), devido as boas correlações apresentadas entre teores no solo e em diversas culturas. Porém, variações na metodologia, como o uso de amostragem por volume de terra e não em termos de massa tem produzido resultados diferentes entre laboratórios (Abreu et al., 1997).

O método de extração denominado Mehlich 3 (Mehlich, 1984) foi adaptado para incluir o princípio da quelatação juntamente com a acidez para a remoção de elementos. Alva (1992) considerou esse método apropriado para extração de micronutrientes em solos arenosos de pomares da Flórida. Segundo Xiu et al. (1991), a vantagem do uso de Mehlich 3 seria o menor tempo de agitação requerido (5 minutos) quando comparado com o método DTPA (2 horas). Isto, sem dúvida, facilitaria a adoção deste método para análises de rotina.

O método de extração com HCl 0,1 mol L^{-1} (Sauerbeck & Styperek, 1985) é tido como um procedimento simples de extração. Algumas correlações positivas têm sido encontradas entre os teores de Zn extraído por HCl 0,1 mol L^{-1} e os teores deste elemento em plantas como a cana-de-açúcar, arroz e milho (Kao & Juang, 1974; Paula et al., 1991; Couto et al., 1992, respectivamente). Taylor et al. (1983) cita o extrator HCl 0,1 mol L^{-1} como o melhor para metais, com exceção do Ni, para solos contaminados e cultivados com gramíneas forrageiras.

A extração das quantidades totais de metais em solos visa a obtenção de dados sobre o acúmulo destes elementos ao longo do tempo. Um dos extratores mais utilizados na extração das quantidades totais de metais é a água régia (mistura de HNO_3 e HCl na proporção 1:3) seguido de aquecimento simples (Page et al., 1982) ou em microondas (método EPA 3051). O método EPA 3051 é recomendado para extração de metais adsorvidos aos componentes do solo e não associados a silicatos (Risser & Baker, 1990).

A digestão com água régia seguida de aquecimento simples pode tornar-se turbulenta quando o material analisado é o solo, devido a presença de sílica. Neste caso pode ocorrer perda de material durante a digestão, refletindo em resultados desuniformes entre as repetições de uma mesma amostra na determinação dos metais.

A incineração do solo a 550° C para a eliminação da matéria orgânica e posterior retomada com solução de HCl, é um método recomendado para extração de elementos ligados aos óxidos de Fe-Al. Este método é modificado do método da ignição usado para extração de fósforo (Saunders & Willian, 1955).O inconveniente deste método são as perdas por volatilização de alguns elementos, quando a elevação da temperatura na incineração é brusca.

A solubilização completa de elementos através da oxidação da matéria orgânica e dissolução de silicatos através do ácido fluorídrico, sem perdas de elementos voláteis, é outro método indicado para extração total de metais (Soltanpour et al., 1982). Soon & Abboud (1993) indicam este método para determinar elementos presentes na rede cristalina de minerais silicatados, como é o caso do Ni.

O objetivo deste trabalho foi testar diversos métodos de extração para teores solúveis e totais de metais em solos de diferentes classes texturais tratados com lodo de esgoto.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

Os solos utilizados foram coletados da camada 0-20 cm de áreas cultivadas com cana-de-açúcar na região de Piracicaba, SP. São classificados como: Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Vermelho Amarelo (LV). A densidade aparente destes solos é de 1,50; 1,30 e 1,40 g cm^{-3} para AQ, LV e LE, respectivamente. As características físicas e algumas características químicas dos solos empregados no experimento encontram-se na Tabela 14.

Estes solos foram incubados com quantidades sucessivas de lodo de esgoto (a cada 60 dias) totalizando 156,0 Mg ha^{-1} (base seca) de lodo, durante o período de experimental de 310 dias.

Os lodos utilizados foram provenientes da digestão anaeróbica de esgoto gerado na grande São Paulo, pela Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) - SABESP em Barueri-SP. O teor médio de umidade dos lodos utilizados é de 70%, o pH está na faixa de 10-11 e o teor de C de 244,0 g kg^{-1}. A quantidade de metais adicionadas aos solos considerando a dose do resíduo adicionada encontra-se na Tabela 15 .

Tabela 14. Características químicas e físicas dos solos após o período de incubação.

Tratamento[1]	pH		C	CTC*	Al_2O_3	Argila	Areia	Silte
	$CaCl_2$ 0,01mol L^{-1}	H_2O			Fe_2O_3			
			(g kg^{-1})	($cmol_{(+)}$ kg^{-1})	----------(mg kg^{-1})----------			
AQ	4,2	4,6	2,6	3,8	24,0	88,0	907,0	5,0
AQ+L	7,5	7,5	13,5	11,1	-	-	-	-
LV	5,0	5,2	19,9	15,8	234,0	417,0	373,0	210,0
LV+L	6,8	6,8	21,9	23,0	-	-	-	-
LE	4,0	4,2	13,1	10,1	301,0	609,0	265,0	126,0
LE+L	6,9	6,9	17,7	17,4	-	-	-	-

[1] AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e +L aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto.

* CTC determinada pelo método de Glória et al. (1965).

Ao final do último período de incubação, os solos contidos nos tubos foram homogeneizados, secos e passados em peneira de 2 mm de abertura de malha e a seguir amostrados para determinação de teores totais e solúveis de metais nos seguintes extratores:

4.2.1 Determinação de teores totais

4.2.1.1 Extração Via Seca

Este método foi modificado do método da ignição (Saunders & Willians, 1955), utilizado para extração de fósforo precipitado junto a óxidos de Fe e Al.

Incinerou-se em mufla, cinco gramas de TFSE, a temperatura de 500°C por duas horas. Acrescentou-se, a seguir, 20 mL de HCl (1+1) e aqueceu em banho maria até a secagem. Adicionou-se mais 20 mL de HCl concentrado e aqueceu até a secagem. Posteriormente retomou-se com mais 20 mL de HCl (1+9). Transferiu o material filtrado para balão volumétrico de 50 mL. A determinação de metais pesados nos extratos obtidos foi realizada por espectrometria de absorção atômica.

4.2.1.2 Digestão com HNO_3 + $HClO_4$

A digestão com água régia e aquecimento simples em bloco digestor é um procedimento usual para determinação de metais em solos e resíduos (Page et al., 1982).

No caso de solos, a digestão costuma apresentar-se turbulenta devido a presença de sílica, ocasionando perda de material e apresentação de resultados discrepantes entre repetições na determinação dos teores de metais.

Transferiu-se 1,0 (um) grama de TFSE para Kjeldahl de 50 mL. Adicionou-se 10 mL de HNO_3 concentrado e deixou em repouso por 3 horas. Digeriu-se o material em bloco digestor até a redução do volume a ± 2 mL. Adicionou-se 10 mL de HNO_3 e digeriu até que o extrato adquirisse coloração mais clara. Após o resfriamento do extrato adicionou-se 2 mL de $HClO_4$ e continuou a digestão até o aparecimento de fumos brancos. Transferiu o extrato para balão volumétrico de 100 mL e completou o volume com água deionizada. A determinação de metais pesados nos extratos obtidos foi realizada por espectrometria de absorção atômica.

4.2.1.3 Digestão com HNO_3 + $HClO_4$ + HF

Este método é proposto por Soltanpour et al. (1982) e utiliza-se da água régia mais HF, em condições enérgicas de aquecimento.

Transferiu-se 1,0 (um) grama de TFSE para tubos de teflon com tampas, de 100 mL. Adicionou-se 10 mL de HNO_3 e 10 mL de $HClO_4$. Fechou os tubos e aqueceu-os em bloco digestor por 1 hora a 200° C. Após este período, removeu-se as tampas e aqueceu até a redução do volume a 2-3 mL. Resfriou as amostras e adicionou, então, 5mL de $HClO_4$ e 10 mL de HF. Fechou, novamente, os tubos e levou-os a temperatura de 200° C durante 12 horas, para que houvesse a dissolução do material silicoso. Removeu as tampas e aqueceu o extrato até obtenção de volume de 2-3 mL. Esfriou e acrescentou 10 mL de HCl 50%. Fechou os tubos e aqueceu-os por mais 30 minutos a 100° C. Após resfriamento, transferiu o extrato para tubos plásticos e completou o volume para 50 mL.

A determinação de metais pesados nos extratos foi realizada por espectrometria de absorção atômica e a solução padrão para leitura foi feita em solução contendo 5% (v/v) de $HClO_4$ e 10% (v/v) de HCl.

4.2.1.4 Método EPA-SW-846-3051

Este método é oficializado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA - "United States Environmental Protection Agency) para extração de quantidades totais de metais presentes no solo (Risser & Baker, 1990).

Pesou 2,0 gramas de TFSE. e transferiu para frascos de digestão com tampas. Adicionou-se 10 mL de HNO_3 concentrado aos frascos e deixou em repouso por 15 minutos. Os frascos foram levados para forno de microondas com a seguinte programação: Potência: 600 W, Pressão: 415 kPa (60psi), TAP: 10:00 minutos, Tempo: 5:30 minutos. Após o término da programação, resfriou os frascos até alcançar pressão em torno de 10 psi e, só então, abriu-os. Lavou-se os frascos e tampas com água. Filtrou e transferiu os extratos para balões volumétricos de 50 mL. A determinação de metais

presentes nos extratos foi realizada por espectrometria de emissão por indução de plasma.

4.2.2 Determinação de teores solúveis

4.2.2.1 Extração com HCl 0,1 mol L^{-1}

Este método é tido como um procedimento simples e eficaz na extração das quantidades disponíveis de metais em solos (Sauerbeck & Styperek, 1985).

À 10,0 g de TFSE adicionou-se 50 mL de solução HCl 0,1 mol L^{-1} e deixou em repouso por 24 horas. Após filtração a quantidade de metais presentes nos extratos foi determinada por espectrometria de absorção atômica.

4.2.2.2 Extração com extrator de Mehlich-3

Esta mistura digestora foi desenvolvida por Mehlich (1984).

Preparou solução extratora Mehlich-3 em balão volumétrico de 2L, adicionando-se 40g de NH_4NO_3, 8 mL da solução estoque FLUORETO/EDTA (NH_4F 3,75 mol L^{-1} + EDTA 0,25 mol L^{-1}), 2,3 mL de ácido acético e 1,6 mL de ácido nítrico concentrado. Acertou o pH da solução em 2,5 com NH_3 p.a,. Completou o volume com água deionizada.

Transferiu para frascos cônicos de polietileno 5,0 g de TFSE e adicionou-se 50 mL da solução extratora. Agitou em agitador mecânico numa velocidade de 240 rpm por 5 minutos. Transferiu filtrando para tubos plásticos. A determinação de metais pesados foi realizada por espectrometria de absorção atômica.

4.2.2.3 Extração com DTPA 0,005 mol L^{-1} pH 7,3

O uso desta mistura digestora foi proposto por Lindsay & Norvell (1978).

