

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**METAIS PESADOS E HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS EM SOLOS APÓS DOIS ANOS DA APLICAÇÃO
DE COMPOSTO DE LIXO E LODO DE ESGOTO**

**Regilene Angélica da Silva Souza
(TESE)**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**METAIS PESADOS E HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS EM SOLOS APÓS DOIS ANOS DA APLICAÇÃO
DE COMPOSTO DE LIXO E LODO DE ESGOTO**

REGILENE ANGÉLICA DA SILVA SOUZA
Engenheira Agrônoma (UFBA)
Mestre em Solos e Nutrição de Plantas (UFLA)

Tese apresentada como
um dos requisitos para a obtenção do
Grau de Doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil
Junho de 2009

REGILENE ANGÉLICA DA SILVA SOUZA
Engenheira Agrônoma (UFBA)
Mestre em Solos e Nutrição de Plantas (UFLA)

TESE

Submetida como parte dos requisitos
Para a obtenção do Grau de

DOUTOR EM CIÊNCIA DO SOLO

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Faculdade de Agronomia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovada em:

Pela Banca Examinadora

CARLOS ALBERTO BISSANI

Orientador – PPG Ciência do Solo/UFRGS

MARINO JOSÉ TEDESCO

PPG Ciência do Solo/UFRGS

FÁTIMA MENEZES BENTO

Departamento de Microbiologia/UFRGS

JORGE ANTÔNIO G. SANTOS

Departamento de Solos/UFRB

Homologada em:

Por

FLÁVIO A. O. CAMARGO

Coordenador do Programa de Pós-
Graduação em Ciência do Solo

PEDRO ALBERTO SELBACH

Diretor da Faculdade de Agronomia

Agradeço,

Ao bom Deus, pela vida e pela saúde, por esta sempre ao meu lado, guiando os meus passos...e por ser paciente com as minhas falhas, oferecendo-me sempre a oportunidade de recomeçar.

Dedico,

Carinhosamente aos meus amados pais, Antonio e Helena, pelo amor incondicional, pela dedicação, ensinamentos, compreensão, confiança e apoio em todos os momentos da minha vida...Amo vocês!

Ofereço

Aos meus queridos irmãos, Luzia, Júnior e Rosilene, e aos meus amados sobrinhos Jéssica, Laura, Jair, Neto e Guilherme, pela compreensão, atenção e amor mesmo em meus inúmeros momentos de ausência.

*Ando devagar porque já tive pressa
e levo esse sorriso porque já chorei demais
Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe
Só levo a certeza de que muito pouco eu sei, ou nada sei...*

*É preciso amor pra poder pulsar
É preciso paz pra poder sorrir
É preciso a chuva para florir*

*Penso que cumprir a vida seja simplesmente
compreender a marcha ir tocando em frente
como um velho boiadeiro
levando a boiada eu vou tocando os dias
pela longa estrada eu vou, estrada eu sou*

(...)

*Todo mundo ama um dia, todo mundo chora
Um dia a gente chega no outro vai embora
cada um de nós compõe a sua história
cada ser em si carrega o dom de ser capaz
e ser feliz*

(...)

*Ando devagar porque já tive pressa
e levo esse sorriso porque já chorei demais
cada um de nós compõe a sua história
cada ser em si carrega o dom de ser capaz
de ser feliz*

Composição: Almir Sater e Renato Teixeira

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de estudo no exterior.

Ao professor Dr. Carlos Alberto Bissani pela orientação, confiança e amizade.

Ao professor Dr. Marino José Tedesco por ter cedido o experimento para realização deste trabalho, e pelo apoio, sugestões e confiança.

Ao Departamento de Água e Esgoto (DMAE) e ao Departamento de Limpeza Urbana (DMLU), ambos da Prefeitura Municipal de Porto Alegre, por ter cedido os resíduos para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Egon José Meurer pelas sugestões, apoio e confiança.

Aos Laboratoristas Adão Luís e Luís Antonio, pela ajuda na parte das determinações analíticas, e agradeço também pelos excelentes momentos de convívio e por toda a amizade.

Ao Sr. José Ferreira da Silva pela atenção e ajuda durante a condução do experimento em casa-de-vegetação.

Aos bolsitas de iniciação científica, Eliane, Dan, Fran e Rogério, por toda ajuda, dedicação, e também pelos bons momentos de convívio e pela amizade.

Ao Professor Dr. Clésio Gianello e a toda sua equipe do Laboratório de Análise de Solo da UFRGS, pela atenção e ajuda na parte das determinações analíticas.

Ao professor Dr. Alberto Vasconcellos Inda Junior pelas sugestões, atenção e ajuda com a parte das determinações mineralógicas.

Aos funcionários do Departamento de Solos pelo convívio e apoio, em especial ao meu querido amigo e secretário Jader, pela amizade e pelas curtas conversas mais de uma profundidade inexplicável.

A todos os professores do Departamento de Solos da UFRGS que tornaram essa jornada do doutorado extremamente proveitosa e, em especial aqueles que tive a oportunidade de cursar sua disciplina: Deborah Dick, Alberto Vasconcellos Inda Junior, Pedro Alberto Selbach, Egon Meurer, Jacques Marré e Carlos Alberto Bissani.

Ao professor Neroli, amigo de longa data, fica aqui a minha profunda admiração e os meus mais sinceros agradecimentos pela excelente acolhida em Porto Alegre, pela atenção e amizade sempre.

À professora Dra. Mari Lúcia (UDESC-CAV) e ao professor Dr. Jaime Almeida (UDESC-CAV) por possibilitar a realização das análises de raio x, e pela boa receptividade e atenção durante a realização das análises.

À Universidade de Sevilha, e aos professores Dr. Esteban Alonso e a Dra. Irene Aparicio pela oportunidade e orientação durante o estágio do doutorado sanduíche. Agradeço ainda, pela excelente recepção, apoio, incentivo, confiança, amizade e atenção constante durante toda a minha estadia na Espanha.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa *Análisis Químico Industrial y Medioambiental* da Universidade de Sevilha: Julia Martín, Maria Del Mar, Maria Dolores (Loli), Juan Luis, Guillermo e Anusiación, pelos excelentes momentos de convívio, pelas discussões, ajuda, incentivo e, principalmente pela amizade.

A Julia Martin, minha hermanita querida, obrigada pela amizade, força, incentivo durante toda a minha estadia em Espanha. Agradeço também a toda tua família.

A minha pequena e grande família espanhola: Raquel, Hafsa, Concha, Clara e Mariam, obrigada por todo o carinho, atenção, amizade e pelos belos momentos de convívio.

A todos os meus colegas do PPG Ciência do Solo pelo convívio, pelas discussões e, principalmente, pela amizade que fizeram destes quatro anos uma experiência mais prazerosa. Em especial, agradeço a Michely Tomazi, Henrique Debiasi, Osmar Conte, Jeane Portela, Leandro Bortolon, Maurizio Quadros, Daniela Barbosa, Carlos Rojas, Karina Kamimura, Regina Felisberto, Sérgio Ely, Benjamin Osório, Luís de França, Jean Boukouna, Veridiana Cardozo e Josiléia Zanatta. E fica aqui meu eterno carinho a Tatiana Cardozo (in memoria).

A Analú Mantovani, amiga querida, obrigada por toda ajuda e amizade durante esses quatro anos, pela parceria dos finais de semana no laboratório, pelas comidinhas e os docinhos gostosos da mãe e pelas longas conversas.

A minha pequena e linda família do condomínio Villa Trastevere Graciele Sarante, Lucélia Cabral, Rosane Martinazzo e Andreia Viero, obrigada pelo excelente convívio, confiança e amizade, e em especial a Lídia Ivasa, obrigada pelo carinho e atenção sempre.

A Graciele Sarante, minha irmãzinha paulista, obrigada pela ajuda, amizade e apoio sempre.

Agradeço a todos os meus amigos, que sempre me apoiaram e ajudaram a enfrentar os desafios e a vencer os obstáculos.

Agradeço ainda, a todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Obrigada a todos!

Quero, um dia, poder dizer às pessoas que nada foi em vão...

Que o amor existe, que vale a pena se doar às amigadas e às pessoas, que a vida é bela sim, e que eu sempre dei o melhor de mim... e que valeu a pena.

Mario Quintana

METAIS PESADOS E HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EM SOLOS APÓS DOIS ANOS DA APLICAÇÃO DE COMPOSTO DE LIXO E LODO DE ESGOTO^{1/}

AUTOR: Regilene Angélica da Silva Souza
ORIENTADOR: Prof. Carlos Alberto Bissani

RESUMO

A aplicação de lodo de esgoto (LE) e de composto de lixo urbano (CL) em solos agrícolas tem se mostrado como alternativa viável para a disposição final destes resíduos, com base em seus conteúdos de matéria orgânica e de nutrientes. Contudo, devem ser considerados seus possíveis impactos no sistema solo-água-plantas. Assim, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar formas e disponibilidade de metais pesados e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) em solos aos dois anos após o final de aplicações sucessivas de LE e CL, bem como seus efeitos residuais em atributos químicos do solo e no crescimento de plantas. Para tanto, foram coletadas amostras dos dois solos (Latosolo Vermelho Distroférrico latossólico – LVd e Argissolo Vermelho Distrófico arênico – PVd) anteriormente tratados com doses destes resíduos, além de um tratamento com adubação mineral (ADM), em experimento em colunas, sendo após conduzidos dois cultivos (milho – *Zea mays* e aveia preta – *Avena strigosa*), em condições de casa-de-vegetação. No Estudo I, tanto nos solos como nos resíduos, foram determinados os teores totais e disponíveis dos metais Pb, Zn, Cu e Ni, bem como sua distribuição nas frações solúvel, trocável, matéria orgânica, óxidos de ferro mal cristalizados, óxidos de ferro cristalizados e residual, obtidas pela técnica de extração sequencial. No Estudo II, foram determinados nas amostras dos solos e resíduos as concentrações dos dezesseis HAPs incluídos na lista de contaminantes prioritários da USEPA. No Estudo III, foi feita a caracterização dos solos quanto aos atributos de fertilidade e realizados os dois cultivos, com determinação da produção de matéria seca e análise dos conteúdos de nutrientes e de metais pesados na parte aérea das plantas. As quantidades totais dos metais e dos HAPs nos resíduos LE e CL ficaram abaixo dos teores permissíveis para o uso agrícola. Para cada metal, os maiores percentuais foram determinados na fração matéria orgânica para os resíduos e nas frações matéria orgânica e residual para os solos. Os metais Zn e Ni apresentaram maior índice de mobilidade e disponibilidade nos resíduos e nos solos. O LE favoreceu o aumento da concentração individual dos HAPs de maior peso molecular nos solos. O CL apresentou maior efeito residual nos atributos químicos do solo e na produção de matéria seca e absorção de nutrientes pelas plantas. Contudo, o LE promoveu a diminuição do pH do solo, o que contribuiu significativamente para menor produção de matéria seca e acúmulo de nutrientes e maior absorção de metais pelas plantas.

^{1/}Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (172 p.) Junho, 2009.

HEAVY METALS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOILS TWO YEARS AFTER APPLICATION OF SEWAGE SLUDGE AND SOLID WASTE COMPOST^{1/}

AUTHOR: Regilene Angélica da Silva Souza

ADVISER: Prof. Carlos Alberto Bissani

ABSTRACT

The application of sewage sludge (SS) and urban solid waste compost (USWC) on agricultural land has been a viable alternative for final disposal of such residues, as these materials present significant contents of organic matter and nutrients. However, their possible impacts on the soil-water-plant system should be considered. Thus, this work aimed to access the contents of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils, two years after the end of successive applications of SS and USWC, as well as their residual effects on soil chemical attributes and plant growth. Thus, samples were collected from two soils (Typic Haplortox – LVd and Arenic Paleudult – PVd) previously treated with doses of SS and USWC, besides a mineral fertilizer treatment, in a soil column experiment. In sequence, two crops (corn – *Zea mays* and oat – *Avena strigosa*) were conducted in greenhouse conditions. In the Study I, in both soils and residues samples they were determined total and available contents of heavy metals Pb, Zn, Cu and Ni, as well their distribution in the soluble, exchangeable, organic matter, amorphous iron oxides, crystalline iron oxide and residual fractions obtained by a sequential extraction method. In the Study II, soils and wastes samples were analyzed for all sixteen PAHs listed as priority contaminants by USEPA. In the Study III, treated soils were analyzed for fertility attributes and cropped with corn and oat with following determination of plant dry matter and nutrients and heavy metals contents. Total concentrations of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in SS and USWC samples did not exceed the maximum values allowed for agricultural use. The largest percentages of each metal were determined in the organic matter fraction for the wastes and in the residual and organic matter fractions for the soils. Metals Zn and Ni showed greater mobility index and availability in both residues and soils. The addition of SS favored the increase the individual concentration of PAHs of higher molecular weight in the soil. The USWC showed higher residual effect on soil chemical attributes and dry matter production and nutrient absorption by plants while the SS promoted the reduction of soil pH. This effect aimed to decrease plant dry matter and nutrient contents and to increase heavy metal contents.

^{1/} Doctorate Thesis in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brazil (172p.) June, 2009.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. ESTADO ATUAL DO CONHECIMENTO.....	4
2.1 Origem e disposição dos resíduos urbanos.....	4
2.1.1 Reciclagem no solo e potencial agrícola.....	7
2.1.2 Disposição no solo: aspectos ambientais e legislação...	10
2.2 Poluentes no solo e monitoramento ambiental.....	15
2.2.1 Metais pesados em solo.....	15
2.2.1.1 Ocorrência.....	15
2.2.1.2 Reação, formas e mobilidade.....	17
2.2.1.3 Extração sequencial.....	23
2.2.2 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	26
2.2.2.1 Ocorrência e características.....	26
2.2.2.2 Disponibilidade e determinação no solo	30
3. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	34
3.1 Solos.....	34
3.2 Resíduos orgânicos.....	34
3.3 Unidades experimentais.....	36
3.4 Tratamentos e delineamento experimental.....	36
4. ESTUDO 1: EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE Cu, Zn, Ni e Pb DE DOIS SOLOS TRATADOS COM RESÍDUOS URBANOS.....	39
4.1 Introdução.....	39
4.2 Hipótese.....	41
4.3 Objetivos.....	42
4.4 Material e Métodos.....	42
4.4.1 Determinações analíticas	43
4.4.1.1 Determinações químicas e mineralógicas.....	43
4.4.1.2 Extração sequencial de metais.....	44
4.4.2 Mobilidade de metais no solo.....	44
4.4.3 Análise estatística.....	46
4.5 Resultados e Discussão.....	46
4.5.1 Metais nos resíduos.....	46
4.5.1.1 Teores totais.....	46
4.5.1.2 Recuperação de Pb, Zn, Cu e Ni nas amostras submetidas à extração sequencial...	47
4.5.1.3 Distribuição dos metais nas frações dos resíduos.....	48
4.5.1.4 Mobilidade e disponibilidade dos metais nos resíduos.....	54
4.5.2 Metais no solo.....	56
4.5.2.1 Teores totais e disponível	56
4.5.2.2 Recuperação de Pb, Zn, Cu e Ni nas amostras submetidas à extração sequencial...	68
4.5.2.3 Distribuição dos metais nas frações do solo...	69
4.5.3 Mobilidade e disponibilidade de Pb, Zn, Cu e Ni nos solos.....	80
4.6 Conclusões.....	85