Transferiu 20 g de TFSE para frascos cônicos de polietileno. Adicionou-se 40 mL da solução extratora (DTPA 0,005 mol L^{-1} + trietanolamina 0,1 mol L^{-1} + cloreto de cálcio 0,01 mol L^{-1}, corrigidos a pH 7,3). Tampou os frascos e levou-os para agitador

mecânico numa velocidade de 240 rpm por 2 horas. Transferiu filtrando para tubos plásticos. A determinação de metais pesados foi realizada por espectrometria de absorção atômica.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantidade total de metais adicionada a cada solo, em função do lodo incorporado, aparece na Tabela 15 e os teores médios (média de 3 repetições) de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn removidos pelos diversos extratores encontram-se nas Tabelas 16, 17, 18, 19 e 20, respectivamente. Os coeficientes de correlação entre teores de metais extraídos por HCl 0,1 mol L^{-1} e propriedades do solo estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 15. Quantidade calculada de metais [1] adicionados ao solos via lodo de esgoto.

Elemento	AQ[2]	LV[2]	LE[2]
	(mg kg^{-1} de terra)		
Cd - total	1,6	1,8	1,7
Cr - total	25,3	28,1	26,6
Cu - total	44,7	50,1	47,5
Ni -total	21,3	23,8	22,6
Zn - total	147,1	164,7	156,0

[1] Resultados expressos em base seca. [2] AQ, LV e LE referem-se às testemunhas.

Na extração dos teores solúveis de Cd, o extrator HCl 0,1 mol L^{-1} extraiu quantidade da mesma ordem de grandeza que o extraído pelo método via seca (teor total), quantidade praticamente igual a adicionada aos solos com o lodo (Tabela 15). O coeficiente de correlação entre teores de Cd extraído com HCl 0,1 mol L^{-1} e DTPA foi 0,866. Para a extração dos teores totais o método via seca mostrou-se mais eficiente, seguido pelo EPA 3051. A presença de Cd não foi detectada nos extratos obtidos com a

extração utilizando HNO_3+$HClO_4$+HF, devido talvez a volatização do metal devido ao aquecimento demorado que este método emprega.

Tabela 16. Teores [1] de Cd presentes no solo e removidos por diversos extratores. Resultados médios de 3 repetições.

	Teores solúveis			Teores totais			
TRATAMENTO[2]	HCl 0,1 mol L^{-1}	MEHLICH 3	DTPA	HNO_3 $HClO_4$	VIA SECA	HNO_3 $HClO_4$ HF	EPA 3051
	(mg kg^{-1})			(mg kg^{-1})			
AQ	0,0a	0,0a	0,0a	0,0b	0,0b	0,0b	0,16a
LV	0,0a	0,0a	0,0a	0,0b	0,0b	0,0b	0,21a
LE	0,0a	0,0a	0,0a	0,0a	0,0a	0,0a	0,11a
AQ + L	1,2a	0,0c	0,53b	0,0c	1,2a	0,0c	0,22b
LV + L	1,4a	0,0c	0,56b	0,0c	1,9a	0,0c	1,08b
LE + L	1,4a	0,0c	0,43b	0,0c	1,9a	0,0c	0,76b

[1]Médias seguidas de mesma letra na horizontal para teores solúveis e totais separadamente não diferem entre si (Tukey 5%).

[2]AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e os mesmos solos + L referem-se aos solos tratados com lodo de esgoto.

Tabela 17. Teores [1] de Cr presentes no solo e removidos por diversos extratores. Resultados médios de 3 repetições.

	Teores solúveis			Teores totais			
TRATAMENTO[2]	HCl 0,1 mol L^{-1}	MEHLICH 3	DTPA	HNO_3 $HClO_4$	VIA SECA	HNO_3 $HClO_4$ HF	EPA 3051
	(mg kg^{-1})			(mg kg^{-1})			
AQ	0,0a	0,0a	0,0a	0,0b	1,8b	0,0b	8,2a
LV	0,0a	0,0a	0,0a	0,0b	12,0b	30,6a	24,5a
LE	0,0a	0,0a	0,0a	0,0b	12,0b	46,0a	48,8a
AQ + L	8,2a	0,0b	0,0b	0,0c	18,7a	13,3b	21,5ab
LV + L	1,7a	0,0b	0,0b	15,7b	21,0b	60,1a	38,6a
LE + L	3,7a	0,0b	0,0b	15,3b	20,0b	51,9a	41,3a

[1]Médias seguidas de mesma letra na horizontal para teores solúveis e totais separadamente não diferem entre si (Tukey 5%).

[2]AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e os mesmos solos + L referem-se aos solos tratados com lodo de esgoto.

Na determinação dos teores solúveis de Cr dos solos tratados com lodo (Tabela 17) apenas o método HCl 0,1 mol L^{-1} apresentou efetividade. A determinação dos teores totais de Cr foi bem sucedida com os extratores EPA 3051 nos solos AQ, LV e LE e HNO_3+$HClO_4$+HF nos solos LV e LE. Não houveram diferenças significativas entre a extração das quantidades totais de Cr nos solos LV e LE tratados. No tratamento AQ+L, o método via seca não diferiu do método EPA 3051. A presença de Cr não foi detectada nos extratos obtidos através da digestão com HNO_3+$HClO_4$ no tratamento AQ+lodo, uma vez que no solo arenoso a digestão mostrava mais turbulenta e as perdas de materiais foram maiores. A digestão com HNO_3+$HClO_4$ foi repetida diversas vezes, variando-se a massa de solo utilizada, o recipiente utilizado e controlando-se a temperatura da digestão, porém os resultados não apresentaram-se satisfatórios para nenhum dos elementos determinados.

Tabela 18. Teores [1] de Cu presentes no solo e removidos por diversos extratores. Resultados médios de 3 repetições.

	Teores solúveis			Teores totais			
TRATAMENTO[2]	HCl 0,1 mol L^{-1}	MEHLICH 3	DTPA	HNO_3 $HClO_4$	VIA SECA	HNO_3 $HClO_4$ HF	EPA 3051
	(mg kg^{-1})			(mg kg^{-1})			
AQ	0,6a	0,0a	0,3a	0,0b	3,2ab	6,7a	0,0b
LV	6,5a	6,1a	4,2a	37,0b	65,0a	78,6a	32,8b
LE	5,1a	3,3b	2,0c	24,0c	53,0b	94,6a	21,2c
AQ + L	27,0a	16,8b	14,5c	0,0c	30,0a	26,6a	19,6b
LV + L	7,3c	21,6a	11,1b	55,7b	92,0a	89,3a	71,7ab
LE + L	17,0a	16,9a	10,4b	48,7c	80,0b	105,0a	54,5c

[1] Médias seguidas de mesma letra na horizontal para teores solúveis e totais separadamente não diferem entre si (Tukey 5%).

[2] AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e os mesmos solos + L referem-se aos solos tratados com lodo de esgoto.

Nos solos AQ e LV, os extratores testados para determinação dos teores solúveis não diferiram entre si na extração de Cu (Tabela 18), enquanto que no solo LE, o extrator HCl 0,1 mol L^{-1} suplantou os extratores Mehlich 3 e DTPA. Na determinação dos teores totais para Cu, os extratores via seca e HNO_3+$HClO_4$+HF não diferiram

significativamente nos tratamentos AQ, LV, AQ+L e LV+L, apenas nos tratamentos LE e LE+L, o extrator HNO_3+$HClO_4$+HF foi melhor. O solo LE apresenta maior teor de argila e de óxidos de Fe e Al que os outros dois solos estudados, o que favorece a co-precipitação de metais junto a estes (Fagbami et al., 1985). Esses precipitados são mais facilmente solubilizados com a incineração do solo e posterior retomada com HCl (Saunders & Willian, 1955). O elemento Cu encontra-se preferencialmente ligado a matéria orgânica e a sua destruição completa, que ocorre nestes métodos, também determina a maior eficácia de extração. Houve correlações positivas e significativas entre os teores de Cu extraídos com HCl 0,1 mol L^{-1} e DTPA nos tratamentos LV (0,922), e LE+L (0,942).

Tabela 19. Teores [1] de Ni presentes no solo e removidos por diversos extratores. Resultados médios de 3 repetições.

	Teores solúveis			Teores totais			
TRATAMENTO[2]	HCl 0,1 mol L^{-1}	MEHLICH 3	DTPA	HNO_3 $HClO_4$	VIA SECA	HNO_3 $HClO_4$ HF	EPA 3051
	(mg kg^{-1})			(mg kg^{-1})			
AQ	0,0a	0,0a	0,0a	0,0b	1,3b	5,1a	0,0b
LV	0,0a	0,0a	0,0a	0,0d	17,0b	33,2a	3,4c
LE	0,0a	0,0a	0,0a	0,0c	9,8b	41,4a	1,8bc
AQ + L	16,0a	8,3b	3,7c	0,0d	17,0b	21,4a	9,2c
LV + L	12,0a	3,9b	2,8b	20,7d	32,0b	44,2a	24,7c
LE + L	12,0a	4,2b	1,9c	0,0c	23,0b	39,7a	17,1bc

[1]Médias seguidas de mesma letra na horizontal para teores solúveis e totais separadamente não diferem entre si (Tukey 5%).
[2]AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e os mesmos solos + L referem-se aos solos tratados com lodo de esgoto.

O extrator HCl 0,1 mol L^{-1} extraiu maior quantidade de Ni nos solos tratados com lodo. Os maiores teores totais de Ni extraídos foram obtidos pelo método HNO_3+$HClO_4$+HF, confirmando a liberação do Ni da rede cristalina dos minerais silicatados, pela ação do ácido fluorídrico (Soon & Abboud, 1993).

Quanto à extração do elemento zinco, não houve diferença significativa entre os extratores para teores solúveis nos solos testemunha e nos solos tratados com lodo de

esgoto a extração foi maior quando utilizou-se a solução HCl 0,1 mol L^{-1}, seguida pela extração através da solução Mehlich (Tabela 20). A extração da quantidade total de Zn obtida através do método HNO_3+$HClO_4$ apresentou valores menores que a extração realizada com o método HCl 0,1 mol L^{-1} nos tratamentos AQ+L e LV+L, resultado semelhante ao obtido com Cd, Cr e Cu no tratamento AQ+L e Ni nos tratamentos AQ+L e LE+L. A presença de sílica nos solos torna turbulenta a digestão nítrico-perclórica realizada em bloco digestor, ocasionando perdas no extrato e resultados discrepantes como estes na determinação dos teores de metais.

Tabela 20. Teores [1] de Zn presentes no solo e removidos por diversos extratores. Resultados médios de 3 repetições.

	Teores solúveis			Teores totais			
TRATAMENTO[2]	HCl 0,1 mol L^{-1}	MEHLICH 3	DTPA	HNO_3 $HClO_4$	VIA SECA	HNO_3+ $HClO_4$HF	EPA 3051
	(mg kg^{-1})			(mg kg^{-1})			
AQ	0,9a	0,0a	0,3a	0,0a	5,2a	4,6a	0,0a
LV	7,0a	4,6a	2,2a	35,0b	65,0a	91,3a	63,4ab
LE	3,4a	1,4a	0,7a	19,7b	37,2b	133,2a	32,6b
AQ + L	114,0a	71,0b	35,8b	34,3c	97,0a	87,3a	58,7b
LV + L	99,0a	72,7b	43,3c	84,7b	198,0a	183,6a	169,0a
LE + L	111,0a	50,8b	26,7c	63,0c	177,0a	193,1a	111,3b

[1]Médias seguidas de mesma letra na horizontal para teores solúveis e totais separadamente não diferem entre si (Tukey 5%).
[2]AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e os mesmos solos + L referem-se aos solos tratados com lodo de esgoto.