5	ESTUDO 2: VALIDAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO PARA IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICO EM RESÍDUOS E SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO E COMPOSTO DE LIXO....	87
5.1	Introdução.....	87
5.2	Hipótese.....	90
5.3	Objetivos.....	90
5.4	Material e Métodos.....	90
5.4.1	Solos e resíduos orgânicos utilizados.....	90
5.4.2	Análise química.....	91
5.4.2.1	Caracterização química dos solos e resíduos orgânicos.....	91
5.4.2.2	Determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	91
5.4.3	Análise estatística.....	96
5.5	Resultados e Discussão.....	96
5.5.1	Otimização e validação do método.....	96
5.5.2	Concentração de HAPs nos resíduos.....	101
5.5.3	Concentração de HAPs nos solos tratados com resíduos urbanos.....	105
5.6	Conclusões.....	112
6.	ESTUDO 3: EFEITO RESIDUAL DO LODO DE ESGOTO E COMPOSTO DE LIXO EM ATRIBUTOS QUÍMICOS E NA ABSORÇÃO DE NUTRIENTES E METAIS PESADOS PELAS PLANTAS.....	113
6.1	Introdução.....	113
6.2	Hipótese.....	114
6.3	Objetivo.....	114
6.4	Material e Métodos.....	115
6.4.1	Cultivos e determinações químicas.....	115
6.4.2	Amostragem do solo e determinações químicas.....	116
6.4.3	Análise estatística.....	116
6.5	Resultado e Discussão.....	117
6.5.1	Modificações nas propriedades químicas do solo....	117
6.5.1.1	pH do solo e teor de alumínio trocável.....	117
6.5.1.2	Fósforo e potássio disponíveis.....	120
6.5.1.3	Cálcio e magnésio trocáveis.....	123
6.5.1.4	Nitrogênio total no solo.....	125
6.5.1.5	Carbono orgânico no solo.....	126
6.5.1.6	Teores totais e disponíveis de metais no solo.....	128
6.5.2	Resposta das plantas.....	131
6.5.2.1	Produção de matéria seca.....	131
6.5.2.2	Nutrientas na parte aérea das plantas.....	135
6.5.2.3	Metais pesados na parte aérea das plantas..	137
6.6	Conclusões.....	140
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141
8	APÊNDICE.....	165

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
1. Teores permissíveis de metais pesados no lodo de esgoto, para uso agrícola, estabelecidos na legislação de diversos países.....	13
2. Teores permissíveis de metais pesados no composto de lixo urbano estabelecidos na legislação de alguns países.....	14
3. Limites de concentração de compostos orgânicos em lodos de esgoto em alguns países da União Européia	14
4. Métodos de extração sequencial de metais, propostos por vários autores em diferentes matrizes.....	25
5. Concentrações de HAPs encontradas em amostras ambientais e biológicas	28
6. Algumas propriedades físico-químicas dos 16 HAPs selecionados pela USEPA como poluentes prioritários.....	29
7. Caracterização da camada superficial (0-20 cm) dos solos LVd e PVd.....	35
8. Características físico-químicas dos resíduos.....	36
9. Descrição dos tratamentos aplicados aos solos.....	38
10. Teores totais (MT) determinados nos resíduos LE e CL e teores permissíveis de metais pesados (TPMP) para uso agrícola.....	47
11. Características físico-químicas dos resíduos.....	47
12. Recuperação dos metais Pb, Zn, Cu e Ni após a extração sequencial para os resíduos lodo de esgoto e composto de lixo...	48
13. Sequência das frações para cada metal em ordem decrescente em função da distribuição encontrada, para os resíduos LE e CL..	55
14. Distribuição dos metais dentro de cada fração em ordem decrescente dos percentuais obtidos, para os resíduos LE e CL...	56
15. Atributos químicos do solo (0-20 cm) determinados dois anos após o encerramento das aplicações de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE).....	67
16. Recuperação dos metais Pb, Zn, Cu e Ni após a extração sequencial em função dos tratamentos, para os dois solos estudados.....	69
17. Sequência de distribuição de Pb nas diferentes frações, em função dos tratamentos, para os dois solos estudados.....	70

18. Sequência de distribuição de Zn nas diferentes frações, em função dos tratamentos, para os dois solos estudados.....	72
19. Sequência de distribuição de Cu nas diferentes frações, em função dos tratamentos, para os dois solos estudados.....	75
20. Sequência de distribuição de Ni nas diferentes frações, em função dos tratamentos, para os dois solos estudados.....	78
21. Sequência de distribuição de Pb, Zn, Cu e Ni nas diferentes frações, em função da média dos tratamentos, para os dois solos estudados.....	80
22. Ensaio realizado para a seleção do método analítico.....	92
23. Fase móvel para determinação dos HAPs.....	94
24. Comprimentos de ondas aplicados (excitação-ex e emissão-em)..	95
25. Percentual de recuperação e desvio padrão relativo para os HAPs em amostras de solos (n=3).....	99
26. Dados comparativos entre o método desenvolvido com os métodos descritos na literatura para determinação de HAPs em solos.....	100
27. Valores dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do método para análise de HAPs em amostras de solo.....	101
28. Classificação de solos contaminados por HAPs de acordo com a classificação de Maliszewska-Kordybach (1996).....	111
29. Teores totais de Pb, Zn, Cu e Ni na camada superficial (0-20 cm), nos solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) (médias de três repetições).....	129
30. Teores disponíveis de Pb, Zn, Cu e Ni na camada superficial (0-20 cm), nos solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) (médias de três repetições).....	130
31. Produção de matéria seca da parte aérea do milho com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições).	132
32. Produção de matéria seca da parte aérea da aveia com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições).....	134
33. Valor de pH dos solos após a aplicação do corretivo da acidez....	134
34. Acúmulo de nutrientes na parte aérea das plantas de milho cultivadas em solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) dois anos após o encerramento das aplicações (médias de três repetições).....	136

35. Acúmulo de nutrientes na parte aérea das plantas de aveia cultivadas em solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) dois anos após o encerramento das aplicações (médias de três repetições).....	137
36. Concentrações de Pb, Zn, Cu e Ni na parte aérea das plantas de milho cultivadas em solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) dois anos após o encerramento das aplicações (médias de três repetições).....	138
37. Concentrações de Pb, Zn, Cu e Ni na parte aérea das plantas de aveia cultivadas em solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) dois anos após o encerramento das aplicações (médias de três repetições).....	149

RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
1. Esquema do método de extração sequencial utilizado para determinação de Pb, Zn, Cu e Ni, nas diferentes frações de dois solos tratados com resíduos urbanos e nos resíduos.....	45
2. Distribuição relativa de Pb, Zn, Cu e Ni nas frações solúvel (FS), trocável (FT), ligados à matéria orgânica (FMO), ligados a óxidos ferro mal-cristalizados (FOFeMC), ligados a ferro cristalizado (FOFeC) e na fração residual (FR), para o LE (a) e CL (b).....	50
3. Teores de Pb total (a) e Pb disponível (b) na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE), nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Em cada solo, médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)...	58
4. Teores de Zn total (a) e Zn disponível (b) na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE), nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Em cada solo, médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)...	60
5. Teores de Cu total (a) e Cu disponível (b) na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE), nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Em cada solo, médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)...	62
6. Teores de Ni total (a) e Ni disponível (b) na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE), nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Em cada solo, médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)...	64
7. Distribuição relativa do Pb nas frações solúvel (FS), trocável (FT), ligado à matéria orgânica (FMO), ligado a óxidos ferro mal-cristalizados (FOFeMC), ligado a óxidos de ferro cristalizados (FOFeC) e residual (FR), para os solos PVd (a) e LVd (b), em função dos tratamentos com adição de doses crescentes de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE).....	71
8. Distribuição relativa do Zn nas frações solúvel (FS), trocável (FT), ligado à matéria orgânica (FMO), ligado a óxidos ferro mal-cristalizados (FOFeMC), ligado a óxidos de ferro cristalizados (FOFeC) e residual (FR), para os solos PVd (a) e LVd (b), em função dos tratamentos com adição de doses crescentes de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE).....	74

9.	Distribuição relativa do Cu nas frações solúvel (FS), trocável (FT), ligado à matéria orgânica (FMO), ligado a óxidos ferro mal-cristalizados (FOFeMC), ligado a óxidos de ferro cristalizados (FOFeC) e residual (FR), para os solos PVd (a) e LVd (b), em função dos tratamentos com adição de doses crescentes de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE).....	76
10.	Distribuição relativa do Ni nas frações solúvel (FS), trocável (FT), ligado à matéria orgânica (FMO), ligado a óxidos ferro mal-cristalizados (FOFeMC), ligado a óxidos de ferro cristalizados (FOFeC) e residual (FR), para os solos PVd (a) e LVd (b), em função dos tratamentos com adição de doses crescentes de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE).....	79
11.	Fator mobilidade para Pb, Zn, Cu e Ni na camada superficial dos solos PVd e LVd que foram tratados com doses crescentes de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE).....	84
12.	Percentual de recuperação para os diferentes solventes testados (a), número de extrações e volumes dos solventes (b) e tempo de extração (c) para a análise de HAPs em solos.....	98
13.	Concentrações individuais e soma dos HAPs para o CL e LE.....	102
14.	Contribuição dos HAPs nos resíduos em relação ao total em função do número de anéis aromáticos.....	104
15.	Somatório das concentrações de HAPs para os solos tratados com CL e LE. Em cada solo, médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).....	106
16.	Concentrações dos HAPs no solo PVd tratado com CL e LE.....	108
17.	Concentrações dos HAPs no solo LVd tratado com CL e LE.....	109
18.	Contribuição dos tipos de HAPs no somatório das concentrações no solo ou em função do número de anéis aromáticos, para os solos PVd (a) e LVd (b). (Médias para cada resíduo).....	111
19.	Valores de pH do solo (a) e de Al^{3+} trocável (b) na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem significativamente si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).....	118
20.	Teores de P (a) e K (b) disponíveis na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)...	122

21. Teores de Ca (a) e Mg (b) trocáveis na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)... 124
22. Teor de N total na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem significativamente si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)..... 126
23. Teor de C orgânico na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem significativamente si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)..... 127

1. INTRODUÇÃO GERAL

A revolução industrial, juntamente com o crescimento econômico e o desenvolvimento tecnológico, proporcionou vários benefícios ao homem e aos grupos sociais. Associados a estas mudanças, ao crescimento populacional, à urbanização e aos novos comportamentos de consumo, tem-se verificado vários efeitos colaterais de ordem econômica, social e ambiental. Destacam-se, neste caso, os problemas ambientais, especificamente a geração de resíduos urbanos, um dos principais agentes de degradação do meio ambiente.

O problema com resíduos urbanos pode ser considerado de ordem mundial, tanto para nações desenvolvidas quanto países de terceiro mundo, que sofrem as suas consequências. Esta situação se agrava em países onde não existe uma atenção maior para as fontes geradoras, os serviços de coleta e a disposição final adequada a esses resíduos, como é o caso do Brasil.

O Brasil chegou ao final do século XX como um país urbano; em 2000 a população urbana ultrapassou 2/3 da população total, e atingiu a marca dos 138 milhões de pessoas. O processo de urbanização, associado ao desenvolvimento tecnológico e ao aumento no consumo de bens, tem provocado nos grandes centros urbanos a geração diária de grandes volumes de águas residuárias e lixo urbano. Esses resíduos, quando não dispostos e tratados adequadamente, podem poluir o solo, o ar e a água, contribuindo para proliferação de vetores e doenças.

Para tentar reverter ou, ao menos, amenizar o problema dos resíduos urbanos, foram criadas políticas de incentivo ao saneamento básico e à instalação de estações de tratamento de esgoto (ETEs) nas cidades, para

que as águas residuárias sejam coletadas e tratadas devidamente, antes da devolução aos mananciais, fazendo do tratamento de esgoto uma prática indispensável para a preservação dos recursos hídricos. Como resultado do tratamento dos esgotos tem-se a produção do lodo de esgoto e água residuária tratada. Por outro lado, os problemas causados pelo lixo urbano tornam-se ainda mais graves diante do descaso das autoridades públicas, embora exista a possibilidade de tratamento da fração orgânica desses resíduos por meio da compostagem, tendo-se a produção do composto de lixo. O tratamento do lixo no Brasil ainda é incipiente. Dados do IBGE (2005) indicam que menos de 4% do total do lixo produzido no Brasil é processado em estações de triagem e compostado.

Além do tratamento dos resíduos, outro fator importante é a disposição adequada desses resíduos. O uso agrícola do lodo de esgoto e do composto de lixo tem sido apontado como uma alternativa para a disposição, em virtude do teor de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e outros nutrientes essenciais para o crescimento das plantas. Além disso, a aplicação desses resíduos no solo possibilita a reciclagem de nutrientes e a melhoria das características físicas, químicas e biológicas do solo.

Entretanto, apesar dos efeitos benéficos, a disposição desses resíduos não representa uma prática tão segura em termos ambientais, pois estes podem apresentar potencial contaminante ou poluidor, devido à possível presença de metais pesados, organismos patogênicos e compostos orgânicos tóxicos e persistentes, que podem provocar impactos ambientais negativos sobre os ecossistemas. Em virtude disso, no sentido de assegurar níveis de metais pesados e de compostos orgânicos que minimizem problemas potenciais para organismos do solo, plantas, seres humanos e animais, decorrentes da aplicação de resíduos urbanos no solo, vários países estipularam limites, sob a forma de leis, à aplicação desses resíduos nos solos agrícolas.

Neste contexto, são necessários estudos para se conhecer os níveis desses contaminantes nos resíduos, bem como as modificações nos atributos dos solos após a adição desses resíduos ao longo do tempo. No estado do Rio Grande do Sul, as informações sobre a produção e características do lodo de esgoto e composto de lixo, seu uso em solos e seus efeitos ao longo do tempo

são escassas. Assim, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar formas e disponibilidade de metais pesados e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) em solos do Rio Grande do Sul aos dois anos após o final de aplicações sucessivas de lodo de esgoto e de composto de lixo, bem como seus efeitos residuais em atributos químicos do solo e no crescimento de plantas.

2. ESTADO ATUAL DO CONHECIMENTO

2.1 Origem e disposição dos resíduos urbanos

A geração de resíduos urbanos é um dos problemas mais graves da sociedade contemporânea, reforçado pelo crescimento gradativo e desordenado da população, pela aceleração do processo de ocupação do território urbano e pelo crescimento acentuado dos bens de consumo popularizados pelo aumento da produção industrial. No Brasil, nos últimos 50 anos, o crescimento urbano transformou e inverteu a distribuição da população no espaço geográfico. Em 1945, a população urbana brasileira era de 25% da população total do país e na década de 1990 aumentou para 75% (Rattner, 1999). Os municípios brasileiros vêm crescendo em um ritmo intenso, expandindo seus limites até se tornarem grandes aglomerados urbanos com problemas sociais, econômicos e ambientais.

Segundo dados do IBGE (2000), no Brasil são coletados 16 milhões de m³ de esgoto por dia, sendo que desse total cerca de 40% é tratado e o restante é despejado em rios e córregos sem nenhum tratamento. Para tentar reverter ou, ao menos, amenizar o problema, foram criadas políticas de incentivo ao saneamento básico e à instalação de estações de tratamento de esgoto (ETEs) nas cidades, para que as águas residuárias sejam coletadas e tratadas devidamente, antes da devolução aos mananciais, fazendo do tratamento de esgoto uma prática indispensável para a preservação dos recursos hídricos. No entanto, com a instalação das ETEs, um novo problema ambiental é gerado: o destino do lodo de esgoto, resíduo produzido durante o

processo de tratamento das águas residuárias, cuja disposição final é problemática e pode representar 60 % dos custos de operação de uma estação de tratamento (Centro Nacional de Referências em Gestão Ambiental Urbana, 2005). Embora uma fração muito pequena dos esgotos seja tratada atualmente, quantidades significativas e crescentes de lodo vêm sendo geradas. Entretanto, na grande maioria das capitais brasileiras, menos de 30% de todo esgoto produzido é tratado.

As alternativas mais usuais para a disposição final deste material têm sido as seguintes: i) aterro sanitário; ii) incineração; iii) landing-farming (áreas de descarte); iv) reuso industrial (produção de agregado leve, fabricação de tijolos e cerâmicas e produção de cimento); v) aplicações em plantações florestais; vi) recuperação de solos (recuperação de áreas degradadas e recuperação de áreas de mineração); vii) disposição oceânica; e viii) uso agrícola (aplicação direta ao solo como fertilizante) (Tsutiya, 2001). Entretanto, com o aumento da pressão por parte da sociedade e com o maior rigor e aplicação da legislação ambiental, em muitos países o despejo desses resíduos nos oceanos tem se tornado proibido (Oliveira, 1998). Somando-se a isso a redução de áreas disponíveis para a construção de aterros próximos às grandes cidades e os custos elevados na construção e operação de usinas para incineração, tem-se a busca por alternativas para a disposição segura de lodo de esgoto no solo. Neste contexto, este resíduo, quando devidamente higienizado, estabilizado e seco, é então denominado de biossólido; ainda, se atender à Norma P 4.230 (CETESB, 1999), que legisla sobre o uso de lodos de esgotos na agricultura no Estado de São Paulo, pode então ser utilizado na agricultura com segurança.