Houve correlações significativas entre os extratores HCl 0,1 mol L^{-1} e DTPA para extração dos teores de Zn nos tratamentos AQ (0,928), LV+L (0,955) e LE+L (0,99) e entre os teores de Zn extraídos por HCl 0,1 mol L^{-1} e Mehlich 3 no tratamento AQ+L (0,997). O extrator DTPA correlacionou-se bem com HCl 0,1 mol L^{-1} para extração de Zn nos tratamentos com faixa de pH de 4,5 a 7,0, enquanto que para o tratamento AQ+L que apresenta pH 7,5, o extrator Mehlich 3 correlacionou-se melhor com o extrator HCl 0,1 mol L^{-1}, provavelmente devido a característica ácida deste extrator.

Os resultados obtidos na determinação de teores solúveis metais nos solos tratados com lodo, indicam que o extrator HCl 0,1 mol L^{-1} mostrou-se mais eficiente que os extratores Mehlich-3 e DTPA, exceto para o Cu nos tratamentos LV+L (Mehlich-3 foi melhor extrator) e LE+L (DTPA não diferiu de HCl 0,1 mol L^{-1}). Os extratores Mehlich-3 (solubilizante e complexante) e DTPA (complexante) indicados para a extração de Cd, Cr, Cu e Ni e Cu e Zn, respectivamente, não suplantaram a extração de metais com HCl 0,1 mol L^{-1} na maioria dos solos tratados ou não com lodo.

A extração com HCl 0,1 mol L^{-1} deveria ser equivalente a obtida com o extrator 0,05 mol L^{-1} $CaCl_2$ em solos com altos valores de pH, mas torna-se potencializada pela troca de cátions (Risser & Baker, 1990). A menor extração de metais pelo DTPA nos solos com altos valores de pH foi reportada por Camargo et al. (1982) e Severson & Gough (1984).

Nota-se, ainda, uma redução na extração das quantidades solúveis e totais de Cr, Cu, Ni e Zn nos solos LV e LE tratados com lodo quando comparado ao tratamento AQ+L e com a quantidade destes metais adicionados. As correlações entre esses elementos extraídos com HCl 0,1 mol L^{-1} e os teores de argila, óxidos de ferro e alumínio e matéria orgânica destes solos são significativamente negativas (Tabela 21). Isto indica maior retenção de metais com a elevação destes teores, devido a troca de cátions (Cr, Cu e Ni), a co-precipitação destes elementos com óxidos (Ni, Cr, Cu e Zn) e a complexação (Cu, Cr) pela matéria orgânica adicionada (Soon & Abboud, 1993). As correlações com essas características do solo e o Cd extraído foram positivas e estatisticamente significativas, indicando que a retenção deste cátion independe destes fatores. Quanto ao Zn, apenas a CTC e o teor de carbono dos solos apresentaram correlações significativas com a quantidade de Zn extraído pelo extrator HCl 0,1 mol L^{-1}. As correlações entre pH e os teores de Cr, Cu, Ni extraídos por HCl 0,1 mol L^{-1} foram positivas e estatisticamente positivas, visto que o pH pouco interfere na retenção destes metais. A correlação negativa estatisticamente significativa entre as quantidades de Cd extraídas com HCl 0,1 mol L^{-1} e pH, refletem a dependência da retenção do elemento ao pH do solo.

Tabela 21. Coeficientes de correlação entre teores de metais extraídos por HCl 0,1 mol L^{-1}dos solos tratados com lodo e propriedades destes solos.

Elemento	pH	CTC	Carbono	Argila	Óxidos de Fe + Al
Cd	- 0,639**	0,617**	0,610**	0,534**	0,610**
Cr	0,978**	- 0,900**	- 0,973**	- 0,770**	- 0,850**
Cu	0.921**	- 0,803**	- 0,987**	- 0,634**	- 0,733**
Ni	0,911**	- 0,916**	- 0,793**	- 0,865**	- 0,901**
Zn	0,397**	- 0,301**	- 0,494**	- 0,187^{ns}	- 0,252 ^{ns}

** Significativo a 0,05 de probabilidade ^{ns} não significativo.

A correlação entre os teores de Zn extraídos por HCl 0,1 mol L^{-1} e pH dos solos apresentou-se positiva e significativa, contrariando a literatura que cita a dependência destes fatores. De acordo com Ross (1994), a disponibilidade de Cd e Zn é dependente de pH, quando não há competição com íons Ca^{2+} pelos mesmos sítios de adsorção.

4.4 CONCLUSÕES

1- O extrator HCl 0,1 mol L^{-1} apresentou efetividade na extração das quantidades solúveis de metais em todos os tratamentos.

2- Para a extração das quantidades totais de metais tanto o método HNO_3+$HClO_4$+HF como o via seca foram eficientes para os solos tratados e não tratados com lodo. O método EPA - 3051 não diferiu significativamente do método HNO_3+$HClO_4$+HF para a extração de Cr, superando este último nos tratamentos AQ e AQ+L.

3- O método HNO_3+$HClO_4$ não apresentou efetividade na extração de metais nos solos testados devido a presença de sílica. O uso deste método de extração, em solos, deve ser considerado com ressalvas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A. de; RAIJ, B. van; ABREU, M.F. de Análise de micronutrientes em solos, o lucro certo. **O Agronômico**, v. 46, p. 7-8, 1994.

ABREU, C.A. de; ABREU, M.F. de; SOARES, L.H.; ANDRADE, J.C. The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, v.28, p.1-11, 1997.

ALVA, A.K. Micronutrients status of Florida soils under citrus production. **Communications of Soil Science and Plant Analysis,** v.23, p.2493-2510, 1992.

CAMARGO, O. A.; VALADARES, J.M.A.S.; DECHEN, R.A. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.6, p.83-88, 1982.

COUTO, C.; NOVAIS, R.F.; TEIXEIRA, J.L.; BARROS, N.F.; NEVES, J.C.L. Níveis críticos de zinco no solo e na planta para o crescimento de milho em amostras de solos com diferentes valores do fator capacidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p.79-87, 1992.

FAGBAMI, A.; AJAYI, S.O.; ALI, E.M. Nutrient distribution in the basament complex soils of the tropical, dry rainforest of southwetern Nigeria: 2. Micronutrients - zinc and copper. **Soil Science**, v.139, p.531-537, 1985.

GLÓRIA, N.A. da; CATANI, R.A.; MATUO, T.A. A determinação da capacidade de troca de cátions do solo pelo método do EDTA. **Revista Brasileira de Agricultura**, v.40, p.193-198, 1965.

HAQ, A.U.; BATES, E.; SOON, Y.K. Comparison of extractants for plant available zinc, cadmium, nickel, and copper in contaminated soils. **Soil Science Society American Journal**, v.44, p.772-777, 1980.

KAO, M.M.; JUANG, T.C. Chemical extraction method for soil zinc. **Report of the Taiwan Sugar Research Institute**, v.65, p.17-30, 1974. **Resumo em CAB Abstracts on CD-ROM**, 1976-78.

LI, Z.; SHUMAN, L.M. Mehlich-1 and DTPA extractable lead in soils in relation to soil properties. **Communications of Soil Science and Plant Analysis,** v.28, p.351-363, 1997.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society American Journal**, v.42, p.4 21-428, 1978.

MEHLICH, A. Mehlich n° 3 soil test extractant: A modification of Mehlich n° 2. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, v.15, p.1409-1416, 1984.

MOREL, J.L.; GUCKERT, A. Evolution en plein champ de la solubilite dans DTPA des metaux lourds du sol introduits par des boues urbaines chaulees. **Agronomie**, v.4, p.377-386, 1984. **Resumo em CAB Abstracts on CD-ROM**, 1984-86.

NORVELL, W. A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil minerals. **Soil Science Society American Journal**, v.48, p.1285-1292, 1984.

PAGE, A.; MILLER, R.H.; KEENEY, G.F. **Methods of soils analysis**. 2. ed. Madison: ASA, SSSA, 1982. 1159p.

PAULA, M.B. de; CARVALHO, J.G.; NOGUEIRA, F.D.; MESQUITA, H.A.; PAULA, M.B. de Curva de resposta e avaliação de extratores para zinco disponível em solos hidromórficos e aluviais sob arroz inundado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.15, p.49-55, 1991.

RAMENDRA, S.; MOLLER, M.R.F. Disponibilidade de micronutrientes em classes dominantes de solos do trópico úmido brasileiro. 1. Zinco. Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido. **Boletim de Pesquisa** , EMBRAPA, v.55, 43p., 1984.

RISSER, J.A.; BAKER, D.E. Testing soils for toxic metals. In: WESTERMAN, R.(Ed). **Soil testing and plant analysis**. EUA: SSSA, 1990. p.275-298.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S.M. (Ed.). **Toxic metals in soil - plant systems**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1994. p. 63-153.

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. (Ed.) **Chemical methods for assessing biovailability metals in sludge and soils**. London: Elsevier, 1985, p.49-66.

SAUNDERS, W.M.; WILLIAN, S.E.G. Observations on the determination of total organic phosphorus in soils. **Journal of Soil Science**, v.6, p.254-267, 1955.

SEVERSON, R.C.; GOUGH, L.P. Rehabilitation materials from surface coal mines in western U.S.A. III. Relations between elements in mine soil and uptake by plants. **Reclamation and Revegetation Research**, v.3, p.185-197, 1984. **Resumo em CAB Abstracts on CD-ROM**, 1984-86.

SOLTANPOUR, P.N.; KHAN, A.; LINDSAY, W.L. Factors affeting DTPA extractable Zn, Fe, Mn and Cu from soils. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, v.7, p.797-821, 1976.

SOLTANPOUR, P.N.; JONES JR, J. ; WORKMAN, S.M. Optical emission spectrometry. In: PAGE, A. L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R.(Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: ASA, SSSA, 1982. p. 29-65.

SOON, Y.K.; ABBOUD, S. Cadmium, chromium, lead, and nickel. In: CARTER, M.R. (Ed.). **Soil sampling and methods of analysis**. Canadian: Lewis Publisher, 1993. cap. 13. p. 101-109.

TAKKAR, P.N.; MANN, M.S. Evaluation of analytical methods for estimating available zinc and response of maize to applied zinc in major soil series of Ludhiana, Punjab (India). **Agrochimica**, v.19, p.420-430, 1975. **Resumo em CAB Abstracts on CD-ROM**, 1972-75.

TAYLOR, R.W.; IBEABUCHI, I.O.; SISTANI, K.R.; SHUFORD, J.W. Heavy metal concentration in forage grasses and extractability from some acid mine spoils. **Water, Air and Soil Pollution**, v.68, p.363-372, 1993.