Em países da Europa e América do Norte, o lodo geralmente é incinerado, depositado em aterros sanitários ou utilizado em áreas agrícolas e/ou florestais, dependendo das características dos resíduos. Nos Estados Unidos, durante o ano de 1998, 41 % do lodo produzido foi disposto em solos agrícolas e florestais (USEPA, 1999). De acordo com o Registro Nacional de Lodos (2003), do Ministério da Agricultura, Pesca e Alimentação da Espanha, a disposição final do lodo produzido na Europa é feita na seguinte forma: 40% em aterros, 37% na agricultura; 11% em incineração e 12% outras opções. No

Brasil, a disposição final do lodo de esgoto é geralmente feita em aterros sanitários.

Além do lodo de esgoto, outro grande problema é o lixo urbano. No Brasil, coleta-se 228.413 toneladas de lixo urbano por dia (Ivanissevich e Fernandes, 2004). Em muitos casos, os problemas causados pelo lixo urbano tornam-se ainda mais graves diante do descaso das autoridades públicas. Segundo dados do IBGE (2005), do lixo gerado no Brasil, 21% é disposto em lixões a céu aberto, 3% destinado às usinas de compostagem, 37% disposto em aterros controlados, 36% em aterros sanitários e os 3% restantes enquadram-se em outras formas de disposição.

O tratamento do lixo urbano consiste basicamente na separação da sua fração orgânica dos materiais inertes recicláveis, como vidros, papéis e papelão, metais e plásticos. A fração orgânica pode ser tratada por meio da compostagem, tendo-se como produto final um resíduo orgânico humificado com potencial de utilização na agricultura. O composto de lixo ou composto de resíduos sólidos urbanos é resultante de processos de decomposição aeróbia e termofílica da fração orgânica do lixo doméstico por comunidades microbianas quimiorganotróficas existentes no próprio lixo, transformando-se, assim, em fertilizante orgânico (Kiehl, 1985; Melo et al., 1997). Embora haja essa alternativa, o tratamento do lixo no Brasil ainda é incipiente.

No Estado do Rio Grande do Sul, segundo dados do Departamento Municipal de Águas e Esgoto (DMAE, 2009), da Prefeitura Municipal de Porto Alegre, a capacidade de tratamento do esgoto coletado é de cerca de 27%, entretanto, a quantidade realmente tratada é de 20% do esgoto coletado na cidade. Esses dados revelam que aproximadamente 80% do esgoto produzido é despejado 'in natura' nos cursos d'água, causando sérios impactos ao ambiente. No entanto, a Prefeitura Municipal prevê o aumento no tratamento do esgoto nos próximos anos para valores acima de 80%, com os objetivos de recuperar a balneabilidade do Lago Guaíba e de melhorar a qualidade da água captada. Conseqüentemente, com a ampliação do tratamento do esgoto, tem-se um aumento da produção de lodo. Atualmente, o lodo de esgoto produzido na cidade de Porto Alegre tem sido disposto em aterro sanitário ou adicionado, em parte, em pilhas de compostagem de lixo urbano (DMAE, informação pessoal).

Em relação ao lixo urbano, de acordo com informações do Departamento Municipal de Limpeza Urbana (DMLU, 2009), da Prefeitura Municipal de Porto Alegre, atualmente são coletadas em torno de 900 a 1.200 toneladas de lixo por dia. Segundo dados do IBGE (2002), do lixo coletado na cidade de Porto Alegre, 65% é disposto em aterros sanitários, 31% tem outras formas de disposição e apenas 4% é direcionado a estações de compostagem.

2.1.1 Reciclagem no solo e potencial agrícola

A natureza tende a manter-se em constante equilíbrio, havendo um fluxo de energia (entrada e saída) contínuo nos sistemas e, conseqüentemente, uma ciclagem constante de matéria, regida por diversas reações físico-químicas. De acordo com Moreira e Siqueira (2006), o solo é o receptáculo final dos resíduos orgânicos de origem vegetal, animal e dos produtos das suas transformações. Neste contexto, a disposição de resíduos orgânicos no solo surge como uma possibilidade de reaproveitar os resíduos e transformá-los em subprodutos, por meio da capacidade cicladora do solo, proporcionada pela ampla diversidade de espécies microbianas e de vias metabólicas (Nahas, 1993).

A disponibilidade de nutrientes, a manutenção da matéria orgânica e do pH do solo em condições favoráveis, entre outros atributos físicos e biológicos, são aspectos fundamentais que garantem a boa qualidade dos solos e o seu adequado funcionamento, principalmente no caso de agroecossistemas. A baixa fertilidade dos solos pode ter tanto causas naturais quanto antropogênicas¹. Como causas naturais, a gênese do solo e o intemperismo são os principais fatores determinantes da baixa fertilidade, particularmente em grande parte das regiões tropicais e subtropicais, onde a remoção de nutrientes do solo é mais acelerada devido às altas temperaturas e precipitações pluviométricas. Além das causas naturais, também as antropogênicas podem ser causadoras da baixa fertilidade dos solos (Guilherme, 2005). Uma dessas causas é a exaustão de nutrientes do solo, provocada por sua retirada pelas culturas em níveis maiores que as adições via adubação. Além disso, tem-se a degradação do solo pela utilização de

¹ São aquelas derivadas das atividades humanas, em oposição a aquelas que ocorrem em ambientes naturais sem influência humana. Fontes antropogênicas incluem a indústria, agricultura, mineração, transportes, construção e habitações (Wikipédia, 2009).

tecnologias inadequadas, a ausência de práticas conservacionistas e a destruição da cobertura vegetal, tendo como consequências a erosão, a lixiviação e a oxidação da matéria orgânica, contribuindo para a acidificação e a perda da fertilidade do solo (Rangel et. al, 2007; Guilherme, 2005).

De acordo com o relatório do biênio 2000-2001, o World Resources Institute (WRI) revela que os agroecossistemas cobrem mais de um quarto da área global da terra e que quase três quartos desses agroecossistemas apresentam solos com baixa fertilidade, o que pode afetar drasticamente a produção agrícola. Um trabalho encomendado pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), de 2000, revela que a toxidez de alumínio afeta cerca de 63% de toda a área dos solos do Brasil (Guilherme 2005; WRI, 2000). Nesse contexto, o uso de resíduos orgânicos na agricultura brasileira, quando devidamente tratados e/ou, compostados, está fundamentado nos conteúdos de C orgânico (CO) e de nutrientes neles contidos e na contribuição para a correção da acidez do solo. Aumentar os teores de CO e de nutrientes do solo significa a melhoria nas suas propriedades físicas, químicas e biológicas e, conseqüentemente, incrementos na produtividade e na qualidade dos produtos agrícolas, bem como redução nos custos de produção (Abreu Júnior et. al., 2005). Para Bayer e Mielniczuk (1999), em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados, a matéria orgânica tem grande importância para o fornecimento de nutrientes às culturas, a retenção de cátions, a complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, a estabilidade da estrutura, a infiltração e retenção de água, a aeração e a atividade da biomassa microbiana, constituindo-se, assim, em componente fundamental da sua capacidade produtiva.

Em vista disso, a reciclagem dos resíduos orgânicos no solo proporciona aos agricultores a oportunidade de reduzir custos com fertilizantes, e aos órgãos municipais, uma possível solução para a disposição destes materiais. Assim, diversos trabalhos têm mostrado aumento na produção de matéria seca e absorção de nutrientes por espécies de interesse agrônômico cultivadas em solos tratados com esses resíduos (Mazur et al., 1983; Trindade et al., 1996; Berton et al., 1989; Silva, 1995; Kray 2005), os quais estão diretamente relacionados à disponibilidade de nutrientes nos resíduos e dependentes das doses e periodicidade das aplicações. Além das modificações

nos atributos químicos do solo, a exemplo da disponibilidade de nutrientes e correção da acidez do solo, de maneira geral, a matéria orgânica contida nos resíduos orgânicos melhora a capacidade de armazenamento e infiltração de água no solo, aumentando a resistência dos agregados e reduzindo a erosão (Iller et al., 1999; Melo e Marques, 2000; Galdos 2004).

Vale ressaltar ainda o uso desses resíduos em recuperação de áreas degradadas e áreas de plantações florestais. Na literatura, vários autores têm revelado efeitos positivos na recuperação das propriedades físicas do solo, pois estes funcionam como condicionadores, que auxiliam a formação de agregados e melhoram a infiltração e a retenção de água e a aeração do solo (Tsutiya, 2001; Colodro e Espíndola, 2006; Alves et al., 2007a; Barbosa et al., 2002; De Maria et al., 2007). Aplicações desses resíduos em plantios florestais de rápido crescimento, como fontes de nutrientes para as árvores e/ou como condicionadores de solos, constituem prática comum em países como EUA, Nova Zelândia e Austrália (USEPA, 1984; Polglase e Mayers, 1995; Magesan e Wang, 2003). O uso de biossólidos em áreas de exploração florestal, com espécies visando à produção de madeira, celulose e papel, é citado como prática ambientalmente segura, considerando o reduzido risco de entrada de metais pesados na cadeia alimentar (Santos et al., 1997). Apesar de sua aplicação em áreas de plantios florestais no Brasil ser ainda incipiente (Andrade et al., 2005), alguns trabalhos têm mostrado o efeito positivo quanto à disponibilidade de nutrientes e teor de carbono, bem como de melhoria nas propriedades físicas do solo (Rocha et al., 2004; Guedes et al., 2006).

De acordo com Pires (2005), no Brasil o uso agrícola de lodo de esgoto ainda não foi amplamente difundido, entretanto já faz parte de programas nacionais de controle de impactos ambientais. Segundo esta autora, a Agenda 21 Brasileira possui uma área temática intitulada "Agricultura Sustentável", na qual vários aspectos da atual situação da agricultura brasileira são abordados. A necessidade da recuperação de solos erodidos e empobrecidos é amplamente discutida. Uma das práticas incentivadas para conservação e recuperação dos solos é o uso de lodo de esgoto doméstico em solos agrícolas, mediante a garantia de que não ocorram impactos ambientais negativos.

Em geral, o lodo de esgoto pode fornecer N às plantas em quantidades satisfatórias, além de outros elementos, como P, Ca, Mg, Zn e Cu (IPT/CETESB, 1983; Oliveira, 2000; Galdos et al., 2004). Ressalta-se, inclusive, que o teor de N contido no biossólido pode restringir a taxa de aplicação mais do que os teores de metais pesados, devido à mineralização da sua carga orgânica e subsequente lixiviação de nitrato (Mattiazzo e Andrade, 2000; Oliveira et al., 2001; Correa et al., 2005; Abreu Jr. et al., 2005; Dynia et al., 2006). A aplicação de composto de lixo devidamente maturado em solos cultivados tem apresentado efeitos desejáveis do ponto de vista agrônomo. Aumento no teor de matéria orgânica e na disponibilidade de N, P, K, Ca e Mg, elevação do pH e redução da acidez total (H+Al) são os principais efeitos desse material no solo (Hortenstine e Rothwell, 1972; Mazur et al., 1983; Kiehl, 1985; Ferreira e Cruz, 1992; Melo et al., 1997; Oliveira, 2000). Kray (2005), estudando a aplicação do lodo de esgoto e composto de lixo em dois solos representativos do Rio Grande do Sul, e seus efeitos sobre as plantas e modificações nas propriedades dos solos, observou que as adições de composto de lixo e lodo de esgoto até as quantidades de 117,3 t ha⁻¹ e 47,0 t ha⁻¹, respectivamente, supriram as necessidades de N e parte do P para as culturas de milho (verão) e de aveia (inverno), além de aumentarem significativamente os teores de matéria orgânica e de nitrogênio total dos solos.

2.1.2 Disposição no solo: aspectos ambientais e legislação

Apesar dos efeitos benéficos, a disposição de lodo de esgoto e de composto de lixo no solo não representa uma prática tão segura em termos ambientais, pois estes podem apresentar potencial contaminante ou poluidor, devido à possível presença de metais pesados, organismos patogênicos e compostos orgânicos tóxicos e persistentes, que podem provocar impactos ambientais negativos (Chaney e Ryan, 1993; Pires e Mattiazzo, 2008). Conforme Tedesco et al. (1999), a aplicação de resíduos orgânicos em solos deve ser feita com base em critérios técnicos adequados, para evitar danos ao sistema solo-água-planta-animal.

A presença de metais pesados constitui uma das principais limitações ao uso de lodo de esgoto e de composto de lixo na agricultura. De

um modo geral, as concentrações nos resíduos são maiores que as naturalmente encontradas em solos. Conseqüentemente, muitos autores têm constatado um aumento na concentração de metais pesados na camada superficial dos solos (0-20 cm) (Oliveira e Mattiazzo, 2001; Martins et al., 2003). Em geral, a disposição indiscriminada de resíduos no solo está associada principalmente à absorção de contaminantes pelas plantas, ao seu acúmulo no próprio solo e ao seu transporte pela água de percolação ou de escoamento superficial, podendo resultar em contaminação do subsolo e de águas subterrâneas (Mattiazzo e Andrade, 2000) e superficiais e, conseqüentemente, na sua entrada na cadeia alimentar (Logan e Chaney, 1983). Quando o lodo de esgoto é proveniente de estações de tratamento biológico de águas servidas, com predominância de esgotos domésticos sobre os industriais, os níveis de metais pesados permanecem dentro das faixas aceitáveis para o seu uso agrônômico (CETESB, 1999; Oliveira, 2000; Tsutiya, 2001; Galdos et al., 2004). Segundo Abreu Júnior et al. (2005), o composto de má qualidade, isto é, aquele que é produzido a partir de um lixo indevidamente coletado e separado, pode conter altos teores de metais tóxicos, como Pb, Cr, Cd e Ni, que, uma vez adicionados ao solo, podem ser absorvidos pelas plantas, entrando assim na cadeia alimentar.

Outro aspecto relevante seria a possível transmissão de doenças ao homem e aos animais, em virtude desses resíduos serem de diversas origens podendo também conter organismos patogênicos, como bactérias, vírus, protozoários e vermes parasitas (Escosteguy et al., 1993). Segundo Lopes et al. (2005), os patógenos passíveis de serem encontrados no lodo de esgoto se constituem em ovos de helmintos, cistos de protozoários, bactérias e vírus entéricos, cujas quantidades são dependentes da origem, da época do ano e do processo de tratamento ao qual o lodo foi submetido.

No entanto, outro ponto que tem ganhado grande relevância é a ocorrência de compostos orgânicos tóxicos. Entre os contaminantes orgânicos encontrados nesses materiais estão os HAPs (hidrocarbonetos aromáticos policíclico), PCDDs/Fs (dibenzodioxinas-p-plocloradas/dibenzofuranos policlorados), PCBs (bifenilas policloradas) e pesticidas organoclorados que são conhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs) (Grossi, 1993; Jones, 1999; McGrowin, 2001). Alguns compostos orgânicos podem se

acumular no lodo e, quando adicionados ao solo, devido a sua baixa solubilidade na água, mobilidade e relativa estabilidade no solo, resistem à degradação microbiana (Ferreira et al., 1991), podendo resultar em acúmulo dos mesmos no ambiente e ocasionar a contaminação de humanos e animais por meio da cadeia alimentar ou por contato direto com o solo contaminado. Muitos dos contaminantes orgânicos encontrados nos resíduos apresentam grande importância ambiental, uma vez que são potencialmente carcinogênicos, genotóxicos ou mutagênicos para o ser humano (Pereira Netto et al., 2000).