WANG, P.X.; QU, E.F.; PORTCH, S. A preliminar study on the chemical forms and availability of nickel in manured loessial soil. **Proceedings of the international symposium on the role of sulphur, magnesium and micronutrients in balanced plant nutrition**, p.306-313, 1992. **Resumo em CAB Abstracts on CD-ROM**, 1992.

XIU, H.; TAYLOR, R.W.; SHUFORD, J.W.; TADESSE; W. ADRIANO, D.C. Comparison of extractants for available sludge borne metals: a residual study. **Water, Air and Soil Pollution**, v.57, p.913-922, 1991.

5 EFEITO DE APLICAÇÕES SUCESSIVAS DE LODO DE ESGOTO A SOLOS SOBRE PLANTAS DE ARROZ

RESUMO

O experimento foi conduzido para avaliar o efeito de aplicações sucessivas de lodo de esgoto, no solo, na produção de matéria seca e disponibilidade de metais para plantas de arroz, cultivar IAC-165. Os solos utilizados foram: Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LV) e Latossolo Vermelho Escuro (LE). A dose total de lodo incorporada aos solos correspondeu a 156,0 Mg ha^{-1} (base seca). Utilizou-se o método de Neubauer & Schneider (1923) modificado por Catani & Bergamin (1961). Após o período de crescimento, as plantas foram coletadas e foi determinado o peso de matéria seca. Novo experimento foi conduzido após a lixiviação com água dos solos. Os resultados obtidos permitiram observar que a incorporação de lodo elevou o pH, CE e os teores de C, P, Ca dos solos. Houve um desbalanço nas relações Ca:Mg e %Ca:CTC. As plantas coletadas apresentaram sintomas que indicavam a salinidade do solo, devido ao excesso de cálcio incorporado via lodo. A determinação de metais pesados na planta não foi realizada devido a insuficiência de material vegetal. Após a lixiviação dos solos, a CE foi reduzida em 70%, mas essa redução não foi suficiente para o desenvolvimento das plantas.

EFFECT OF SUCCESSIVE APLICATIONS OF SEWAGE SLUDGE TO SOILS ON RICE PLANTS

SUMMARY

This experiment was conducted to evaluate the effect of sucessive applications of sewage sludge in the soil, in dry matter production and metal plant-available to rice. The soils used were Typic Quartzipsament (AQ), Typic Hapludox (LV) and Rhodic Hapludox (LE). The total sludge rate incorporated was corresponding to 156,0 Mg ha^{-1} (dry weight basis). Neubauer & Schneider (1923) method was used modified by Catani & Bergamin (1961). Plants were harvested and the dry matter produced was determined. The incorporation of sludge to the soils incresead the C, P and Ca amounts besides pH, CE, S, CTC and V% of the soils. The plants showed symptoms that indicated soil salinity (electrical condutivity above 2,0 mS cm^{-1}), probably due to Ca added through the sludge. The determination of heavy metals in the plant was not carried out due to lack of vegetal material. A new experiment was conducted after the leaching with water of these soils. In this case, the plants did not show salinity symptoms (CE was reduced to 70%), but the production of dry matter was less in every treatments, probably due the unbalance in the relations Ca:Mg and Ca:CTC.

5.1 INTRODUÇÃO

O uso do solo como depurador de resíduos urbanos, principalmente o lodo de esgoto, pode tornar-se prática comum. Na agricultura estes resíduos são fontes de nutrientes às plantas, além de proporcionar melhorias nas condições físicas dos solos. Contudo, a presença de metais pesados neste material tem constituído um entrave na generalização do seu uso, uma vez que aplicações sucessivas podem conduzir ao acúmulo destes elementos no ambiente e a entrada na cadeia alimentar, através do caminho: lodo→solo→planta→animal→homem (Kabata - Pendias & Pendias, 1985).

Nas plantas, os metais podem causar alterações nos processos biológicos, como a inibição de fotossíntese e respiração, redução na absorção de água, alteração da permeabilidade das raízes e efeitos adversos nas atividades enzimáticas (Ross & Kaye, 1994).

Alguns estudos têm mostrado aumento na produção de culturas como a cevada (Sorteberg, 1981), milho (Berton et al., 1989), cana-de-açúcar (Silva, 1995), sorgo granífero (Oliveira et al., 1995) e feijão (Kamogawa et al., 1997), com a fertilização do solo com lodo. Poucos estudos foram realizados no Brasil, visando o uso de lodo de esgoto na agricultura e será dificil chegar a dose requerida do resíduo para cada cultura, tendo em vista as grandes flutuações na sua composição e as dificuldades em prever o comportamento de metais em diferentes tipos de solos e culturas.

A absorção e translocação de metais na planta também ocorre de forma diferente para cada metal e cultura. Os elementos Cr e Ni são mais acumulados nas raízes, enquanto Cd, Zn e Cu nas folhas. Desta forma, van Lune & Zwart (1997) verificaram que o acúmulo de Cd em espinafre e tomate correlacionou-se com o seu teor no subsolo. Mahler et al. (1980) notaram que o acúmulo de Cd em acelga e tomate foi 2 a 3 vezes maior que para o milho em solos ácidos e Boaretto et al. (1992) encontraram teores de 7,2 mg kg^{-1} de Ni nos grãos de feijão (na testemunha o teor foi de 0,9 mg kg^{-1}), com aplicações acima de 10 Mg ha^{-1} de lodo de esgoto. Enquanto que Wang et al. (1997), com a aplicação de 60 Mg ha^{-1}, encontraram acúmulo de Ni em maior quantidade nas folhas e caule de plantas de trigo, seguido de acúmulo menor nas sementes. Redução na nodulação da soja e aumento nos teores de Cd e Cu nas sementes foram constatados pelo uso de lodo (Dowdt & Ham, 1977).

A interação entre metais na absorção e translocação em arroz foi estudada por Saito & Takahashi (1979), indicando que o maior teor de Cu no solo aumentou o teor de outros metais na planta e a toxicidade de Ni e Cu na planta diminuiu na presença de Zn, e de uma forma geral, a toxicidade de um metal é maior quando este encontra-se em maior proporção na solução do solo (Smilde, 1981).

A redução no acúmulo de metais pesados em arroz e tomate com a elevação no teor de cálcio da solução do solo foi observada por Hosono et al. (1979). O efeito da calagem na disponibilidade de metais pesados foi também verificado em experimento realizado por Hooda & Alloway (1996) em solos tratados com lodo de esgoto e cultivados com trigo, cenoura e espinafre. Os resultados sugerem que a manutenção do pH a 7,0 é mais garantido que a pH 6,5, pois uma pequena variação deste pode liberar metais no solo. O valor de pH deve ser constantemente monitorado.

A elevação do pH de solos devido a adição do lodo e a salinidade que esta adição pode provocar tem-se constituído em um fator limitante ao desenvolvimento das plantas (Cripps & Matocha, 1991). Curvas de resposta à adição de Ca necessária para reverter a toxicidade de Ni em alface, indicaram que o nível de Ca adequado causou redução na produção devido a salinidade (Heikal et al., 1989).

A proposta deste trabalho foi avaliar os efeitos de sucessivas aplicações de lodo de esgoto no solo, na produção de matéria seca e disponibilidade de metais em plantas de arroz.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Caracterização dos solos e dos lodos utilizados no experimento

Os solos utilizados no experimento são pertencentes a diferentes classes texturais. São classificados como: Areia Quartzosa (AQ - Typic Quartzipsament), Latossolo Vermelho Amarelo (LV - Typic Hapludox) e Latossolo Vermelho Escuro (LE - Rhodic Hapludox). Os teores de óxidos de Fe+Al e argila destes solos, estão apresentados entre parênteses, expressos em mg kg^{-1}: AQ (24; 88); LV (234; 417) e LE (301; 609). Para a montagem do ensaio de Neubauer, os solos foram previamente tratados com lodo de esgoto. Os lodos utilizados provenientes da digestão anaeróbica de esgoto gerado na grande São Paulo, pela Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) - SABESP em Barueri-

SP, foram coletados em duas épocas distintas. A caracterização química dos lodos utilizados encontra-se na Tabela 22.

Tabela 22. Caracterização química dos lodos de esgoto utilizados[1].

	LODO 1 1ª e 2ª aplicações	LODO 2 3ª aplicação
Umidade (110° C)	73%	62,20%
pH ($CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1})	11,3	10,2
	(g kg^{-1} de lodo)	
C-oxidável	299,3	188,1
Matéria orgânica (550° C/2h)	722,2	505,2
Fator Transformação[2]	2,4	2,7
N - total	30,7	22,9
P -total	7,8	20,2
K -total	1,1	1,5
Ca - total	136,5	11,8
Mg - total	2,9	3,3
S - total	19,2	8,8
Relação C/N	9,7	8,2
Relação C/P	38,3	9,3
	(mg kg^{-1} de lodo)	
Cd - total	34,6	19,3
Cr - total	574,1	258,3
Cu - total	951,2	537,7
Ni - total	472,3	235
Zn - total	3121,1	1774

[1] Resultados expressos em base seca.

[2] Fator de transformação do teor de C-oxidável para matéria orgânica.

A determinação do C-oxidável foi realizada com 0,25g do resíduo seco e moído tratado com 50 mL de dicromato de potássio 1,25 meq L^{-1} e 50 mL de ácido sulfúrico

concentrado (meio ácido), aquecidos por 30 min sob refluxo e a titulação foi feita com solução de sulfato ferroso amoniacal. Para a determinação dos metais e macronutrientes realizou-se a digestão nítrico-perclórica (1+3) de 0,5 g do resíduo seco e moído, com aquecimento simples, em bloco digestor. Os teores totais de metais foram determinados diretamente no extrato, por espectrometria de absorção atômica. Através de alíquotas do extrato obtido, o P-total foi determinado pelo método colorimétrico, o K-total por fotometria de emissão. O N-total foi determinado pelo método semi-micro Kjeldahl (Sarruge & Hagg, 1974).

A primeira incorporação de lodo foi correspondente a 27 Mg ha^{-1} (base seca) e aos 60 e 180 dias novas incorporações foram realizadas correspondentes a 54,0 e 75,0 Mg ha^{-1} de lodo (base seca). A quantidade total incorporada foi correspondente a 156,0 Mg ha^{-1} em um período experimental de 310 dias.

5.2.2 Instalação do experimento

A instalação do experimento seguiu o preconizado por Neubauer & Schneider (1923) e modificado por Catani & Bergamin (1961). A planta utilizada foi o arroz (*Oryza sativa*, L), cultivar IAC-165. O delineamento experimental foi no arranjo fatorial 3 (solos) x 2 (doses 0 e 156 Mg ha^{-1} de lodo), com 4 repetições.

Foram utilizados cristalizadores de 8 cm de diâmetro e 2 cm de altura, nos quais adicionou-se 20 g de terra, que compuseram os vários tratamentos (AQ; AQ+L; LV; LV+L; LE; LE+L), misturada com 40 g de areia lavada calcinada.