A ocorrência desses poluentes orgânicos tem crescido em virtude do aumento da produção de substâncias sintéticas de diversas naturezas pela indústria química (Paraíba e Saito, 2005). Grossi (1993) mostrou que a análise de 61 amostras de compostos, provenientes de 21 usinas de compostagem brasileiras, revelou na maioria das amostras a presença de compostos orgânicos tóxicos, dos grupos dibenzo-*p*-dioxinas policlorados (PCDD), dibenzofuranas policloradas (PCDF), bifenilas policloradas (PCBs) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), em concentrações acima dos limites de tolerância adotados pela legislação alemã. Segundo Tsutiya (2001), o lodo de esgoto produzido pelas estações de tratamento de Barueri e Suzano, SP, continha poluentes orgânicos prejudiciais ao meio ambiente. No Brasil, de modo geral, estudos sobre impactos ambientais dos constituintes dos resíduos orgânicos têm sido direcionados para os organismos patogênicos, metais pesados e nitratos (Andrade e Mattiazzi, 2000; Rocha et al., 2003; Vieira e Cardoso, 2003). Entretanto, estudos sobre a presença de compostos orgânicos tóxicos são praticamente escassos na literatura brasileira, e muito pouco se sabe sobre a concentração e o destino dos compostos orgânicos potencialmente tóxicos nos resíduos urbanos e na aplicação agrícola dos mesmos.

Neste contexto, no sentido de assegurar níveis de metais pesados e de compostos orgânicos que minimizem problemas potenciais para organismos do solo, plantas, seres humanos e animais, decorrentes da aplicação de resíduos urbanos no solo, vários países estipularam limites, sob a forma de leis, à aplicação desses resíduos nos solos agrícolas, principalmente para o lodo de esgoto. Contudo, os critérios que estabelecem níveis máximos de

metais pesados e compostos orgânicos nos resíduos variam de um país para outro, conforme pode ser observado nas Tabelas 1 e 2, nas quais são estabelecidos os teores máximos permissíveis de metais pesados no lodo de esgoto e composto de lixo, respectivamente, para uso agrícola, em alguns países. Ainda na Tabela 3, são apresentados os limites de concentração de alguns compostos orgânicos em lodos de esgoto para alguns países da União Européia. No Brasil, a Resolução nº. 375, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) (2006), apresenta uma lista de substâncias orgânicas a serem determinadas no lodo de esgoto ou produto derivado e em solos. Nessa lista, são citados alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclico, poluentes orgânicos persistentes (POPs), constituintes da Convenção de Estocolmo, e outros compostos, como os ésteres de ftalatos, fenóis clorados e outros. Entretanto, não se faz referência quanto às concentrações permitidas no lodo para uso agrícola.

Tabela 1. Teores permissíveis de metais pesados no lodo de esgoto, para uso agrícola, estabelecidos na legislação de diversos países

País	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	----- mg kg ⁻¹ -----						
Estados Unidos ⁽¹⁾	85	3.000	4.300	57	420	840	7.500
Holanda ⁽²⁾	10	500	600	-	100	500	3.000
França ⁽³⁾	20	1.000	1.000	10	200	800	3.000
Brasil ⁽⁴⁾ Norma CETESB, SP	85	--	4.300	57	420	840	7.500
Brasil ⁽⁵⁾ Norma IAP, PR	20	1.000	1.000	16	300	750	2.500
Brasil ⁽⁶⁾ Resolução 375 (CONAMA)	39	1.000	1.500	17	420	300	2.800

Fonte: ⁽¹⁾ USEPA (1993); ⁽²⁾ Silva (1995); ⁽³⁾ Nardin e Chabrier (1997); ⁽⁴⁾ CETESB (1999); ⁽⁵⁾ IAP (2005); ⁽⁶⁾ CONAMA (2006).

Tabela 2. Teores permissíveis de metais pesados no composto de lixo urbano estabelecidos na legislação de alguns países

País	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	----- mg kg ⁻¹ -----						
Estados Unidos ⁽¹⁾	10	1.000	500	5	100	500	1.000
Alemanha ⁽¹⁾	15	100	100	1	50	150	400
França ⁽¹⁾	8	--	--	8	200	800	--
Itália ⁽¹⁾	10	600	600	10	200	500	2.500
Brasil (São Paulo) ⁽¹⁾	5	300	500	2	100	500	1.500
Brasil (Projeto de Instrução Normativa do MAPA) ⁽²⁾	5	200	200	1	70	150	500

Fonte: ⁽¹⁾ Silva et al. (2002); ⁽²⁾ Abreu Jr. et al. (2005).

Tabela 3. Limites de concentração de compostos orgânicos em lodos de esgoto em alguns países da União Européia

País	AOX ⁽¹⁾	DEHP ⁽²⁾	LAS ⁽³⁾	NPE ⁽⁴⁾	HPA ⁽⁵⁾	PCB ⁽⁶⁾
	----- mg kg ⁻¹ ms -----					
Documento de trabalho (EU)	500	100	2.600	50	6 ^(a)	0,8 ^(c)
Dinamarca	-	50	1.300	10	3 ^(a)	-
Suécia	-	-	-	50	3 ^(b)	0,4 ^(d)
Áustria	500	-	-	-	-	0,2 ^(e)
Alemanha	500	-	-	-	-	0,2 ^(e)

MS (matéria seca); ⁽¹⁾ Compostos orgânicos halogênados; ⁽²⁾ Di(2-etilhexil)ftalato; ⁽³⁾ alquilbenzeno linear sulfonado; ⁽⁴⁾ Nonilfenol etoxilado; ⁽⁵⁾ Hidrocarbonetos policíclico aromático; e ⁽⁶⁾ Bifenilas policloradas. ^aSoma de acenafteno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo[b+j+k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno; ^(b) Soma de seis compostos; ^(c)Soma dos congêneres PCB 28, 52, 101, 138, 153 e 180; ^(d)Soma de sete congêneres; e ^(e) Concentração individual dos congêneres PCB 28, 52, 101, 138, 153 e 180.

Para o uso agrícola do lodo de esgoto, no Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), do Ministério do Meio Ambiente (MMA), estabeleceu alguns critérios e procedimentos para o uso do lodo de esgoto em áreas agrícolas, através da Resolução 375, de 29 de agosto de 2006. Entretanto, alguns parâmetros importantes, como, por exemplo, as características químicas e mineralógicas e demais atributos de solos, não são considerados entre estes critérios.

No Estado de São Paulo, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) estabeleceu em 1999 normas provisórias estaduais (Norma Técnica P4.230), que regulamentam o uso agrícola de lodos resultantes de tratamentos biológicos, incluindo o lodo de esgoto (biossólido). Os limites indicados nesta norma são os mesmos adotados pela USEPA, nos EUA. Contudo, as condições edafoclimáticas brasileiras são diferentes, o que pode resultar em erros devido a esta medida regulamentadora. Vários pesquisadores estão realizando estudos com intuito de validar tais limites para as condições brasileiras. No Estado do Paraná, a SANEPAR (Companhia de Saneamento do Paraná) elaborou um Manual Técnico, visando orientar os usuários do biossólido, os operadores de estações de tratamento e os tomadores de decisão sobre procedimentos de produção do lodo.

As recomendações de aplicação utilizadas pelos órgãos de controle ambiental (USEPA, 1996; SANEPAR, 1997; CETESB, 1999; CONAMA, 2006) para aplicação de lodo de esgoto no solo consideram quatro características do material: 1) a taxa de mineralização do nitrogênio (TMN), que varia de acordo com o tratamento pelo qual o lodo é produzido; 2) os teores de metais do

material, com valores máximos permitidos em cada aplicação e quantidades cumulativas; 3) a alcalinidade do resíduo e 4) o perfil sanitário.

Quanto ao composto de lixo urbano, não existe ainda legislação específica sobre seu uso em solos agrícolas em nenhum estado brasileiro, embora esse resíduo, após a compostagem, venha sendo aplicado no solo onde são cultivadas hortaliças, como ocorre no cinturão verde da cidade de São Paulo. Não obstante, há uma circular técnica da EMBRAPA (Silva et al., 2002), como primeira aproximação para uso agrícola do composto de lixo no Estado de São Paulo, e está sendo elaborada a Instrução Normativa do Ministério da Agricultura para o uso seguro de resíduos orgânicos como fertilizantes (Abreu Jr. et al., 2005).

De acordo com Silva et al. (2002), é proposto o uso agrícola de composto de lixo com as seguintes medidas: a) manter a condutividade do solo abaixo de 4 dS m^{-1} e monitorar as propriedades físicas; b) usar preferencialmente material orgânico de coleta seletiva, para a redução de compostos orgânicos tóxicos, patógenos e metais pesados; c) não conter inertes como agulhas, lâminas de barbear, pregos, vidros e pilhas; d) manter o pH do solo maior que 5,5 e do composto maior que 6,5; e) observar relação $C/N \leq 18$ e dose equivalente de $N \leq 305 \text{ kg ha}^{-1}$; f) teores de metais pesados permissíveis (mg kg^{-1}) de $\text{Cd} = 5$, $\text{Cu} = 500$, $\text{Cr} = 300$, $\text{Hg} = 2$, $\text{Ni} = 100$, $\text{Pb} = 500$ e $\text{Zn} = 1.500$; g) manter distância adequada de habitações, edificações (70 m), vias públicas (15 m), cursos d'água (200 m) e nível do lençol freático abaixo de 1,5 m.

2.2 Poluentes no solo e monitoramento ambiental

2.2.1 Metais pesados em solos

2.2.1.1 Ocorrência

O termo metais pesados está associado ao conjunto de elementos químicos pertencentes aos grupos de transição da tabela periódica, com densidade atômica $> 5 \text{ g cm}^{-3}$ ou massa atômica maior que 20. Além dos metais, fazem parte desse conjunto o grupo dos semi-metais (As) e não-metais (Se) (Matos et al., 1996). Entretanto, além do termo “metal pesado”, outros termos, como “elemento-traço” ou “metal-traço”, têm sido utilizados para definir

metais catiônicos e aniões presentes em baixas concentrações (usualmente <0,1%) em solos, plantas e animais, inclusive nos seres humanos (Pierzynski et al., 1994; Sparks, 1995; Essington, 2004, Guilherme e Marchi, 2005), muito embora Al, Fe e Ti, os quais ocorrem em concentrações mais altas na litosfera (principalmente em ecossistemas tropicais), também sejam tratados como elementos-traço por alguns autores (McBride, 1994; Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Santana (2008) faz uma breve discussão sobre o uso dos termos elemento-traço e metal pesado, e considera que diversas definições têm sido dadas para o termo metal pesado, o qual vem sendo muitas vezes usado para nomear um grupo de metais e metalóides que são associados à contaminação e potencialidade tóxica ou ecotóxica. Ainda, nenhum órgão oficial na área de química, como a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), apresentou uma definição. De acordo com o autor, a IUPAC recomenda não usar esse termo, pois se trata de uma nova classificação de elementos na tabela periódica; contudo esse termo é usado em regulamentações de agências ambientais de muitos países.

Alguns elementos deste grupo, os chamados micronutrientes ou elementos essenciais, são requeridos pela maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações, podendo causar toxicidade quando em excesso (Cu, Mn, Fe e Zn, essenciais às plantas e animais; Co, Cr, Se e I essenciais aos animais; B, Mo, e possivelmente, o Ni, essenciais às plantas). Os elementos que não apresentam funções biogeoquímicas essenciais são chamados de “elementos não-essenciais” ou “elementos tóxicos” (As, Cd, Hg, Pb e U). Tais elementos causam toxicidade em concentrações que excedem a tolerância dos organismos (Alloway e Ayres, 1996). Neste caso, sob condições específicas, podem causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes² de solo e água. Nos últimos anos, principalmente na década de 1990, a poluição³ do solo por esses elementos tem merecido especial atenção, sendo mundialmente reconhecida como um problema que pode representar sérios riscos à saúde humana e à qualidade do meio ambiente (Guilherme et al., 2005).

² O termo poluente define uma substância química ou material fora do seu local de origem, em concentração acima do normal, que causa efeitos adversos em um organismo qualquer, diferindo do termo contaminante, pelo fato de este último não implicar, necessariamente, a existência de efeito adverso (Pierzynski et al., 1994)

³ Utiliza-se o termo “contaminação” por metais pesados quando ocorre o aumento de suas concentrações em relação às concentrações naturais, enquanto que se utiliza o termo “poluição”, quando esses aumentos de concentração prejudicam o ambiente (Alloway, 1995).

Os metais pesados estão presentes naturalmente em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais, mesmo que não haja perturbações antropogênicas do ambiente; o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto por processos naturais quanto por atividades antropogênicas. Os processos naturais que contribuem para o aparecimento de metais pesados nos sistemas aquáticos são o intemperismo das rochas (sobretudo aquelas ricas em sulfetos, óxidos, silicatos, fosfatos e carbonatos) e a lixiviação no perfil do solo. As faixas médias de teores de alguns elementos químicos em solos são, em mg kg^{-1} (Kabata-Pendias e Pendias, 2001): Pb: 10 - 84; Cd: 0,06 - 1,1; Cr: 7 - 221; Hg: 0,02 - 0,41; Cu: 6 - 80; Zn: 17 - 125; Ni: 4 - 55; Mn: 50 - 2000; Co: 1,6 - 24,5; As: 2,2 - 25 e Se 0,05 - 1,27.

As fontes antropogênicas são a principal razão do aumento na concentração de metais pesados em solos (Abreu et al., 2002) e estão associadas, principalmente, a atividades de mineração (carvão e jazidas minerais) e industriais, além da geração de efluentes municipais. Para o lodo de esgoto, a maioria dos metais pesados contidos nesse resíduo é originária da atividade industrial, pois as estações de tratamentos de esgoto recebem em geral os esgotos sanitários, compostos pelo esgoto doméstico, água de infiltração e esgoto industrial (Tsutiyu, 2001). Quanto ao composto de lixo, a composição química varia amplamente quanto às regiões onde são produzidos, o nível socioeconômico das comunidades geradoras do lixo, o tipo de coleta (seletiva ou generalizada), e a eficiência nos processos de separação e o grau de maturação do composto (Xin et al., 1992).

2.2.1.2 Reação, formas e mobilidade

Os metais pesados contidos nos resíduos, quando adicionados aos solos, sofrem várias reações, que produzem as várias espécies químicas presentes nos solos (Essington e Mattigod, 1991). De maneira geral, essas reações estão associadas aos processos de precipitação e dissolução, complexação com compostos orgânicos e/ou inorgânicos e adsorção e dessorção (Alloway, 1990)

O conhecimento das reações que governam a dinâmica dos metais pesados no solo é essencial para avaliar os impactos que estes podem provocar no ambiente. A disponibilidade dos elementos às plantas, aos

microrganismos e ao ambiente em geral depende da concentração na solução do solo, a qual é governada pela composição e reação do solo, pelas condições de oxirredução e pela cinética das reações, que dependem de atributos do solo e de suas tendências para formar precipitados insolúveis e co-precipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica ou adsorver aos minerais (Alleoni et al., 2005).

Os principais atributos do solo que afetam a disponibilidade de metais pesados são o pH, a composição e força iônica da solução, as espécies e concentrações dos elementos e a presença de ligantes e íons competidores (Harter e Naidu, 2001). De todos os parâmetros da solução do solo, o pH é um dos mais importantes, pois está positivamente correlacionado com a adsorção e dessorção de metais pesados (McBride e Blasiak, 1979, Harter, 1983; Ross, 1994). Segundo Alloway (1995), as principais formas em que os metais pesados podem estar nos solos são:

a) solúveis: íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos (biomoléculas e ácidos fúlvicos); nesta forma, os metais pesados são absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados no solo;

b) trocáveis: adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente presentes na matéria orgânica ou em minerais (complexos de esfera externa ou adsorção não-específica); geralmente a energia de ligação envolvida é baixa, possibilitando uma troca rápida com a fração presente na solução do solo; a capacidade de troca de cátions (CTC) é um indicativo do potencial do solo em apresentar metais pesados na forma trocável, mas devem ser considerados outros fatores, como a seletividade do metal, o pH, a atividade iônica da solução e a concentração de outros cátions;

c) adsorvidos especificamente (quimiossorvidos): adsorvidos covalentemente (complexos de esfera interna) a sítios específicos de adsorção em filossilicatos, óxidos e matéria orgânica; a reação envolve alta energia de ligação, sendo que os metais pesados são liberados de forma muito mais lenta do que nas formas trocáveis;

d) ligados a materiais orgânicos insolúveis: metais pesados complexados por materiais orgânicos resistentes à degradação microbiana ou presentes em células recentemente mortas;

e) precipitados: na forma de carbonatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos, entre outros; os metais pesados podem formar os precipitados diretamente com os ânions, ou ainda podem ser co-precipitados junto a componentes pouco solúveis de Ca, Mg, Fe e Al, conforme estes vão sendo formados; as reações de precipitação são previstas pela constante do produto de solubilidade.