A areia calcinada (sílica) foi utilizada como material inerte para dar sustentação às plantas, o que não poderia ser proporcionada pela pequena quantidade de solo utilizada. A areia utilizada foi lavada em água corrente diversas vezes e após este procedimento, foi deixada durante uma semana em solução 1+1 de HCl. Após este período, foi lavada diversas vezes com água destilada e colocada para secar em mufla a 500° C por duas horas.

A seguir foram distribuídas 25 sementes de arroz pré-germinadas sobre este material. As sementes foram cobertas com mais 10 g de areia lavada calcinada. Os solos dos tratamentos testemunha foram irrigados com 20mL de água destilada. Durante o decorrer do experimento, tendo-se observado deficiências nutricionais nos tratamentos testemunha, fez- se a adição de solução nutritiva aos mesmos. Essa solução era composta de 3,96g de $(NH_4)_2SO_4$ + 0,72g de Na_2HPO_4 + 1,8g de KCl, em 1 L de água, tendo sido usada em quantidade tal que permitia a reposição da água perdida por evaporação.

Após o período de crescimento, as plantas foram retiradas juntamente com as raízes produzidas e sementes não germinadas, lavadas com água corrente, com solução de HCl 0,1 mol L^{-1} e água deionizada e colocadas em estufa de circulação forçada para secagem.

A matéria seca produzida foi avaliada por pesagem e o teor de metais eventualmente presente, extraído por digestão nítrico-perclórica e determinado por espectrometria de absorção atômica.

Foi realizada a lixiviação dos solos incubados com lodo e das testemunhas, utilizando água como líquido percolante, nas quantidades de 1500, 2200 e 2500 mL para os solos AQ, LV e LE, respectivamente. Os solos provenientes do procedimento de lixiviação foram utilizados para montagem de novo experimento, com os mesmos tratamentos e procedimentos citados para o experimento realizado com os solos provenientes da incubação do lodo. As análises químicas realizadas após o período de incubação do solo com lodo (Tabela 23) e após a lixiviação com água (Tabela 24) seguiram a metodologia adotada pelo IAC (Raij & Quaggio, 1983). A condutividade elétrica também foi realizada nos solos após a incubação e após a lixiviação com água, utilizando-se a relação 1:1 (solo:água) e após período de 12 horas fez-se a leitura em condutivímetro termocompensado, com constante de célula de 1 cm^{-1}.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Resultados da análise de solos

Com a adição de lodo foram adicionadas aos solos, as quantidades de 1,7; 27,0; 49,0; 22,0 e 155,0 mg kg^{-1} de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn, respectivamente. Pelo exame da Tabela 22 nota-se que a relação Ca:Mg da 1ª e 2ª aplicações (1ª remessa de lodo) está em torno de 47:1 e da 3ª aplicação (2ª remessa) a relação é de 3,5:1, indicando o melhor balanceamento de nutrientes nesta 2ª remessa de lodo.

Nota-se que houve um aumento significativo nos valores de pH, CTC, SB e V% destes solos e elevação nos teores de C, P e Ca em função da mineralização do resíduo (Tabela 23). As quantidades médias de N, P, K incorporadas com o lodo aos solos foram de 1,7; 0,86 e 0,078 mg kg^{-1} de solo.

A Tabela 25 reflete o resultado do desbalanço nutricional do resíduo nas relações Ca:Mg e %Ca:CTC apresentada nos solos tratados com lodo. Antes da lixiviação a relação Ca:Mg nos tratamentos com lodo apresenta valores elevados. Nestes tratamentos o cálcio ocupa mais que 90% da CTC, quando a relação Ca:CTC adequada para a maioria das plantas é em torno de 60-70% (PPI, 1978).

Após a lixiviação, a relação Ca:Mg diminui, mas não atinge valores considerados normais (3:1) e no tratamento LV com lodo esta relação aumenta, indicando que houve maior perda de Mg do que de Ca na lixiviação. Após a percolação dos solos com água, a relação %Ca:CTC é reduzida em todos os tratamentos, exceto no solo AQ (testemunha), mas esta redução ainda não é satisfatória, principalmente nos solos LV e LE tratados com lodo. No tratamento AQ+L, o cálcio encontra-se em menor proporção na forma trocável que nos demais tratamentos (26, 54 e 56% na forma trocável para AQ+L, LV+L e LE+L respectivamente), enquanto que o magnésio encontra-se em maior proporção na forma trocável no tratamento LV+L (18, 41 e 32% de Mg na forma trocável para AQ+L, LV+L e LE+L respectivamente). Isto reflete a maior perda de Mg com consequente elevação na relação Ca:Mg do tratamento LV+L e na relação Ca:CTC no tratamento AQ.

Tabela 23. Características químicas dos solos após o período de incubação.

Tratamento[1]	pH H_2O	C	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	S	CTC	V
		(g kg^{-1})	(mg kg^{-1})	----------(cmol$_{(+)}$ kg^{-1})----------							(%)
AQ	4,6	2,6	4,7	0,1	0,3	0,1	0,2	0,9	0,5	1,3	33,2
AQ+L	7,5	13,5	86,7	0,1	5,9	0,3	0,0	0,2	6,3	6,5	96,8
LV	5,2	19,9	8,5	0,2	4,1	1,8	0,0	3,1	6,2	9,3	66,6
LV+L	6,8	21,9	74,7	0,3	15,7	1,5	0,0	0,2	17,5	14,7	98,8
LE	4,2	13,1	8,1	0,1	0,5	0,2	1,5	4,8	0,9	5,6	15,6
LE+L	6,9	17,7	71,4	0,3	13,8	0,4	0,1	0,1	14,5	14,5	99,0

[1]AQ, LV e LE referem-se às testemunha e +L aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto.

Tabela 24. Características químicas dos solos após a lixiviação dos tratamentos com água.

Tratamento[1]	pH H_2O	C	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	S	CTC	V
		(g kg^{-1})	(mg kg^{-1})	----------	----------	----------	(cmol$_{(+)}$ kg^{-1})	----------	----------	----------	(%)
AQ	5,3	1,3	4,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,2	0,4	0,6	69,0
AQ+L	7,1	4,3	66,2	0,0	2,3	0,3	0,1	0,2	2,9	3,1	94,0
LV	5,6	11,8	3,5	0,2	2,4	1,3	0,2	3,1	3,9	7,0	55,3
LV+L	6,8	13,8	36,4	0,2	6,2	1,4	0,1	0,2	6,7	6,9	97,2
LE	4,6	7,4	6,0	0,0	0,2	0,2	0,9	4,5	0,4	4,9	9,0
LE+L	6,4	9,9	31,4	0,1	5,3	0,3	0,2	0,4	5,7	6,1	93,5

[1]AQ, LV e LE referem-se às testemunha e +L aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto.

Tabela 25. Relação Ca:Mg e % de Ca em relação a CTC dos tratamentos antes e após a lixiviação dos solos com água.

Tratamento[1]	Antes da lixiviação		Após a lixiviação	
	Relação Ca:Mg	% Ca:CTC	Relação Ca:Mg	% Ca:CTC
AQ	3	22	2	33
AQ+L	20	91	8	74
LV	2	44	2	34
LV+L	11	100	16	89
LE	3	9	1	40
LE+L	35	95	18	86

[1]AQ, LV e LE referem-se às testemunha e +L aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto.

A Tabela 26 mostra os valores de condutividade elétrica dos solos antes e após a lixiviação destes com água. Deve-se salientar que valores de condutividade elétrica maiores que 2,0 mS cm^{-1} caracterizam solos levemente salinos, impróprios para culturas sensíveis à salinidade. Houve um decréscimo de 70% nos valores de condutividade elétrica dos tratamentos após a percolação dos solos com água.

Tabela 26. Condutividade elétrica (CE) dos solos provenientes dos tratamentos.

Tratamentos	CE - antes da lixiviação	CE - após a lixiviação
	----------(mS cm^{-1})----------	
AQ	0,1	0,0
AQ + L	2,9	0,7
LV	0,7	0,2
LV + L	2,7	0,8
LE	0,2	0,0
LE + L	2,1	0,8

[1]AQ, LV e LE referem-se às testemunha e +L aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto

5.3.2 Resultados obtidos no experimento de Neubauer

O experimento realizado antes da lixiviação dos solos foi encerrado no sétimo dia após o plantio, uma vez que as plantas dos tratamentos com lodo de esgoto apresentavam sinais de senescência (amarelecimento e pontas secas), provavelmente devido ao excesso de sais proporcionado pela adição de lodo (Figura 2). Tal salinidade pode ser notada pela presença de sais na superfície dos solos e pela dificuldade de absorção de água (alta pressão osmótica) das plantas de arroz, quando comparadas com as plântulas dos tratamentos sem lodo de esgoto. A quantidade de material vegetal obtida nos vários tratamentos com lodo foi insuficiente para determinação dos metais presentes.

Os valores de condutividade elétrica obtidos nos solos tratados com lodo (acima de 2,0 mS cm^{-1}) e pH na faixa de 6,5-7,5 indicam a salinidade destes solos, causada pelo excesso de cálcio adicionado ao solo pelo lodo de esgoto. A elevação do pH do solo ao mesmo tempo em que reduz a disponibilidade de metais pode causar salinidade. Isto, confirma dados da literatura como a adição de Ca revertendo a toxicidade de Ni e causando salinidade (Heikal et al., 1989), a redução na produção de sorgo em solo calcário tratado com lodo de esgoto, devido a salinidade apresentada (Cripps & Matocha, 1991) e o crescimento de raízes de plantas de algodão sendo afetado por altas concentrações de Ca (Cramer & Epstein, 1987). Sajjad et al. (1987) ao transplantarem mudas de arroz pré-germinadas em condições não salinas para solos com condutividade elétrica variando de 2,4 a 7,0 mS cm^{-1}, perceberam drástica redução na produção em alguns genótipos, enquanto outros não foram afetados.

O cultivar IAC-165, utilizado no experimento, é indicado para condições de sequeiro, tolerante ao estresse hídrico e a salinidade (Freitas & Carvalho, 1988; Campos & Assunção, 1990). Entretanto, Duarte et al. (1997) afirmaram que a calagem realizada em solo areia quartzosa não aumentou a produção da massa verde da parte aérea e diminuiu a relação cortex/cilindro vascular das raízes de plantas de arroz do cultivar IAC-165.

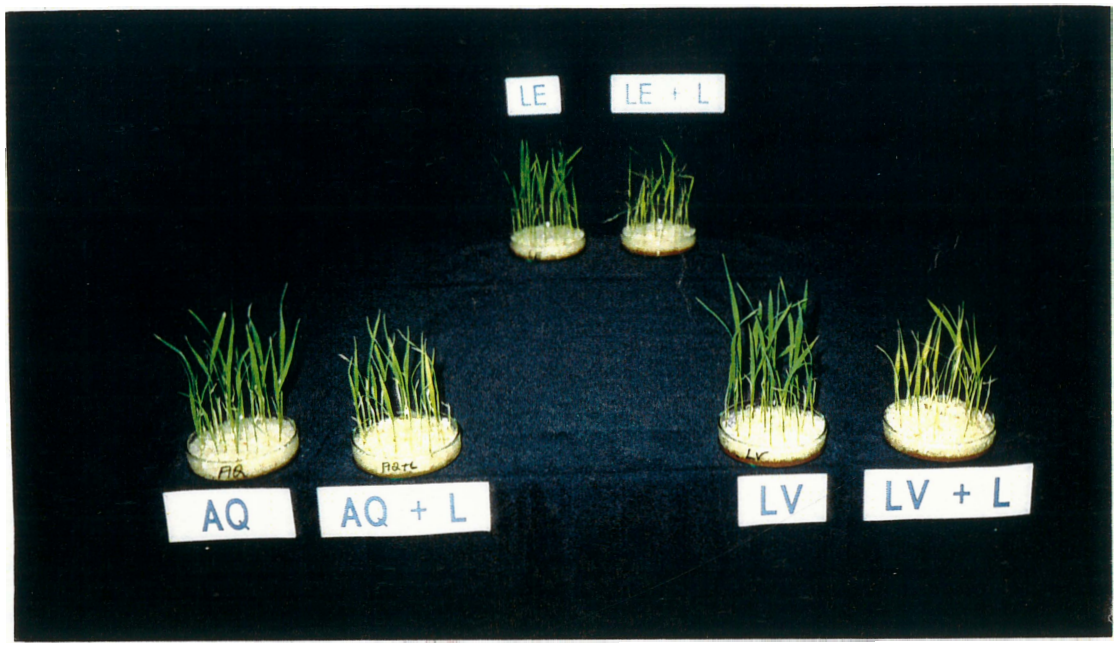

Figura 2 - Aspecto de plantas de arroz antes da lixiviação dos solos.

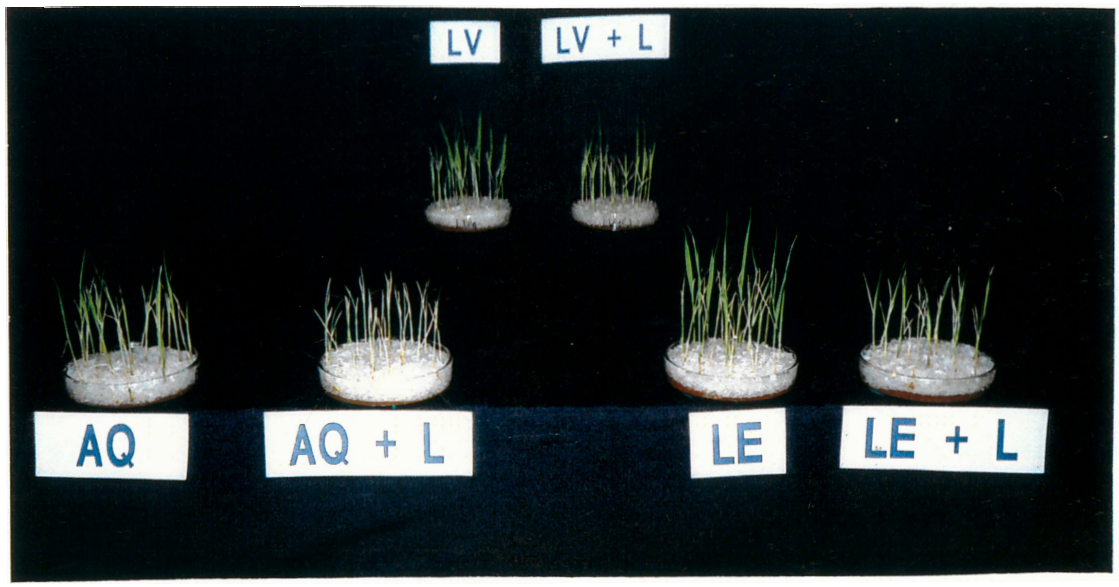

Figura 3 - Aspecto de plantas de arroz após a lixiviação dos solos

Os resultados de peso de matéria seca (folhas + raízes) das plantas de arroz antes e após a lixiviação dos solos com água encontram-se na Tabela 27. Em todos os tratamentos a produção de matéria seca após a lixiviação foi menor que antes da lixiviação, indicando que apesar da condutividade elétrica dos solos ter sido reduzida devido ao arraste dos sais, isto não foi suficiente para elevar o peso de matéria seca das plantas. Antes da lixiviação a produção das testemunhas foi maior que nos solos com lodo e após a lixiviação a produção das testemunhas foi igual a dos solos tratados com lodo.

Nas testemunhas, antes da lixiviação, a produção do solo LE foi maior e nos solos com lodo foi igual para todos os tratamentos. Após a lixiviação não houve diferenças significativas entre os solos tratados ou não com lodo (Figura 3).

Houve um decréscimo nos valores de pH dos solos após a sua lixiviação com água (Tabela 24), e isto talvez tenha possibilitado liberação de metais e consequente toxicidade a cultura, pois de acordo com Hooda & Alloway (1996), reduções de até 0,5 unidade de pH pode ser significativa na disponibilidade de metais em solos.

Tabela 27. Produção de matéria seca (g) em plantas de arroz, antes e após a lixiviação com água. Resultados médios de 4 repetições[1]

Tratamento[2]	Antes da lixiviação	Após a lixiviação
	(g)	
AQ	0,89 bA	0,71 aB
LV	0,97 bA	0,81 aB
LE	1,15 aA	0,69 aB
CV = 8,7%		
AQ+L	0,78 aA	0,62 aB
LV+L	0,81 aA	0,70 aB
LE+L	0,76 aA	0,66 aB
CV = 7,0%		

[1] Médias seguidas de mesma letra minúscula na vertical e maiúscula na horizontal não diferem entre si (Tukey 5%).

[2] AQ, LV e LE referem-se às testemunha e +L refere-se aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto.

Portanto, mesmo após a lixiviação, o desbalanço nas relações Ca:Mg e na % Ca:CTC que persistiram em alguns tratamentos juntamente com a diminuição de pH e possível liberação de metais ocasionaram menor produção de matéria seca nas plantas de arroz

5.4 CONCLUSÕES

1- Houve elevação nos valores de pH, CTC, V%, CE e dos teores de C, P e Ca nos solos tratados com lodo de esgoto, porém a composição química desbalanceada do lodo ocasionou desequilíbrio nas relações Ca:Mg e na % Ca:CTC.
2- A salinidade apresentada nos solos tratados com lodo reduziu a absorção de água e de nutrientes pelas plantas de arroz, impossibilitando a implantação da cultura e a verificação da presença de metais nas plantas.
3- Após a lixiviação dos solos com água, houve uma redução de 70% na condutividade elétrica. Porém, a persistência de desequilíbrios entre nutrientes em alguns tratamentos e a possível liberação de metais ocasionado pela redução de pH após a lixiviação, não foram suficientes para elevar a produção de matéria seca das plantas de arroz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta a adição de lodo de esgoto a 5 solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 13, p.187-190, 1989.

BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; NAKAGAWA, J.; CHITOLINA, J.C. Níquel e cádmio em grãos de feijão produzidos em solo adubado com lodo de esgoto. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., Piracicaba, 1992. **Adubação, Produtividade, Ecologia:** Anais. Piracicaba: SBCS, 1992. p.400-1.

CAMPOS, I.S.; ASSUNÇÃO, M.V. Efeitos do cloreto de sódio na germinação e vigor de plântulas de arroz. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.25, p.837-843, 1990.

CATANI, R.A.; BERGAMIN FILHO, H. Sobre uma modificação no método de NEUBAUER. **Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz",** v.18, p.287-300, 1961.

CRAMER, G.R.; LAUCHLI, A.; EPSTEIN, E. Calcium/salinity interactions in plants. **Journal of Plant Nutrition**, v.10, p.9-16, 1987.

CRIPPS, R.W.; MATOCHA, J.E. Effect of sewage application to ameliorate iron deficiency of grain sorghum. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.22, p.1931-1940, 1991.

DOWDY, R.H.; HAM, G.E. Soybean growth and elemental content as influenced by soil amendments of sewage sludge and heavy metals: seedling studies. **Agronomy Journal**, v.29, p.300-303, 1977

DUARTE, A.P.; VOLTAN, R.B.Q.; FURLANI, P.R.; KANTHACK, A.D. Resposta do arroz de sequeiro à calagem. (compact disc). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **Informação, globalização, uso do solo**: Anais. Rio de Janeiro: SBCS, 1997.

FREITAS, J.G. de; CAMARGO, C.E.O. Arroz e trigo: tolerância à salinidade em solução nutritiva. **Bragantia**, v.47, p.125-135, 1988.

HEIKAL, M.M.D.; BERRY, W.L.; WALLACE, A.; HERMAN, D. Alleviation of nickel toxicity by calcium salinity. **Soil Science**, v.147, p.413-415, 1989.

HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge applied soils. **Journal of Agricultural Science**, v.127, p.289-294, 1996.

HOSONO, M.; RII, P; TACHIBANA, Y.; OHTA, Y. Alleviation by heavy metal toxicities in crop plants (II) Effects of calcium concentration in nutrient solutions on heavy metal accumulation in rice and tomato plants. **Journal of the Science and Manure**, v.50, p.358-360, 1979. **Resumo em CAB Abstract on CD-ROM**, 1979-81.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants.** 3. ed. Boca Raton: CRP Press, Inc., 1985. 315p.

KAMOGAWA, M. Y.; MIYAZAWA, M. Avaliação da absorção de metais pesados do lodo de esgoto pelo feijoeiro.(compact disc). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **Informação, globalização, uso do solo**: Anais Rio de Janeiro: SBCS, 1997.

MAHLER, R.J.; BINGHAM, F.T.; SPOSITO, G.; PAGE, A.L. Cadmium enriched sewage sludge apllication to acid and calcareous soils: Relation between treatment, cadmium in saturation extracts, and cadmium uptake. **Journal of Environmental Quality**, v.9, p.359-364, 1980.

OLIVEIRA, F.C.; MARQUES, M.O.; BELLINGIERI, P.A.; PERECIN, D. Lodo de esgoto como fonte de macronutrientes para cultura do sorgo granífero. **Scientia Agricola**, v.52, p. 360-367, 1995.

PPI. 1978. **Manual de Fertilidade do Solo.** Trad.e adapt. de LOPES, A.S.. Anda e POTAFOS. São Paulo, 156p.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. **Boletim Técnico**, v.81. Campinas, Instituto Agronômico, 1983.

ROSS, S.M.; KAYE, K.J. The meaning of metal toxicity in soil-plant systems. In: ROSS, S.M., (Ed) **Toxic metals in soil-plant systems**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1994. cap.4, p.27-61.

SAITO, Y.; TAKAHASHI, K. Studies on heavy metal pollution in agricultural land. 5. Interaction between heavy metals in zinc, nickel, cobalt and copper absorption and translocation in rice plants. **Bulletin of the Shikoku Agricultural Experiment Station**, v.33, p23-31, 1979. **Resumo em CAB Abstract on CD-ROM**, 1979-81.

SAJJAD, M.S.; NIAZI, M.L.K.; ASLAM, Z.; AWAN, M.A. Salt tolerance in rice (*Oryza sativa* L.). **International Rice Research**, v.12, p.15, 1987. **Resumo em CAB Abstract on CD-ROM**, 1987.