A maioria dos estudos de retenção de metais pesados no solo aponta para processos mais específicos de ligação (Ross, 1994); assim, os mecanismos de adsorção são reconhecidos como determinantes no controle da disponibilidade e solubilidade dos metais pesados no solo (Chang et al., 2002), controlando assim as concentrações de íons metálicos e complexos na solução do solo e exercendo maior influência na absorção destes metais pesados por raízes (Alloway, 1995). Nesse contexto, destacam-se a adsorção não-específica, a adsorção específica e a complexação com o material orgânico do solo (Camargo et al., 2001).

A retenção de metais no solo é um processo competitivo entre os íons em solução e aqueles adsorvidos na superfície do solo. Consequentemente, a composição iônica da solução exerce grande efeito na adsorção desses íons nas partículas do solo (Echeverría et al., 1998). A afinidade dos colóides de superfície em adsorver cátions aumenta com a valência dos mesmos. Para cátions de mesma valência, a afinidade, em geral, segue a ordem $M^+ < M^{2+} < M^{3+}$. Para cátions de mesma valência, a afinidade na adsorção é determinada principalmente pelo raio iônico hidratado (Ji e Li, 1997). Entretanto, outras propriedades metálicas, tais como a constante de hidrólise, o grau de dureza, a eletronegatividade e o potencial iônico, podem explicar a habilidade dos metais pesados em adsorverem-se às partículas do solo.

De acordo com James e Healy (1972), na sequência de afinidade metálica baseada na constante de hidrólise, considera-se que a ligação covalente seria o principal mecanismo de retenção metálica. A adsorção de metais pesados, neste caso, seria dependente na retenção de seus produtos de hidrólise (MOH^+). Por outro lado, a eletronegatividade é uma grandeza que mede a atração exercida sobre os elétrons de uma ligação, tendo relação com o raio atômico. Quanto menor o tamanho do átomo, maior será a força de

atração, uma vez que a distância entre o núcleo e a eletrosfera é menor. Existem algumas escalas que relacionam a eletronegatividade dos elementos, sendo que a escala de Pauling é a mais utilizada (Moreira, 2004). Já o grau de dureza, também um parâmetro relacionado às ligações do tipo covalente, deriva da teoria de ácidos e bases fortes e fracos de Pearson (1963). De acordo com essa teoria, ácidos fortes tendem a se associar com bases fortes e ácidos fracos com bases fracas. Segundo Pearson, metais com elétrons fracamente presos nos orbitais externos (especialmente orbitais-*d*) apresentam alta polarizabilidade e se comportam como ácidos fracos. A estabilidade de complexos ácido-base fracos depende de ligações covalentes dativas entre os orbitais-*d* do metal e os orbitais já preenchidos do ligante. Dessa forma, o conceito de dureza de um metal pode ser usado como uma medida do grau de ligação covalente na adsorção de um metal pelo solo.

Nos resíduos orgânicos, como por exemplo, o lodo de esgoto, os metais pesados se apresentam em diferentes formas, estando predominantemente ligados à fração sólida do resíduo, como a matéria orgânica e os óxidos (Bertoncini, 2002). O tipo de tratamento dado às águas residuárias pode influenciar a forma em que os metais pesados estarão no lodo. Por exemplo, nas ETEs que apresentam digestor anaeróbico, nota-se que grande parte do material orgânico facilmente decomponível é degradado pela população de microrganismos anaeróbios presentes nesta fase do tratamento. Desta maneira, a matéria orgânica é predominantemente composta por biomassa fresca, resíduos resistentes de plantas e heteropolímeros estáveis. Os metais pesados presentes na biomassa seca podem ser facilmente solubilizados com a degradação desta. Por outro lado, os metais pesados no resíduo de plantas e heteropolímeros estáveis serão dificilmente solubilizados. Ainda no digestor anaeróbico, tem-se pH alto, aliado às condições redutoras, resultando na precipitação de vários compostos. Durante a formação destes precipitados, muitos cátions predominantes no meio, como Fe^{2+} , são substituídos por metais pesados. Além disso, os metais pesados podem ser adsorvidos nas superfícies imperfeitas destes precipitados, podendo ficar oclusos com o desenvolvimento da rede cristalina (Beckett, 1989). Assim, as mesmas reações que regem o comportamento dos metais pesados no solo irão governar estes no resíduo.

Dependendo da solubilidade dos metais pesados nos resíduos, da quantidade aplicada e das propriedades do solo, pode ocorrer a movimentação dos metais pesados até mananciais subterrâneos (lixiviação pelo perfil do solo) e superficiais (erosão e escoamento superficial), e também a absorção pelas plantas e microrganismos, gerando riscos efetivos ou potenciais à saúde humana e aos meios físico e sócio-econômico (Amaral Sobrinho et al., 1998). Portanto, conhecer o destino desses elementos no solo é essencial para a avaliação do impacto ambiental provocado pelo uso agrícola de resíduos orgânicos, uma vez que a extensão desse impacto está diretamente relacionada com a habilidade do solo em reter esses metais pesados (Elliott et al., 1986).

Um dos grandes problemas da utilização continuada dos resíduos orgânicos no solo é o acúmulo de metais pesados com potencial tóxico, como Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr e Hg. Segundo Macnicol e Beckett (1985) e Schmidt (1997), estes elementos podem persistir por longos períodos na camada superficial do solo. O movimento de metais pesados no solo tem sido objeto de muitas pesquisas (Biddappa et al., 1982; Khan e Frankland, 1983; Williams et al., 1985; Welch e Lund, 1989; Oliveira e Mattiazzo, 2001). Estes estudos têm demonstrado que os metais pesados Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados, enquanto Zn, Mn, Ni e, principalmente, Cd, são relativamente mais móveis, apresentando maior risco de contaminação da água subterrânea (Sheppard e Thibault, 1992). No Brasil, embora haja uma quantia considerável de informações sobre metais pesados como micronutrientes, trabalhos sobre mobilidade destes elementos são poucos, sendo a maioria dos estudos de curta duração e as informações disponíveis normalmente referem-se ao efeito de poucos anos de aplicação.

Oliveira et al. (2002) estudaram a movimentação dos metais pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em experimento realizado no campo, nos anos agrícolas 1996/97 e 1997/98, em Latossolo Amarelo Distrófico, cultivado com cana-de-açúcar e adubado sucessivamente com composto de lixo. No primeiro ano agrícola, o composto de lixo foi aplicado nas doses de 20, 40 e 60 Mg ha⁻¹ (base seca) e no segundo ano, o composto foi reaplicado nas doses de 24, 48 e 72 Mg ha⁻¹. Como resultado, não se verificou evidências de movimentação ao longo do perfil do solo dos metais pesados estudados, com exceção do Zn, que

apresentou mobilidade no solo, ao final de 1997/98, com incrementos significativos até a camada de 0,4-0,6 m de profundidade. Bertoncini e Mattiazzo (1999), também estudaram a mobilidade de metais pesados Cd, Cr, Cu, Ni e Zn num experimento conduzido em tubos de percolação (0,25 m) utilizando três solos (Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LV) e Latossolo Vermelho Escuro (LE)), aos quais foram incorporadas quantidades sucessivas de lodo de esgoto. No total foram aplicadas 156 t ha^{-1} (base seca) do resíduo, num período de 310 dias. A presença de Cd, Cr e Zn não foi detectada em nenhum dos lixiviados coletados, sugerindo a pequena mobilidade desses metais pesados nos solos testados. A perda de Cu por lixiviação foi verificada nos solos AQ e LV. No entanto, a quantidade de Cu perdido por lixiviação foi menor do que 1% do total adicionado. A lixiviação de Ni ocorreu somente no solo AQ, provavelmente devido à baixa capacidade de retenção desse solo.

Com objetivo de avaliar a resposta das plantas e modificações nas propriedades do solo pela aplicação de resíduos urbanos (lodo de esgoto e composto de lixo), Kray (2005) conduziu um experimento em casa-de-vegetação, em microparcels, em dois solos (Latossolo Vermelho Distroférico nitossólico e Argissolo Vermelho Distrófico arênico). Os resíduos foram aplicados quatro vezes em dois anos, com a adição total de $117,3 \text{ t ha}^{-1}$ de composto de lixo e $47,0 \text{ t ha}^{-1}$ de lodo de esgoto; num tratamento adicional, com o dobro destas doses, foi feito o enriquecimento dos resíduos com metais pesados (Cu, Zn, Cd, Ni e Pb). De modo geral, para os solos estudados, a adição dos resíduos aumentou os teores de cobre e de zinco no solo, principalmente no caso do lodo de esgoto. Os teores dos metais pesados na água de lixiviação foram menores que os limites estabelecidos para água potável pela Resolução do CONAMA. O enriquecimento dos resíduos com metais pesados aumentou a absorção dos mesmos pelas plantas, os teores totais no solo e os teores de cobre e de zinco no lixiviado.

Neste contexto, resultados de pesquisa mostram que é indispensável o conhecimento da dinâmica dos metais pesados no solo. Entretanto, além do conhecimento dos teores totais e disponíveis desses elementos no solo, o conhecimento da distribuição dos metais pesados em

diferentes formas químicas é de grande relevância para a compreensão dos processos que ocorrem no solo (Sposito, 1989).

2.2.1.3 Extração sequencial

A determinação do teor total dos metais pesados é importante para avaliar o grau de contaminação do solo (McLean e Bledsoe, 1992); entretanto, este parâmetro, isoladamente, pode não refletir sua biodisponibilidade (López-Mosquera et al., 2000).

Para a determinação das formas químicas no solo, foram desenvolvidos métodos de fracionamento, que utilizam extratores químicos simples ou em sequência e fornecem informações a respeito das frações químicas (proporções do metal que são solubilizadas por reagentes específicos) (Gomes, 1996). Assim, o principal objetivo da extração sequencial é medir seletivamente a distribuição de metais pesados em solos e sedimentos (Shannon e White, 1991). Teoricamente, os reagentes, o tempo de extração, a relação entre solo e a solução utilizados na extração sequencial são selecionados com o objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida com o mínimo de interferência nas demais frações.

Diferentes métodos de extração sequencial têm sido propostos para diferentes matrizes, conforme apresentado na Tabela 4, sendo um dos métodos mais adotados o proposto por Tessier et al. (1979). Os esquemas de extração não são padronizados e várias modificações são realizadas para adaptar a metodologia a condições particulares. A falta de uniformidade dos reagentes ou das condições experimentais torna muito difícil a comparação dos resultados (Arunachalam et al., 1996). Outros possíveis problemas e cuidados relacionados com a análise usando extração sequencial tem sido relatados na literatura, sendo estes: a) a escolha das frações a serem quantificadas depende das características da amostra, do metal a ser analisado e de sua concentração no solo; b) a seletividade dos reagentes para determinada fração; c) a seletividade e a eficiência de alguns reagentes diferem quando usado em sequência com outros reagentes; d) possibilidade de reabsorção do metal após a sua liberação da fração de interesse; e e) precipitação dos metais durante a extração (Rudd et al., 1988; Luo e Christie, 1998; Abreu et al., 2002).

Por outro lado, dependendo do procedimento adotado e do seu respectivo grau de complexidade, a fração residual pode ser superestimada. Na fração residual são extraídas as formas de metais pesados possivelmente associadas aos silicatos e outros minerais resistentes às extrações anteriores, sendo esta, portanto, extraída com digestão total da amostra. Em geral, quanto mais simplificado o procedimento, ou seja, quanto menor for o número de extrações, maior será a concentração do metal na fração residual. As análises de extração sequencial são trabalhosas e demoradas, mas permitem fazer inferências sobre a forma, o fluxo, a mobilidade e o transporte dos metais pesados no solo (Sposito et al., 1982). Segundo Chang et al. (1984), as extrações sequenciais fornecem informações sobre a mobilidade e estabilidade das frações dos metais pesados no solo, indicando, assim, sua mobilidade atual e potencial.

Assim, as técnicas de extração sequencial têm sido muito utilizadas no fracionamento de metais pesados em solos contaminados, e vários estudos vêm sendo feitos a fim de correlacionar métodos de extração e disponibilidade destes elementos (Noble e Hugues, 1991; Pombo, 1992; Quian et al., 1996; Sanchez et al., 1999; Costa, 2005). Entretanto, alguns autores não encontraram correlações satisfatórias entre as diversas frações dos metais pesados, estimadas por análise sequencial, com as quantidades absorvidas pelas culturas. Contudo, em muitos estudos, o fracionamento das formas no solo mostrou-se promissor para o entendimento da mobilidade e solubilidade de metais pesados (Gomes, 1996; Li e Shuman, 1996; Amaral Sobrinho et al., 1997; Ribeiro Filho et al., 1999; Gaivizzo, 2001; Reis, 2002; Costa, 2005).

Silveira et al. (2003) e Alleoni et al. (2004) avaliaram o efeito do pH e da força iônica na retenção e distribuição de Zn e Cd nas fases sólidas e em solução de latossolos e biossólidos. Nas amostras originais de solo, o Zn esteve presente em frações pouco móveis (residual e ligado aos óxidos de Fe), enquanto o Cd foi encontrado ligado, principalmente, às superfícies dos óxidos. Nos biossólidos, os óxidos de Mn e de Fe tiveram papel importante na retenção de metais pesados. A redução do pH da solução ocasionou acentuado aumento na quantidade de metais pesados em solução, sobretudo nas formas livres e na fração trocável nos solos.

Tabela 4. Métodos de extração sequencial de metais propostos por vários autores em diferentes matrizes

Matriz	Frações - Extratores	Referência
Solo	Trocável ($MgCl_2$, pH 7,0)	Tessier et al. (1979)
	Carbonatos ($NaOAc/HOAc$, pH 5,0)	
	Óxidos de Fe e Mn ($NH_2OH.HCl$, pH 2,0)	
	Matéria orgânica (H_2O_2/HNO_3 , pH 2,0)	
	Residual ($HF/HClO_4$)	
Solo	Solúvel/trocável ($Sr(NO_3)$)	Ahnstrom e Parker (1999)
	Carbonatos($NaOAc/HOAc$, pH 5,0)	
	Matéria orgânica ($NaOCl$ 5%, pH 8,5)	
	Óxidos ($(NH_4)_2C_2O_4$ 0,2 mol L ⁻¹ em $H_2C_2O_4$ 0,2 mol L ⁻¹ (pH 3) em ácido ascórbico 0,1 mol L ⁻¹)	
	Residual (HNO_3-HCl)	
Solo	Solúvel (água deionizada)	Kabala e Sing (2001)
	Trocável ($NaOAc$, pH 7,0)	
	Carbonatos ($NaOAc$, pH 5,0)	
	Óxidos de Fe e Mn ($NH_2OH.HCl$, pH 2,0)	
	Matéria orgânica (H_2O_2/HNO_3 , pH 2,0)	
Solo	Residual (HNO_3)	Borges e Coutinho (2004)
	Trocável ($Mg(NO_3)_2$ 1 mol L ⁻¹)	
	Matéria orgânica ($NaOCl$ (pH 8,5) 0,7 mol L ⁻¹)	
	Óxidos de Fe e Al não-cristalinos ($NH_2OH.HCl$ 0,25 mol L ⁻¹ + HCl 0,25 mol L ⁻¹)	
	Óxidos de Fe e Al cristalinos ($(NH_4)_2C_2O_4$ 0,2 mol L ⁻¹ em $H_2C_2O_4$ 0,2 mol L ⁻¹ (pH 3) em ácido ascórbico 0,1 mol L ⁻¹)	
Solo Resíduo	Residual (HF , HNO_3 e HCl)	Silveira (2002)
	Trocável($Sr(NO_3)_2$ 0,1 mol L ⁻¹)	
	Superfície dos óxidos ($NaOAc$ 1,0 mol L ⁻¹ , pH 5,0)	
	Matéria orgânica ($NaOCl$ 5%, pH 8,5)	
	Óxido de Mn ($NH_2OH.HCl$ 0,05 mol L ⁻¹ , pH 2,0)	
Solo	Óxido de Fe mal-cristalizado (oxalato de amônio 0,2 mol L ⁻¹ + ácido oxálico 0,2 mol L ⁻¹ , pH 3,0)	Gaivizzo (2001) Costa (2005)
	Óxido de Fe cristalizado (HCl 6 mol L ⁻¹)	
	Residual (EPA 3052)	
	Solúvel (água deionizada)	
	Trocável ($Mg(NO_3)_2$ 0,1 mol L ⁻¹)	
Solo	Matéria orgânica (DTPA 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , pH 5,3; $NaOH$ 0,5 mol L ⁻¹)	Costa (2005)
	Residual (HNO_3-HClO_4)	

Borges e Coutinho (2004) estudaram o efeito do pH e da aplicação de biossólido sobre a distribuição de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nas frações trocável, orgânica, de óxidos de Fe e Al não-cristalinos, de óxidos de Fe e Al cristalinos e na fração residual de um Neossolo Quartzarênico arenoso e um Latossolo Vermelho Eutroférico argiloso. Os autores observaram que a maior parte dos metais pesados encontrava-se nas frações com ligações mais estáveis (ligados a óxidos e residual), tendo as frações trocável e orgânica mostrado menor representatividade, em relação ao total. No solo arenoso, maiores proporções dos metais pesados foram encontradas nas frações consideradas mais fitodisponíveis (trocável e orgânica), quando comparado ao solo argiloso. A

elevação do pH do solo provocou a redistribuição dos metais pesados da forma trocável para a orgânica e/ou de óxidos.

2.2.2 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

2.2.2.1 Ocorrência e características

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) constituem uma família de compostos que possuem dois ou mais anéis aromáticos condensados e compreende uma grande classe de compostos orgânicos. Esses compostos são formados e liberados para o ambiente através de fontes naturais e/ou antropogênicas. Os HAPs são formados em processos de combustão incompleta e altas temperaturas e, deste modo, são essencialmente emitidos por todos os tipos de combustão. Quando a matéria orgânica é queimada, em geral é formada uma grande variedade de HAPs em diferentes níveis de concentração e a complexidade das misturas de HAPs depende das fontes emissoras (Yunker et al., 2002). Dentre suas diversas fontes, podem ser citadas as de origem natural, como, por exemplo, os incêndios florestais que ocorrem espontaneamente e as erupções vulcânicas; as de origem antropogênica, tais como combustão de material orgânico (particularmente a exaustão de motores a diesel ou a gasolina), queima de biomassa vegetal, exaustão de plantas de incineração de rejeitos, fumaça de cigarro e processos industriais, como, por exemplo, a produção de alumínio e a gaseificação do coque (Pereira Netto et al., 2000).

Estas substâncias têm ampla distribuição e são encontradas como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (World Health Organization, 1998; Pereira Netto et al., 2000). Os HAPs podem ser encontrados em plantas terrestres e aquáticas, solos, sedimentos, águas continentais e marinhas e na atmosfera (Wilcke et al., 2003; Ray et al., 2008; Zhu et al., 2005; Nizzetto et al., 2008). Os HAPs são compostos constituídos unicamente de átomos de carbono e de hidrogênio, arranjados na forma de dois ou mais anéis aromáticos. Devido à possibilidade de fusão e um número variável de anéis e das posições em que estes anéis podem se ligar entre si, existem atualmente mais de 100 HAPs reconhecidos pela União Internacional de Química Pura Aplicada (IUPAC). Alguns destes poluentes apresentam elevada persistência no ambiente e alta toxidez (Jacques, 2005).

Os HAPs foram reconhecidos como poluentes prioritários na maioria dos países, devido a sua alta toxicidade e altas cargas de emissões. Foram incluídos em várias listas de poluentes prioritários, como por exemplo, da Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR), da Agência Internacional para a Pesquisa sobre o Câncer (IARC), da Comunidade Europeia (CE) e da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), devido as suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas (CEE, 1986; ATSDR, 1996; IARC, 2002; US EPA, 2002). A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) selecionou 16 HAPs considerados de ocorrência mais frequente e/ou perigosos, a fim de monitorar amostras ambientais, a saber: naftaleno (Naf), acenaftileno (Aceftl), acenafteno (Aceft), fluoreno (Fluo), fenantreno (Fen), antraceno (Antr), fluoranteno (Flu), pireno (Pir), benzo(a)antraceno (B[a]A), criseno (Cri), benzo(b)fluoranteno (B[b]F), benzo(k)fluoranteno (B[k]F), benzo(a)pireno (B[a]P), dibenzo(a,h)antraceno (D[ah]A), benzo(g,h,i)perileno (B[ghi]P) e indeno(1,2,3-cd)pireno (I[cd]P). Os seguintes HAPs foram classificados como cancerígenos: benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-c,d)pireno (USEPA, 1977, 2002). O Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional (NIOSH), também dos EUA, prioriza 17 HAPs para investigação. O composto adicional na lista NIOSH é o benzo(e)pireno (NIOSH, 1998; Cristale et al, 2008).

A exposição humana aos HAPs se dá principalmente via contaminação ambiental. A toxicidade atribuída a alguns destes compostos é explicada pela capacidade de agirem como agentes carcinogênicos indiretos, ou seja, quando absorvidos pelo organismo humano são oxidados, tornando-se mais polares e mais solúveis em meio aquoso. Isto facilita a eliminação por excreção renal; contudo, antes de serem eliminados, epóxidos formados podem agir como carcinógenos (Larini, 1993; Xue e Warshanwsky, 2005). Além disso, estes compostos são alvos de sucessivos estudos que comprovam outras propriedades deletérias, como estrogênicas, antiestrogênicas, mutagênicas e imunodepressoras (Nielsen et al., 1996; Santodonato, 1997; Ghiselli e Jardim, 2007). De acordo com Ghiselli e Jardim (2007), os HAPs foram incluídos na categoria de substâncias classificadas como interferentes endócrinos pela USEPA. Segundo Alves et al. (2007b), os interferentes

endócrinos são substâncias químicas exógenas, naturais ou sintéticas, com o potencial de causar efeitos adversos na saúde de um organismo ou sua descendência, como resultado de distúrbios na função hormonal. Os interferentes endócrinos ainda podem ser classificados, segundo sua ação biológica, em agonista ou antagonista. Uma substância exibe um comportamento agonista quando mimetiza um determinado hormônio (são as substâncias estrogênicas ou androgênicas). Quando determinada substância bloqueia um hormônio, ligando-se ao seu receptor, diz-se que ela exibe um comportamento antagonista (estas são as substâncias anti-estrogênicas ou anti-androgênicas) (Ghiselli e Jardim, 2007)

Após a emissão, os HAPs, que são substâncias lipofílicas⁴ e podem ter grande persistência no meio ambiente, distribuem-se nos compartimentos ambientais em proporções que dependem de suas propriedades físico-químicas e das características de cada compartimento ambiental. Em resíduos sólidos, a presença de HAPs converte-se em uma preocupação ambiental, uma vez que pode ocorrer contaminação humana direta, por contato com o resíduo (no manuseio, no tratamento ou na disposição) ou indireta, causado pelo destino final inadequado dos resíduos e consequente contaminação ambiental do solo, lençóis freáticos, corpos d'água superficiais, biota e ar (Sisino et al., 2003). Na Tabela 5 são apresentados valores de concentrações de HAPs determinadas em amostras ambientais e biológicas.

Tabela 5. Concentrações de HAPs determinadas em amostras ambientais e biológicas

Tipo de amostra	Concentração
Ar	1,3 a 500 ng m ⁻³
Solo	0,8 ng kg ⁻¹ a 100 mg kg ⁻¹
Água	2,5 a 500 µ L ⁻¹
Plantas	< 150 µg kg ⁻¹
Alimentos	0,1 a 20 µg kg ⁻¹

Fonte: Angerer et al. (1997)

Algumas propriedades físico-químicas importantes para se entender o comportamento ambiental e biológico dos HAPs são apresentadas na Tabela 6.

⁴ Substâncias lipofílicas são substâncias que são solúveis em água (Wikipédia, 2009)

Tabela 6. Algumas propriedades físico-químicas dos 16 HAPs selecionados pela USEPA como poluentes prioritários

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	Estrutura (nº de anéis)	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Solubilidade (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor (mm Hg)
Naftaleno	2	128,17	31	8,89x10 ⁻⁰²
Acenaftileno	3	152,20	16,1	2,90x10 ⁻⁰²
Acenafteno	3	154,21	3,8	3,75x10 ⁻⁰³
Fluoreno	3	166,22	1,9	3,24x10 ⁻⁰³
Fenantreno	3	178,23	1,1	6,80x10 ⁻⁰⁴
Antraceno	3	178,23	0,045	2,55x10 ⁻⁰⁵
Fluoranteno	4	202,26	0,26	8,13x10 ⁻⁰⁶
Pireno	4	202,26	0,132	4,25x10 ⁻⁰⁶
Benzo(a)antraceno	4	228,29	0,011	1,54x10 ⁻⁰⁷
Criseno	4	228,29	0,0015	7,80x10 ⁻⁰⁹
Benzo(b)fluoranteno	5	252,32	0,0015	8,06x10 ⁻⁰⁸
Benzo(k)fluoranteno	5	252,32	0,0008	9,59x10 ⁻¹¹
Benzo(a)pireno	5	252,32	0,0038	4,89x10 ⁻⁰⁹
Dibenzo(a,h)antraceno	6	278,35	0,0005	2,10x10 ⁻¹¹
Benzo(g,h,i)perileno	6	276,34	0,00026	1,00x10 ⁻¹⁰
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276,34	0,062	1,40x10 ⁻¹⁰

Fonte: ATSDR (2005)

Observa-se que estas substâncias são pouco solúveis em água e, em geral, sua solubilidade diminui com o aumento do número de anéis. Os HAPs apresentam também coeficientes de partição octanol/água⁵ superiores a 1000, demonstrando grande afinidade lipofílica, que aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula. Por outro lado, a volatilidade destes compostos diminui com o aumento do peso molecular e, conseqüentemente, os HAPs de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os mais pesados. Isto pode ser explicado também pelo valor da constante de Henry⁶, que diminui com o aumento do peso molecular destas substâncias. Em virtude de suas propriedades físico-químicas e da grande distribuição ambiental, o risco de contaminação humana por estas substâncias é significativo (Air Pollution Abatement Review Group, 1995; Pereira Netto et al., 2000). Portanto, as propriedades físico-químicas dos 16 HAPs considerados prioritários pela USEPA são consideravelmente diferentes, ocorrendo um decréscimo significativo na pressão de vapor, na constante de Henry e na solubilidade em água dos compostos de menores massas (2 a 4

⁵ Coeficiente de Partição Octanol/Água (Kow): medida de laboratório da partição de um composto entre octanol e água, e é utilizado como um indicador geral da afinidade de um composto por materiais orgânicos (Atkins e Jones, 2007).

⁶ Constante da Lei de Henry (H): medida relativa da volatilidade da solução, expressa como uma razão da concentração do elemento químico no ar pela concentração na água. Quanto maior o valor numérico da constante, maior a probabilidade do composto em particionar-se para o ar (Atkins e Jones, 2007).

anéis aromáticos) em relação aos de maiores massas moleculares (5 a 6 anéis aromáticos) (Who, 2006). Como consequência destas propriedades, no ambiente, estas substâncias podem ser encontradas tanto na fase gasosa do do solo quanto sorvido a partículas sólidas orgânicas e minerais (Paraíba e Saito, 2005). A concentração de cada componente em ambas as fases é função de sua volatilidade e de sua afinidade pelas superfícies das partículas.

2.2.2.2 Disponibilidade e determinação no solo

As concentrações de muitos compostos no solo têm aumentado consideravelmente devido à ampliação da atividade industrial no último século, com o aumento do trânsito nos grandes centros urbanos e aos frequentes vazamentos em postos de combustíveis. De acordo com Bouchez et al. (1996), no solo, HAPs encontram-se geralmente sorvidos no material constituinte e ficam retidos nas camadas superiores. Os tempos de meia vida dos compostos de maior peso molecular são relativamente elevados e indicam que sua degradação é lenta.

A composição da fase sólida do solo determina a sua capacidade de sorção de HAPs. Assim, é de se esperar que solos com diferentes conteúdos de matéria orgânica e composições mineralógicas apresentem diferentes capacidades de sorção e de disponibilidade destes compostos. O termo sorção é definido como o processo em que compostos químicos tornam-se associado à fase sólida. Assim, se um composto encontra-se dissolvido na solução do solo apresenta maiores possibilidades de sofrer processos como fotooxidação, volatilização, biodegradação, transporte, interação intermolecular, etc., do que se estiver associado à fase sólida, o que de certa forma, representa uma proteção contra estes processos (Jacques, 2005).

No solo, a matéria orgânica é a principal matriz hidrofóbica, isto porque ela é constituída principalmente de átomos de C e de H. Assim, por se encontrar em meio hidrofílico, que é o solo, as moléculas de matéria orgânica tendem a exporem suas superfícies carregadas para o exterior e formar espaços hidrofóbicos em seu interior, nos quais os compostos apolares podem penetrar e dissolver-se no meio não-aquoso. Quanto à sorção nos minerais, as superfícies do tipo M-OH, presentes nos minerais sem carga, não formam pontes de H com a água e são hidrofóbicas, sendo que nelas pode ocorrer a

sorção de compostos apolares (Laird e Sawhney, 2002, Jacques, 2005). Assim, de acordo com vários autores, solos argilosos e que apresentam maiores conteúdos de matéria orgânica podem ter maior sorção desses compostos, e, conseqüentemente, menor será sua disponibilidade (Nam et al., 1998; D'Agostinho e Flues, 2006; Napola et al., 2006). Entretanto, em alguns trabalhos foi constatado que o conteúdo de C orgânico não tem apresentado relação com a sorção ou a mineralização dos HAPs no solo (Jacques, 2005).

A biodegradação dos HAPs em solo depende de condições favoráveis à sobrevivência e à atividade dos microrganismos degradadores. O conteúdo de água no solo, o pH e a presença de nutrientes são condições essenciais para o desenvolvimento dos microrganismos. De acordo com Cheng e Mulla (1999), os solos com baixo conteúdo de água disponível reduzem o crescimento e a sobrevivência dos microrganismos e, conseqüentemente, a degradação dos HAPs em solos. Atagana et al. (2003) observaram que as maiores contagens da população de degradadores e a maior degradação dos hidrocarbonetos no solo ocorreu em pH 6,5 e 7,0. Concentrações equilibradas de nutrientes, tais como N, P, Fe e S, são essenciais para o metabolismo e desenvolvimentos dos microrganismos.

É consenso na literatura que a biodegradação tem maior eficiência na eliminação de hidrocarbonetos com um, dois ou três anéis aromáticos (HAPs de baixa massa molecular); porém, tem sido considerada pouco efetiva para compostos de quatro ou mais anéis aromáticos (HAPs de alta massa molecular) (Jacques, 2005).