SARRUGE, J.R.; HAAG, H.P. **Análises químicas em plantas.** Piracicaba: ESALQ/USP, 1974. 56p.

SILVA, F.C. da Uso Agronômico do lodo de esgoto. Efeitos na fertilidade do solo e qualidade da cana-de-açúcar. Piracicaba, 1995. 165p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 1991.

SILVA, J.E. da; MEYER, S.T.; RESCK, D.V.S.; MIRANDA, L.N. de; RAMAGEM, R.D.; SANTOS, A.R. dos Uso do lodo de esgoto como fonte de fósforo e nitrogênio para o milho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Viçosa, 1995. **Resumos Expandidos**. Viçosa: SBCS, 1995, v. IV. p. 2276-2278.

SMILDE, K.W. Heavy metal accumulation in crops grow sludge amended with metal salts. **Plant and Soil**, v.62, p.3-14, 1981.

SORTERBERG, A. Effects of sewage sludge application on the yield of different crops and uptake of some heavy metals. **Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland**, v.53, p.1-15, 1981. **Resumo em CAB Abstract on CD-ROM**, 1979-81.

van LUNE; ZWART, K.B. Cadmium uptake by crops from the subsoil. **Plant and Soil**, v.189, p.231-237, 1997.

WANG, P.; QU, E.; LI, Z.; SHUMAN, L.M. Fractions and availability of nickel in loessial soil amended with sewage or sewage sludge. **Journal of Environmental Quality**, v.26, p.795-801, 1997.

6 CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados do experimento de lixiviação de metais, verifica-se que a mobilidade, na maioria dos casos, esteve em torno de 1% do total adicionado. Contudo, em estudos relacionados ao ambiente, esta movimentação, que depende do metal considerado e do tipo de solo onde ele é adicionado, deve ser monitorada. A contribuição dos óxidos de Fe e de Al do solo é notável na retenção de Cu, Cr e Ni. O Zn não apresentou mobilidade em nenhum solo e com nenhuma das soluções utilizadas, incluindo-se água, devido aos elevados valores de pH e ao aumento no teor de matéria orgânica proporcionado pela adição do lodo. A participação da matéria orgânica mostrou-se fundamental, também na disponibilidade de Cd, Cr e principalmente do Cu. Entre os sais utilizados, apenas KCl e K_2SO_4 tiveram algum efeito na mobilidade de metais, o que mostra que a adição de materiais contendo cátions monovalentes e os ânions Cl^- e SO_4^{2-}, usados, por exemplo, para complementar a fertilização com lodo, devem ser também motivo de preocupação.

O uso da mistura HNO_3+$HClO_4$ (1+3) e aquecimento em bloco digestor, para extração de quantidades totais de metais em solos tratados com resíduos, deve ser considerada com ressalvas. A presença de sílica nos solos torna esta digestão turbulenta, e em alguns casos outros extratores devem ser utilizados. No estudo sobre extratores para determinação de teores solúveis e totais de metais em solos contaminados, verificou-se que o extrator HCl 0,1 mol L^{-1} foi efetivo na extração das quantidades solúveis de metais em todos os solos. A extração das quantidades totais de metais foi mais eficiente com o uso dos extratores HNO_3+$HClO_4$+HF e do método HCl via seca, para solos

tratados e não tratados com lodo. A extração do Cr foi maior com o uso do método EPA-3051.

A adição de lodo de esgoto proporcionou elevação nos valores de pH, CTC, SB e nos teores de C, P, Ca dos solos, como esperado. Porém o desbalanceamento na composição química do resíduo ocasionou desequilíbrio nas relações Ca:Mg , %Ca:CTC e a salinidade dos solos. Isto indica que além da preocupação com os metais pesados, também o balanceamento na composição química do resíduo deve ser considerada. O pré-tratamento de resíduos, talvez deva ser adaptado, quando a meta for a utilização dos mesmos para fins agrícolas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A. de; ABREU, M.F. de; SOARES, L.H.; ANDRADE, J.C. The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, v.28, p.1-11, 1997.

ABREU, C.A. de; RAIJ, B. van; ABREU, M.F. de Análise de micronutrientes em solos, o lucro certo. **O Agronômico**, v.46, p.7-8, 1994.

AJWA, H.A.; TABATABAI, M.A. Metal induced sulfate adsorption by soils: II. Effects of metal type, valence, and concentration. **Soil Science**, v.160, p.281-290, 1995.

ALVA, A.K. Micronutrients status of Florida soils under citrus production. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.23, p.2493-2510, 1992.

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

BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta a adição de lodo de esgoto a 5 solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.13, p.187-190, 1989.

BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; NAKAGAWA, J.; CHITOLINA, J.C. Níquel e cádmio em grãos de feijão produzidos em solo adubado com lodo de esgoto. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., Piracicaba, 1992. **Adubação, Produtividade, Ecologia:** Anais. Piracicaba: SBCS, 1992. p.400-1.

CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S.; DECHEN, R.A. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.6, p.83-88, 1982.

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

CAMPOS, I.S; ASSUNÇÃO, M.V. Efeitos do cloreto de sódio na germinação e vigor de plântulas de arroz. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.25, p.837-843, 1990.

CATANI, R.A.; BERGAMIN FILHO, H. Sobre uma modificação no método de NEUBAUER. **Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**, v.18, p.287-300, 1961.

COSTA, O.E. Adsorção e competição de alguns metais por ácidos húmicos extraídos de um latossolo húmico da região de Araponga. Viçosa, 1991. 71 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa.

COUTO, C.; NOVAIS, R.F.; TEIXEIRA, J.L.; BARROS, N.F.; NEVES, J.C.L. Níveis críticos de zinco no solo e na planta para o crescimento de milho em amostras de solos com diferentes valores do fator capacidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p.79-87, 1992.

CRAMER, G.R.; LAUCHLI, A.; EPSTEIN, E. Calcium/salinity interactions in plants. **Journal of Plant Nutrition**, v.10, p.9-16, 1987.

CRIPPS, R.W.; MATOCHA, J.E. Effect of sewage application to ameliorate iron deficiency of grain sorghum. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.22, p.1931-1940, 1991.

DAVIS, J.G.; BURBOA, B. Interactive mechanisms of anion adsorption with calcium leaching and exchange. **Soil Science**, v.160, p.256-264, 1995.

DONER, H.E. Chloride as a factor in mobilities of Ni(II), Cu(II), and Cd(II) in soil. **Soil Science Society American Journal,** v.42, p.882-885, 1978.

DOWDT, R.H.; LATTERELL, J.J.; HINESLY, T.D.; GROSSMAN, R.B. ; SULLIVAN, D.L. Trace metal movement in na Aeric Ochraqualf following 14 years of annual sludge applications. **Journal of Environmental Quality**, v.20, p.1 19-123, 1991.

DOWDT, R.H.; VOLK, V.V. Movement of heavy metals in soils. In: NELSON, D.W. et al. (Ed.). **Chemical mobility and reativity in soils systems.** Madison: SSSA, 1983. p.229-240.

DOWDY, R.H.; HAM, G.E. Soybean growth and elemental content as influenced by soil amendments of sewage sludge and heavy metals: seedling studies. **Agronomy Journal**, v.69, p.300-303, 1977.

DUARTE, A.P.; VOLTAN, R.B.Q.; FURLANI, P.R.; KANTHACK, A.D. Resposta do arroz de sequeiro à calagem. (compact disc). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **Informação, globalização, uso do solo:** Anais. Rio de Janeiro: SBCS, 1997.

ELLIOT, H.A.; LIBERATI, M.R.; HUAND, C.P. Competitive adsorption of metals by soil. **Journal of Environmental Quality**, v.15, p. 214-219, 1986.

FAGBAMI, A.; AJAYI, S.O. ; ALI, E.M. Nutrient distribution in the basament complex soils of the tropical, dry rainforest of southwetern Nigeria: 2. Micronutrients - zinc and copper. **Soil Science**, v.139, p.531-537, 1985.

FREITAS, J.G.de; CAMARGO, C.E.O. Arroz e trigo: tolerância à salinidade em solução nutritiva. **Bragantia**, v.47, p.125-135, 1988.

GIUSQUIANI, P.L. ; GIGLIOTTI, G.; BUSSINELLI, D. Mobility of heavy metals in urban waste - amended soils. **Journal of Environmental Quality,** v.21, p.330-335, 1992.

GLÓRIA, N.A. da; CATANI, R.A.; MATUO, T. Método do EDTA para determinação do cálcio e magnésio "trocável" do solo. **Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"**, v.21, p.218-228, 1964.

GLÓRIA, N.A. da; CATANI, R.A.; MATUO, T. A determinação da capacidade de troca de cátions do solo pelo método do EDTA. **Revista de Agricultura,** v.40, p.193-198, 1965.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. Metodologia de extração fracionada de metais pesados em amostras de um latossolo.(compact disc). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **Informação, globalização, uso do solo**: Anais. Rio de Janeiro: SBCS, 1997.

HAQ, A.U.; BATES, E. ; SOON, Y.K. Comparison of extractants for plant available zinc, cadmium, nickel, and copper in contaminated soils. **Soil Science Society American Journal**, v.44, p.772-777, 1980.

HARTER, R. D. Competitive sorption of cobalt, copper, and nickel ions by a calcium satured soil. **Soil Science Society American Journal**, v.56, p.444-449, 1992.

HEIKAL, M.M.D.; BERRY, W.L.; WALLACE, A.; HERMAN, D. Alleviation of nickel toxicity by calcium salinity. **Soil Science**, v.147, p.413-415, 1989.

HIRATA, R.C.A. O comportamento geoquímico dos principais poluentes. In: Curso de Poluição de Solos. Semana de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP, 1993. **Curso de Poluição de Solos**, Piracicaba, SP, 1993, p.76-105.

HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge applied soils. **Journal of Agricultural Science**, v.127, p.289-294, 1996.

HOSONO, M.; RII, P; TACHIBANA, Y.; OHTA, Y. Alleviation by heavy metal toxicities in crop plants. (II) Effects of calcium concentration in nutrient solutions on heavy metal accumulation in rice and tomato plants. **Journal of the Science and Manure**, v.50, p.358-360, 1979. **Resumo em CAB Abstract on CD-ROM**, 1979-81.

JARDIM, W.F. Metais pesados, um dano irreparável. **Revista Brasileira de Tecnologia**, v.14, p.41-45, 1983.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants.** 3. ed. Boca Raton: CRP Press, Inc., 1985. 315p.

KAMOGAWA, M. Y.; MIYAZAWA, M. Avaliação da absorção de metais pesados do lodo de esgoto pelo feijoeiro.(compact disc). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **Informação, globalização, uso do solo**: Anais. Rio de Janeiro: SBCS, 1997.

KAO, M.M. ; JUANG, T.C. Chemical extraction method for soil zinc. **Report of the Taiwan Sugar Research Institute**, v.65, p.17-30, 1974. **Resumo em CAB Abstracts on CD-ROM**, 1976-78.

KLEIN, H.; JENSCH, U.E.; JAGER, H.J. Heavy metal uptake by maize plants from soil contamined with zinc, cadmium and copper oxide. **Angewandte Botanik**, v.53, p.19-30, 1979. **Resumo em CAB Abstract on CD-ROM**, 1979-81.