Assim, devido à sorção dos HAPs às partículas, o sedimento e o solo tornam-se importantes amostras, pois frequentemente estas matrizes são as primeiras a apresentar algum sinal deste tipo de contaminação antropogênica e seus efeitos (MacDonald et al., 2000). Neste contexto, o monitoramento das concentrações desses compostos nos solos torna-se uma prática indispensável. Portanto, é necessário o desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis e a fiscalização por parte de órgãos ambientais responsáveis. De acordo com Jacques (2005), a legislação sobre HAPs em solos está mais desenvolvida nos Estados Unidos e na União Européia, havendo entre eles grandes diferenças de limites. As concentrações máximas permitidas dizem respeito principalmente ao benzo(a)pireno, que é o HPA cujo

metabolismo em mamíferos é mais conhecido e mais estudado. No Brasil, a única legislação que trata da contaminação por HAPs do solo é a da CETESB (SP). Nela, o naftaleno é o único HPA citado, sendo o valor de referência de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e o de intervenção é de 15 mg kg^{-1} em solos agrícolas, de 60 mg kg^{-1} em solos residenciais e de 90 mg kg^{-1} em solos industriais.

No Brasil, estudos sobre a presença desses contaminantes no lodo de esgoto e composto de lixo e em áreas de disposição são escassos na literatura. Contudo, o monitoramento desses contaminantes nessas matrizes é de grande relevância para o amplo conhecimento da disponibilidade desses compostos no ambiente. Para isso, faz-se necessário o desenvolvimento e a implementação de metodologias analíticas para a sua determinação.

A determinação analítica de poluentes orgânicos, como os HAPs, em solos e sedimentos, geralmente envolve o emprego de métodos complexos e extensos de preparação de amostras, principalmente devido à dificuldade em conseguir a separação seletiva e quantitativa dos analitos na amostra sólida. As etapas críticas na análise de contaminantes orgânicos são extração, purificação e concentração dos analitos da amostra sólida. Nos últimos anos, vários métodos analíticos têm sido descritos na literatura para a determinação de HPA em amostras ambientais sólidas, principalmente em solos agrícolas e sedimentos (Pino et al., 2000; Moreda, 1998; Luthy et al., 1997; Pena et al., 2007). A maioria destes métodos é baseada na determinação por cromatografia líquida, com detector ultravioleta (UV-visível) e fluorescência (FL) (Kayali-Sayadi et al., 2000), e por cromatografia gasosa - espectrometria de massa (GC-MS) (Ma et al., 2005; Buco et al., 2004).

Tradicionalmente, os procedimentos de preparação de amostras para a determinação de HAPs em solos são morosos e exigem, em geral, grandes volumes de solventes potencialmente tóxicos (Sánchez-Brunete et al., 2006). A extração Soxhlet é considerada como o método padrão para a lixiviação de HAPs em sólidos, embora a extração exija muito tempo e grandes volumes de solventes orgânicos (Szolar et al., 2002). Como alternativas, diversas técnicas, tais como extração solvente líquida pressurizada ou acelerada (PLE ou ASE) (Wang et al., 2007), extração ultra-sônica (Lombas-Garcia et al., 1998), sonicação (Kayali-Sayadi et al., 2000; Touraud et al., 1998), extração fluido supercrítico (SFE) (Lombas-Garcia et al., 1998), e

extração assistida por microondas (Pena et al., 2007; Wang et al. 2007) têm sido utilizadas na análise de HPAs em amostras de solo. No entanto, alguns destes procedimentos exigem altos volumes de solventes e instrumentação cara. Na concentração do extrato orgânico, por meio da evaporação do solvente, são frequentemente usados o evaporador rotativo ou fluxo de nitrogênio, nos quais a perda dos HAPs mais leves é um problema apresentado por estes métodos (Schwab et al., 1999). Com relação aos solventes, segundo Jonker e Koelmans (2002), o mais utilizado nas extrações de sólidos é o diclorometano. A utilização de mistura de solventes com proporções fixas também é muito frequente. De acordo com Cavalcante et al. (2008), a escolha entre dois sistemas de solventes deve-se dar em função do risco apresentado à saúde. Conforme a NIOSH, o diclorometano, por exemplo, apresenta-se como potencial composto carcinogênico ocupacional (causador de tumores no pulmão, fígado e glândulas salivares), comprovado em animais. Além do mais, o Protocolo de Quioto sugere a substituição dos compostos organo-clorados por outros menos tóxicos (NIOSH, 1998; Cavalcante et al, 2008).

3. DESCRIÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL

O presente estudo teve como base um experimento de longa duração, instalado em 2002 (Kray, 2005), em área experimental pertencente ao Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no Município de Porto Alegre, RS, cuja condução prévia é descrita a seguir.

3.1 Solos

Foram utilizados dois solos, classificados conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999), com base nas descrições em BRASIL (1973) e Streck et al. (2008), como Latossolo Vermelho Distroférrico nitossólico (LVd) e Argissolo Vermelho Distrófico arênico (PVd), coletados à margem da rodovia BR 386, nos km 365, Município de Teutônia, e 395, município de Montenegro, Rio Grande do Sul, respectivamente, sob vegetação de campo nativo. A caracterização física e química dos solos em sua condição original, na camada superficial (0-20 cm), é apresentada na Tabela 7.

3.2 Resíduos orgânicos

Os resíduos orgânicos utilizados, composto de lixo urbano (CL) e lodo de esgoto (LE), foram obtidos, respectivamente, na Usina de Compostagem de Lixo, do Departamento Municipal de Limpeza Urbana (DMLU), e na Estação Piloto de Tratamento Anaeróbio de Esgoto da Vila

Esmeralda, do Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE), ambos da Prefeitura de Porto Alegre, RS. Foram utilizadas duas remessas (1ª e 2ª aplicações, em 2002, e 3ª e 4ª aplicações, em 2003). Os valores médios das características físico-químicas dos resíduos para as duas remessas são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 7. Caracterização da camada superficial (0-20 cm) dos solos LVd e PVd

Atributo ⁽¹⁾	Valores	
	LVd	PVd
C orgânico, g kg ⁻¹	14,0	5,5
N total, g kg ⁻¹	1,45	0,44
pH em água (1:1)	5,1	4,5
Índice SMP	5,8	6,0
P disponível, mg dm ⁻³	2,7	1,6
K disponível, mg dm ⁻³	69	24
Matéria orgânica, g dm ⁻³	24	13
Al trocável, cmol _c dm ⁻³	0,4	0,6
Ca trocável, cmol _c dm ⁻³	3,7	0,5
Mg trocável, cmol _c dm ⁻³	1,6	0,2
Al+H, cmol _c dm ⁻³	4,3	3,6
CTC, cmol _c dm ⁻³	9,9	4,4
Saturação por bases, %	55	17
Saturação por Al, %	3,0	13,7
S-SO ₄ ²⁻ , mg dm ⁻³	14	8
Zn extraível, mg dm ⁻³	5,8	0,9
Cu extraível, mg dm ⁻³	8,7	1,0
B extraível, mg dm ⁻³	0,6	0,6
Mn trocável, mg dm ⁻³	97	22
Argila, g kg ⁻¹	540	140
Silte, g kg ⁻¹	190	30
Areia, g kg ⁻¹	270	830
Densidade, kg dm ⁻³	1,17	1,32
Capacidade de campo (%) ⁽²⁾	22,84	15,23

Fonte: Kray (2005). ⁽¹⁾ Conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995); ⁽²⁾ Método da proveta, umidade gravimétrica.

Tabela 8. Características físico-químicas dos resíduos

Característica ⁽¹⁾	Resíduo	
	Composto de lixo (CL)	Lodo de esgoto (LE)
Teor de sólidos, g kg ⁻¹	710	145
pH em água	9,1	7,2
Carbono orgânico, g kg ⁻¹	83	210
Nitrogênio total, g kg ⁻¹	8,4	20,0
Relação C/N	9,9	10,0
NH ₄ ⁺ , mg kg ⁻¹	17,0	328
NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ , mg kg ⁻¹	18,0	4
P total, g kg ⁻¹	3,1	4,4
K total, g kg ⁻¹	8,8	4,4
Ca total, g kg ⁻¹	14	8,2
Mg total, g kg ⁻¹	5,0	5,5
S total, g kg ⁻¹	1,3	13
Cu total, mg kg ⁻¹	53	1195
Zn total, mg kg ⁻¹	152	766
Mn total, mg kg ⁻¹	373	224
Na total, g kg ⁻¹	1,2	0,8
Cr total, mg kg ⁻¹	40	52,0
Cd total, mg kg ⁻¹	<2	<2
Ni total, mg kg ⁻¹	22	20,0
Pb total, mg kg ⁻¹	28	87,0
Hg total, mg kg ⁻¹	0,1	1,0
Valor de neutralização, g kg ⁻¹	6,0	3,3

Fonte: Kray (2005). ⁽¹⁾ Determinações feitas no material seco a 75° C, à exceção do pH. Conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995); metais totais conforme metodologia da USEPA (1986), Método 3050.

3.3 Unidades experimentais

Como unidades experimentais foram utilizados tubos de PVC com 30 cm de diâmetro e 65 cm de altura. Cada tubo foi fechado na base com disco de madeira, impermeabilizada com resina epoxi. Acima deste fundo, foi colocada uma camada de brita com 5 cm de espessura e feito um orifício a 0,5 cm do fundo, inserindo-se no mesmo um tubo de silicone para possibilitar a drenagem livre da água percolada.

O solo foi acondicionado nos recipientes em duas camadas (0-20 e 20-55 cm), dispostas conforme sua ocorrência no campo, sendo separadas entre si e da camada de brita por uma tela de polietileno com dois milímetros de abertura de malha.

3.4 Tratamentos e delineamento experimental

O experimento foi conduzido a céu aberto, utilizando-se um delineamento em blocos casualizados, com três repetições. Em cada solo,

cada material orgânico foi aplicado em três doses, em comparação com um tratamento sem adição de resíduos (testemunha) e um tratamento com adubação mineral e correção da acidez.

Os tratamentos estabelecidos são apresentados na Tabela 9. As doses I (DI), II (DII) e III (DIII) de ambos os resíduos foram estabelecidas com base no seu teor de nitrogênio total, visando uma disponibilização equivalente a 160 kg N ha^{-1} . Por este critério, foi estimado que 75% (DI), 50% (DII) e 25% (DIII) do nitrogênio total adicionado por cada resíduo seria disponibilizado no primeiro cultivo subsequente à aplicação, sendo então calculada a dose de resíduo a ser adicionada em cada tratamento. Para correção da acidez, foram aplicadas quantidades de corretivo adequadas para atingir o valor de pH 6,0, com base no índice SMP, conforme a recomendação da SBCS/CQFS (2004). Foi utilizada a mistura de $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ em pó, na proporção molar 3:1, com mistura manual uniforme na camada superior. Nos tratamentos com adição de resíduos, o valor de neutralização dos mesmos foi subtraído da dose de corretivo adicionada. As doses de fósforo e potássio na 1ª aplicação foram determinadas conforme a recomendação da SBCS/CQFS (2004). As quantidades de P e K presente nos resíduos foram subtraídas das doses a serem adicionadas pelos resíduos, sendo o índice de eficiência estimado em 50% para o fósforo e de 100% para o potássio SBCS/CQFS (2004). Nas outras etapas, não foi considerado o valor de P suprido pelos resíduos. Os tratamentos e respectivas quantidades de resíduos, fertilizantes e corretivo de acidez adicionadas são apresentados no Apêndice 1, utilizando-se como base de cálculo a massa de $2 \times 10^6 \text{ kg}$ de solo seco por hectare (0-20 cm).

Nos tratamentos 5 e 8, foram também adicionados os metais Cu, Zn, Ni e Pb na forma dos seguintes sais, respectivamente: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. As quantidades dos metais pesados adicionados na forma de sais, somadas à adição dos mesmos pelos resíduos orgânicos, foram calculadas para atingir as quantidades limites, equivalentes em kg ha^{-1} , para aplicação no solo, sugeridas por Rodrigues et al. (1993), para áreas experimentais, sendo: Pb= 1.000; Zn= 560; Cu= 280 e Ni= 70. As quantidades totais dos metais foram fracionadas em quatro aplicações e adicionadas aos resíduos antes das aplicações dos tratamentos. As quantidades totais dos

metais pesados adicionados via resíduos e sais solúveis são apresentadas no Apêndice 2.

Tabela 9. Descrição dos tratamentos aplicados aos solos

Tratamento	Descrição
TES	Testemunha
ADM	Adubação mineral + calagem
CL1	CL com base no teor de N total com eficiência de 75% para o primeiro cultivo + calagem (DI)
CL2	CL com base no teor de N total com eficiência de 50% para o primeiro cultivo + calagem (DII)
CL3	CL com base no teor de N Total com eficiência de 25% para o primeiro cultivo + adição de Cu, Ni, Pb e Zn (DIII)
LE1	Lodo de esgoto com base no teor de N total com eficiência de 75% para o primeiro cultivo + calagem (DI)
LE2	LE com base no teor de N Total com eficiência de 50% para o primeiro cultivo + calagem (DII)
LE3	LE com base no teor de N Total com eficiência de 25% para o primeiro cultivo + adição de Cu, Ni, Pb e Zn (DIII)

Em todas aplicações, os resíduos orgânicos, o corretivo e o adubo mineral foram misturados à camada superior do solo. Foram feitas quatro aplicações dos resíduos e quatro cultivos, sendo dois de verão (milho) e dois de inverno (aveia).

A condução do experimento acima relatada foi realizada para a primeira etapa dos estudos desenvolvidos (2002-2003), e maiores detalhes podem ser obtidos em Kray (2005). Após o término das aplicações e cultivos (2003), os solos permaneceram cobertos, sem adições de resíduos, cultivos e irrigação. Em dezembro/2005, deu-se início à segunda etapa do experimento. Nesta etapa, foram realizadas várias coletas de amostras de solo e cultivos no experimento previamente estabelecido, o que será detalhado a seguir, dentro de cada estudo específico.

4. ESTUDO I: EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE Cu, Zn, Ni e Pb DE DOIS SOLOS TRATADOS COM RESÍDUOS URBANOS

4.1 Introdução

A presença de metais pesados é generalizada nos solos, mas, em condições naturais, as concentrações desses elementos não apresentam riscos ao ambiente. Entretanto, em razão de processos antropogênicos, tem sido verificado por diversos autores o acúmulo desses elementos em solos. As atividades humanas adicionam ao ambiente materiais que contêm esses elementos, os quais podem atingir concentrações muito altas e comprometer a qualidade dos ecossistemas. As principais fontes antropogênicas de metais no solo são a mineração, a aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, lodos de esgoto urbano e/ou industrial e a queima de combustíveis fósseis.

Nos últimos anos, verifica-se em todo mundo uma produção elevada de lodo de esgoto e outros resíduos, como por exemplo, o composto de lixo urbano. Como alternativa de disposição final desses resíduos, tem sido considerada a possibilidade de utilização na agricultura. Em vários países do mundo, inclusive no Brasil, a utilização dos resíduos orgânicos urbanos na agricultura tem-se tornado uma prática promissora, em virtude de sua potencialidade em aumentar a fertilidade do solo, promovendo melhorias nas suas propriedades físicas, químicas e biológicas.

Contudo, apesar de apresentar características importantes, a aplicação generalizada de resíduos pode acarretar riscos ao ambiente, devido à presença dos metais pesados. Tal ocorrência constitui uma das principais limitações ao descarte de resíduos em solos. De um modo geral, as concentrações nos resíduos são maiores que as naturalmente encontradas em solos. Assim, a disposição indiscriminada de resíduos no solo está associada principalmente à absorção de contaminantes pelas plantas, ao seu acúmulo no próprio solo e ao transporte de poluentes pela água de percolação ou de escoamento, que pode resultar em contaminação do subsolo e de águas subterrâneas (Mattiazzo e Andrade, 2000) e superficiais, favorecendo, consequentemente, sua entrada na cadeia alimentar (Logan e Chaney, 1984).

Em alguns países, órgãos governamentais, tais como Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e a dos países da Comunidade Européia, têm estabelecido normas que regulam os limites máximos de teores de metais pesados nos resíduos para que estes possam ser aplicados no solo. No Brasil, algumas normas e procedimentos para o uso do lodo de esgoto em áreas agrícolas têm sido estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), do Ministério do Meio Ambiente (MMA), bem como por outros órgãos, como a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), vinculada à Secretária do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, e a Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), no Estado do Paraná. Como mencionado anteriormente, essas normas estabelecem os teores máximos permissíveis de metais pesados nos resíduos, porém sem levar em consideração as características químicas e físicas do solo que irão receber esses materiais.