LADONIN, D.V. ; MARGOLINA, S.E. Interaction betweeen humic acids and heavy metals. **Eurasian Soil Science**, v.30, p.710-715, 1997.

LAMY, I. ; BOURGEOIS, S. ; BERMOND, A. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal. **Journal of Environmental Quality**, v.22, p.731-737, 1993.

LI, Z. ; SHUMAN, L.M. Mehlich-1 and DTPA extractable lead in soils in relation to soil properties. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.28, p.351-363, 1997.

LIBARDI, P. L. **Dinâmica da Água no Solo.** 1. ed. Piracicaba. 1995. 497p.

LINDSAY, W. L. **Chemical Equilibria in Soils**. New York. 1979. 449p.

LINDSAY, W.L.; NORWELL,W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society American Journal**, v.42, p.421-428, 1978.

LOGAN, T.J.; CHANEY, R.L. Metals. In: Workshop on utilization of municipal wasterwater and sludge on land. Riverside, 1983. **Proceedings**. Riverside: University of California, 1983. p.235-323.

MAHLER, R.J.; BINGHAM, F.T.; SPOSITO, G.; PAGE, A.L. Cadmium enriched sewage sludge apllication to acid and calcareous soils: Relation between treatment, cadmium in saturation extracts, and cadmium uptake. **Journal of Environmental Quality**, v.9, p.359-364, 1980.

MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F.; MARTINEZ, J.A.; FERREIRA, P. A. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais Zn, Cd, Cu e Pb em solos do município de Viçosa, MG. I. Curvas de Eluição dos metais. II. Correlação com algumas propriedades do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Viçosa, 1995. **Resumos Expandidos**. Viçosa: SBCS, 1995, v. IV. p. 2333-2338.

MATTIAZZO, M. E. ; GLÓRIA, N. A. da. Parâmetros para adição a solos de resíduos contendo metais. I. Estudos com soluções. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Viçosa, 1995. **Resumos Expandidos**. Viçosa: SBCS, 1995, v. IV. p. 2315-2317.

MATTIAZZO, M.E.; GLÓRIA, N.A. da . Effect of vinasse on soil acidity. **Water Science and Tecnology,** v.19, p.1293-96, 1987.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. Comportamento de Cu, Cd, Cr, Ni e Zn adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Piracicaba, 1994. 197 p. Tese (Livre Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

Mc.BRIDE, M.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contamined soils. **European Journal of Soil Science**, v.48, p.337-346, 1997.

MEHLICH, A. Mehlich nº 3 soil test extractant: A modification of Mehlich nº 2. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, v.15, p.1409-1416, 1984.

MOREL, J.L. ; GUCKERT, A. Evolution en plein champ de la solubilite dans DTPA des metaux lourds du sol introduits par des boues urbaines chaulees. **Agronomie**, v.4, p.377-386, 1984. Resumo em **CAB Abstracts on CD-ROM**, 1984-86.

NEAL, R.H. ; SPOSITO, G. Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations. **Soil Science,** v.142, p.164-172, 1986.

NORVELL, W.A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil minerals. **Soil Science Society American Journal**, v.48, p.1285-1292, 1984

OATES, K.M.; CALDWELL, A.G. Use of by product gypsum to alleviate soil acidity. **Soil Science Society American Journal**, v.49, p.915-918, 1985.

OLIVEIRA, F.C.; MARQUES, M.O.; BELLINGIERI, P.A.; PERECIN, D. Lodo de esgoto como fonte de macronutrientes para cultura do sorgo granífero. **Scientia Agricola**, v.52, p.360-367, 1995.

OLIVEIRA, S.S. Interação de íons metálicos com alumina. Viçosa, 1991. 59 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa.

PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.F. **Methods of Soils Analysis**. 2.ed. Madison: ASA, SSSA, 1982, 1159p.

PAULA, M.B. de; CARVALHO, J.G.; NOGUEIRA, F.D.; MESQUITA, H.A. ; PAULA, M.B. de Curva de resposta e avaliação de extratores para zinco disponível em solos hidromórficos e aluviais sob arroz inundado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.15, p.49-55, 1991.

PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T.; PRATT, P.F. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium, and aluminium following lime or gypsium applications to a Brazilian Oxisol. **Soil Science Society American Journal**, v.48, p.33-38, 1984.

PPI. 1978. **Manual de Fertilidade do Solo.** Trad. e adapt. de LOPES, A.S.. Anda e POTAFOS. São Paulo, 156p.

RAIJ, B. van **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Editora Agronômica Ceres Ltda. e POTAFOS, 1991. 343p.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. **Boletim Técnico**, v.81. Instituto Agronômico, Campinas, 1983.

RAMENDRA, S. ; MOLLER, M.R.F. Disponibilidade de micronutrientes em classes dominantes de solos do trópico úmido brasileiro. 1. Zinco. Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido. **Boletim de Pesquisa**, EMBRAPA, v.55., 1984. 43p.

RISSER, J.A. ; BAKER, D.E. Testing soils for toxic metals. In: WESTERMAN, R.(Ed.). **Soil testing and plant analysis.** EUA: SSSA, 1990. p.275-298.

ROBERTSON, W.R.; LUTRICK,M.V.; YUAN, T.L. Heavy applications of liquid-digested sludge on three Ultisols. I. Effects on soil chemistry. **Journal of Environmental Quality,** v.11, p.278-282, 1982.

ROOS, S. M. **Toxic metals in soil-plant-systems.** Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 469p.

SAITO, Y.; TAKAHASHI, K. Studies on heavy metal pollution in agricultural land. 5. Interaction between heavy metals in zinc, nickel, cobalt and copper absorption and translocation in rice plants. **Bulletin of the Shikoku Agricultural Experiment Station**, v.33, p.23-31, 1979. **Resumo em CAB Abstract on CD-ROM**, 1979-81.

SAJJAD, M.S.; NIAZI, M.L.K.; ASLAM, Z.; AWAN, M.A. Salt tolerance in rice (*Oryza sativa* L.). **International Rice Research,** v.12, p.15, 1987. **Resumo em CAB Abstract on CD-ROM**, 1987.

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. (Ed.). **Chemical Methods for Assessind Bioavailability Metals in Sludge and Soils.** London: Elsevier, 1985. p.49-66.

SCHIRADO, T.; VERGARA, I.; SCHALSCHA, E. B.; PRATT, P. F. Evidence for movement of heavy metals in a soil irrigated with untreated wastewater. **Journal of Environmental Quality**, v.15, p.9-12, 1986.

SEVERSON, R.C. ; GOUGH, L.P. Rehabilitation materials from surface coal mines in western U.S.A. III. Relations between elements in mine soil and uptake by plants. **Reclamation and Revegetation Research**, v.3, p.185-197, 1984. Resumo em **CAB Abstracts on CD-ROM**, 1984-86.

SILVA, F.C. da Uso Agronômico do lodo de esgoto. Efeitos na fertilidade do solo e qualidade da cana-de-açúcar. Piracicaba, 1995. 165p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

SILVA, J.E. da; MEYER, S.T.; RESCK, D.V.S.; MIRANDA, L.N. de; RAMAGEM, R.D.; SANTOS, A.R. dos Uso do lodo de esgoto como fonte de fósforo e nitrogênio para o milho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Viçosa, 1995. **Resumos Expandidos**. Viçosa: SBCS, 1995, v. IV. p. 2276-2278.

SMILDE, K.W. Heavy metal accumulation in crops grow sludge amended with metal salts. **Plant and Soil**, v.62, p.3-14, 1981.

SOLTANPOUR, P.N.; JONES JR, J.; WORKMAN, S.M. Optical emission spectrometry. In: PAGE, A. L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R.(Ed). **Methods of Soil Analysis**. Madison: ASA, SSSA, 1982. p.29-65.

SOLTANPOUR, P.N.; KHAN, A.; LINDSAY, W.L. Factors affeting DTPA extractable Zn, Fe, Mn and Cu from soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.7, p.797-821, 1976

SOON, Y.K. ; ABBOUD, S. Cadmium, chromium, lead, and nickel. In: CARTER, M.R. (Ed.). **Soil sampling and methods of analysis.** Canadian: Lewis Publisher, 1993. cap. 13. p.101-109.

SORTERBERG, A. Effects of sewage sludge application on the yield of different crops and uptake of some heavy metals. **Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland**, v.53, p.1-15, 1981. **Resumo em CAB Abstract on CD-ROM**, 1979-81.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn , and Pb in solid phases. **Soil Science Society American Journal**, v.46, p.260-264, 1982.

TAKKAR, P.N.; MANN, M.S. Evaluation of analytical methods for estimating available zinc and response of maize to applied zinc in major soil series of Ludhiana, Punjab (India). **Agrochimica**, v.19, p.420-430, 1975. Resumo em **CAB Abstracts on CD-ROM**, 1972-75.

TAYLOR, R.W.; IBEABUCHI, I.O.; SISTANI, K.R. ; SHUFORD, J.W. Heavy metal concentration in forage grasses and extractability from some acid mine spoils. **Water, Air and Soil Pollution**, v.68, p.363-372, 1993.

TAYLOR, R.W.; XIU, H.; MEHADI, A.A.; SHUFORD, J.W.; TADESSE, W. Fractionation of residual cadmium, copper, nickel, lead, and zinc in previously

sludge-amended soil. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, v.26, p.2193-2204, 1995.

van LUNE, P; ZWART, K.B. Cadmium uptake by crops from the subsoil. **Plant Soil**, v. 189, p.231-237, 1997.

WANG, P.; QU, E.; LI, Z.; SHUMAN, L.M. Fractions and availability of nickel in loessial soil amended with sewage or sewage sludge. **Journal of Environmental Quality**, v.26, p.795-801, 1997.

WANG, P.X.; QU, E.F.; PORTCH, S. A preliminar study on the chemical forms and availability of nickel in manured loessial soil. **Proceedings of the international symposium on the role of sulphur, magnesium and micronutrients in balanced plant nutrition**, p.306-313, 1992. Resumo em **CAB Abstracts on CD-ROM**, 1992.

WENDT, J.W. Evaluation of the Mehlich 3 soil extractant for upland Malawi soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.26, p.687-702, 1995.

WITTBRODT, P.R. ; PALMER, C.D. Reduction of Cr(VI) by soil humic acids. **European Journal of Soil Science**, v.47, p.51-162, 1996.

XIU, H.; TAYLOR, R.W.; SHUFORD, J.W.; TADESSE,W.; ADRIANO, D.C. Comparison of extractants for available sludge borne metals: a residual study. **Water, Air and Soil Pollution**, v.57-58, p.913-922, 1991.

ZHANG, M.; ALVA, A.K.; LI, Y.C. ; CALVERT, D.V. Chemical association of Cu, Zn, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils. **Soil Science**, v.162, p.181-188, 1997.

ZHU, B.; ALVA, A. K. Trace metal and cation transport in a sandy soil with various amendments. **Soil Science Society American Journal**, v.57, p.723-727, 1993.