A dinâmica dos metais pode ser influenciada por atributos do solo, tais como: teores de argila e de matéria orgânica, conteúdo de óxidos e valor de pH. Sabe-se que a solubilidade e a biodisponibilidade desses elementos no sistema solo-solução-planta dependem, em grande parte, das interações com a fase sólida do solo. Estas interações são bastante complexas, envolvendo reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução e complexação.

Estudos recentes têm mostrado acúmulo de metais pesados na camada superficial do solo no decorrer de aplicações sucessivas de resíduos (Shober et al., 2003). Contudo, esses elementos podem estar distribuídos em

diferentes compartimentos nos solos, conferindo-lhes diferentes graus de disponibilidade no ambiente, o que é grandemente influenciado pelas características do meio.

Neste contexto, a determinação das concentrações total e disponível e a estimativa da distribuição desses elementos em diversas frações dos solos, obtidas por métodos de extração sequencial de metais pesados, têm possibilitado a avaliação de sua disponibilidade e potencial toxicidade. Tal técnica também tem sido aplicada a diferentes resíduos orgânicos. A determinação da distribuição dos metais pesados nas diferentes frações dos resíduos permite estimar formas mais imediatamente disponíveis no sistema resíduo-solo-solução-planta. Entretanto, essa dinâmica passa a ser grandemente influenciada pelas características do solo, após a aplicação dos resíduos.

Diferentes métodos de extração sequencial têm sido propostos, não havendo uma padronização dos esquemas de extração. A falta de uniformidade dos extratores utilizados ou das condições experimentais torna muito difícil a comparação dos resultados (Arunachalam et al., 1996). No entanto, o uso da extração sequencial permite inferências sobre a forma, o fluxo, a mobilidade e o transporte dos metais em solos poluídos ou agrícolas (Sposito et al., 1982; Miller et al., 1986).

Desta forma, a aplicação sucessiva desses resíduos em áreas agrícolas tem despertado preocupações quanto aos efeitos que os metais pesados possam exercer sobre os ecossistemas a curto e a longo prazos. Assim, tão importante quanto estudar os efeitos desses resíduos sobre as propriedades físicas e químicas dos solos, é monitorar as concentrações e a distribuição dos metais pesados nas diferentes frações dos solos, o que possibilita estimar a sua disponibilidade e mobilidade, atuais e potenciais.

4.2 Hipótese

A composição química e as aplicações sucessivas de resíduos urbanos aos solos agrícolas podem levar ao acúmulo de metais pesados no solo, bem como influenciar a solubilidade, mobilidade e disponibilidade destes elementos no solo, devido à decomposição da matéria orgânica e à passagem dos metais para formas mais prontamente disponíveis.

4.3 Objetivos

Os objetivos específicos deste estudo foram:

- i) quantificar os teores totais e disponíveis dos metais pesados Cu, Zn, Ni e Pb na camada superficial dos solos;
- ii) avaliar, mediante extrações químicas sequenciais, a distribuição dos metais nas frações: solúvel, trocável, matéria orgânica, óxidos de ferro mal-cristalizados, óxidos de ferro cristalinos e residual, nos solos e resíduos;
- iii) estimar a mobilidade dos metais pesados na camada superficial dos solos.

4.4 Material e Métodos

Para o presente estudo, foram coletadas amostras dos solos nas unidades experimentais, na camada de 0-20 cm, em dezembro de 2005. A amostragem foi realizada dois anos após o encerramento das aplicações sucessivas dos resíduos, como descrito anteriormente. As amostras foram secas ao ar, peneiradas em peneiras com orifício de 2 mm e moídas em gral de ágata, sendo posteriormente submetidas às análises. Paralelamente à extração sequencial de metais, Pb, Zn, Cu e Ni nos solos das unidades experimentais, foi realizada a mesma extração destes elementos nos resíduos estudados, sendo avaliados os mesmos elementos. Para isso, em janeiro de 2006, foram coletadas amostras de lodo de esgoto e de composto de lixo, respectivamente na Estação Piloto de Tratamento Anaeróbico de Esgoto da Vila Esmeralda, do Departamento Municipal de Águas e Esgoto (DMAE) e na Usina de Compostagem do Departamento Municipal de Limpeza Urbana (DMLU), ambos da Prefeitura de Porto Alegre, RS. Os resíduos coletados foram secos a 75^oC em estufa com circulação de ar e posteriormente moídos em gral de ágata. Para a análise mineralógica dos solos utilizados no estudo, foram coletadas novas amostras, sob vegetação de campo nativo, na camada superficial (0-20 cm). Após a coleta, as amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm abertura, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA).

4.4.1 Determinações analíticas

4.4.1.1 Determinações químicas e mineralógicas

Foram determinados nos solos os seguintes parâmetros químicos: pH em água (1:1); P e K disponíveis, utilizando extrator Mehlich-1, e Ca, Mg e Al trocáveis, todos conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995). Para os metais pesados Cu, Zn, Ni, e Pb, foram determinados os teores totais, conforme metodologia da USEPA (1986), método 3050, e os teores extraídos por solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, de acordo com a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995), estes considerados como teores disponíveis destes elementos. Nos resíduos, foram determinados os seguintes parâmetros físico-químicos: teor de sólidos; valor de pH; relação C/N; teores de NH₄⁺ e NO₃⁻; teores totais de N, P, K, Ca, Fe, Mg, Mn, S e Na, conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995), e os teores totais de Pb, Zn, Cu e Ni, de acordo com metodologia da USEPA (1986), método 3050. A quantificação dos metais nos extratos do solo e resíduos foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica com atomização em chama de ar-acetileno (Perkin Elmer, modelo 2380). Nos solos e resíduos, o teor de C orgânico foi determinado pelo Analisador de C Orgânico Total (Schimadzu, modelo TCO – V csh).

Nas amostras de TFSA, foi determinado o ferro relativo aos óxidos de ferro pedogênicos (Fed), após extração em solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio a 80^oC, em duas extrações sucessivas (Mehra e Jackson, 1960; Inda Junior e Kämpf, 2003). O ferro dos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Feo) foi extraído em solução de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ a pH 3,0, no escuro (Schwertmann, 1964). As concentrações de ferro solubilizado foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica com atomização em chama de ar-acetileno (Perkin Elmer, modelo 2380). Para a determinação mineralógica, amostras da fração argila foram montadas em lâminas de vidro (montagem orientada), utilizando-se o método da pipeta (Embrapa, 1997) e um difratômetro PW 3710 - Philips para obtenção dos difratogramas.

4.4.1.2 Extração sequencial de metais

A determinação de Zn, Cu, Pb e Ni nas frações do solo foi feita com base na metodologia descrita por Silveira (2002), com algumas modificações. Foram determinados os metais associados às seguintes frações: solúveis (FS), trocáveis (FT), ligados à matéria orgânica (FMO), ligados aos óxidos de ferro mal-cristalizados (FOFeMC), ligados a óxidos de ferro cristalizados (FOFeC) e residuais (FR). Foram analisadas amostras dos solos coletados nas unidades experimentais e dos resíduos orgânicos, conforme procedimento apresentado na Figura 1.

Após cada extração, as amostras foram centrifugadas por 30 minutos a aproximadamente 2.500 rpm e, posteriormente, filtradas em sistema de vácuo, utilizando membranas de filtração com orifícios de 0,22 µm. A quantificação dos metais Cu, Zn, Ni e Pb nos extratos das frações extraídas foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica (Perkin Elmer, modelo 2380). Foram elaboradas curvas-padrão para cada fração, a fim de minimizar o efeito matriz no momento da determinação dos metais.

Para cada metal, o grau de recuperação foi calculado por meio da equação 1, sendo adotado como critério de controle os resultados obtidos na extração sequencial e estipulando-se o limite máximo de erro tolerável igual a ±15%.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\sum[\text{Metal-frações}]}{[\text{Metal-digestão total}]} * 100 \quad (1)$$

4.4.2 Mobilidade de metais no solo

Com o objetivo de facilitar a comparação entre as frações dos metais em solos com atributos químicos e físicos diferentes, foi aplicado aos dados da extração sequencial o índice do fator mobilidade utilizado por Kabala e Singh (2001), obtido a partir da equação 2. Uma vez que as frações FMO, FOFeMC, FOFeC e FR dos metais são menos móveis no solo, sendo mais fortemente vinculadas aos constituintes do solo do que as frações FS e FT, o referido índice descreve o potencial de mobilidade dos metais no solo.

$$\text{FM (\%)} = \frac{(\text{FS}+\text{FT})}{(\text{FMO}+\text{FOFeMC}+\text{FOFeC}+\text{FR})} * 100 \quad (2)$$

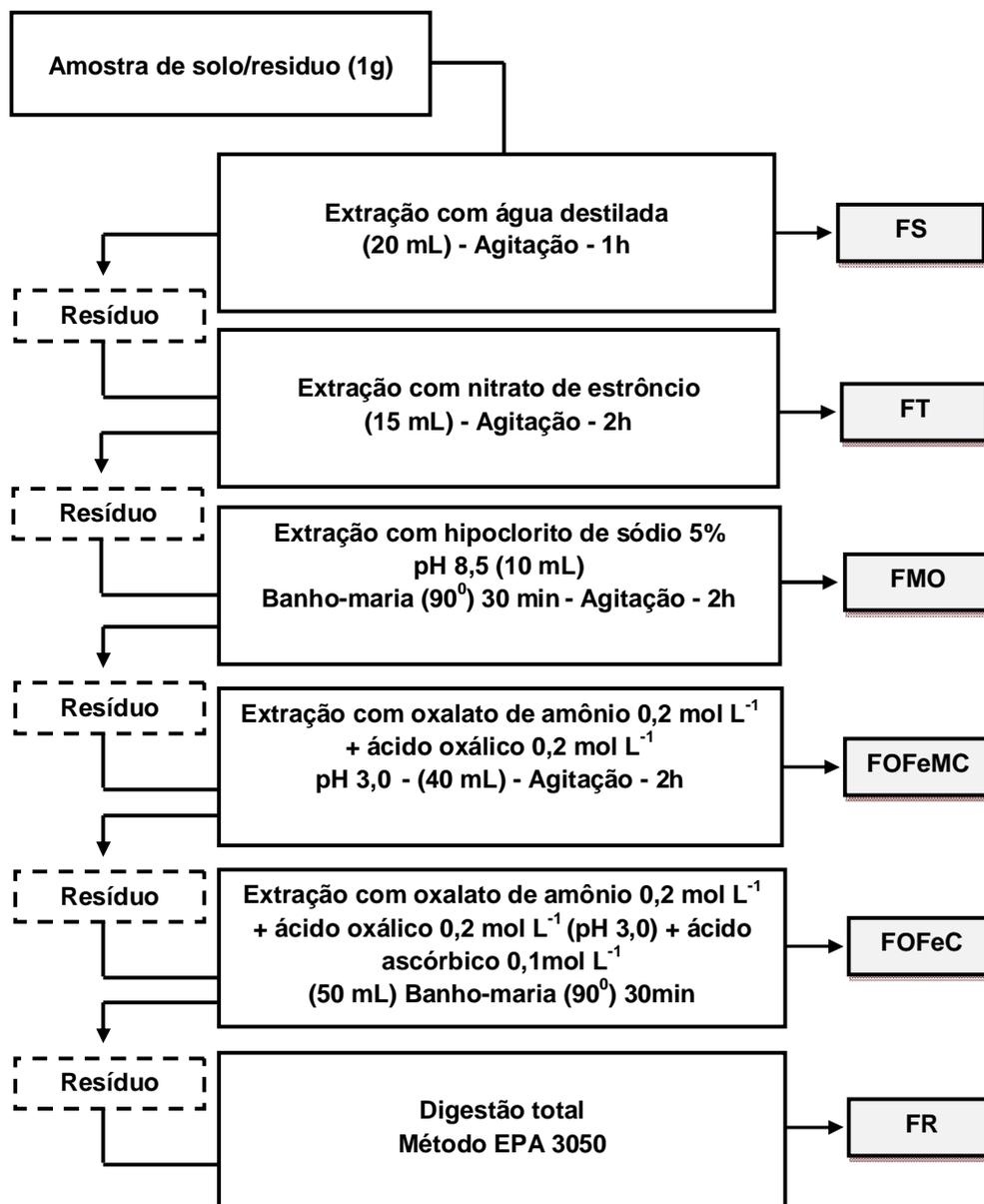


Figura 1. Esquema do método de extração sequencial utilizado para determinação de Pb, Zn, Cu e Ni, nas diferentes frações de dois solos tratados com resíduos urbanos e nos resíduos.

4.4.3 Análise estatística

A análise estatística dos dados referentes aos teores totais e disponíveis de metais no solo foi realizada com uso do programa Sanest (Zonta e Machado, 1984). Constou da análise de variância (teste F) e foi complementada pelo teste de comparações múltiplas de Tukey, ao nível de 5% de significância, para verificar diferenças entre as médias dos teores de metais nos diferentes tratamentos.

4.5 Resultados e Discussão

4.5.1 Metais nos resíduos

4.5.1.1 Teores totais

Os resultados obtidos para os teores totais dos metais pesados Pb, Zn, Cu e Ni determinados no lodo de esgoto (LE) e composto de lixo (CL), bem como os teores permissíveis desses elementos nesses resíduos quando destinados ao uso agrícola, são apresentados na Tabela 10. Na Tabela 11, são apresentadas algumas características físico-químicas dos resíduos estudados. Comparando os resultados obtidos para Pb, Zn, Cu e Ni com os teores permissíveis, observa-se que as concentrações encontradas não ultrapassaram os valores máximos permitidos para os metais citados. Além disso, os resultados encontrados para os metais Pb, Zn, Cu e Ni para o LE e o CL da cidade de Porto Alegre se enquadram na faixa de valores que têm sido geralmente encontrados para outras cidades brasileiras (Grossi, 1993; Cravo, 1995; Tsutiya, 2002; Basso, 2004; Galdo et. al., 2004).

A composição química desses resíduos é bastante variável. Segundo Bettioli e Camargo (2005), a composição química do LE utilizado para produção de biossólido varia em função do local de origem (residências, indústrias) da época do ano e do sistema de tratamento adotado. Já a composição química do CL varia amplamente de acordo com as regiões onde são produzidos os resíduos, refletindo os níveis socioeconômicos das comunidades geradoras do lixo, o tipo de coleta (seletiva ou generalizada), a eficiência do processo de separação adotado pelas usinas de tratamento e compostagem e o grau de maturação do composto (He et. al., 1992).

Tabela 10. Teores totais (MT) determinados nos resíduos LE e CL e teores permissíveis de metais pesados (TPMP) para uso agrícola

Metal	MT		TPMP	
	LE	CL	LE ⁽¹⁾	CL ⁽²⁾
	-----mg kg ⁻¹ -----			
Cu	275	111	1500	500
Zn	573	216	2800	1500
Ni	18	22	420	100
Pb	49	45	300	500

Fonte: ⁽¹⁾Resolução 375/CONAMA (2006); ⁽²⁾Silva et. al. (2002).

Tabela 11. Características físico-químicas dos resíduos

Característica ⁽¹⁾	LE	CL
pH, em água	7,0	8,0
C org, g kg ⁻¹	190	80
N total, g kg ⁻¹	17	6,5
Relação C/N	11,2	12,3
NH ₄ ⁺ , mg kg ⁻¹	3417	6
NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ , mg kg ⁻¹	222	139
P total, g kg ⁻¹	4	3,6
K total, g kg ⁻¹	3,2	7,7
Ca total, g kg ⁻¹	10	19
Mg total, g kg ⁻¹	7	3
Na total, g kg ⁻¹	0,3	0,5
S total, g kg ⁻¹	13	1,0
Mn total, mg kg ⁻¹	58	108
Fe total, mg kg ⁻¹	5277	3929

⁽¹⁾Determinações feitas no material seco a 75° C, à exceção do pH.

4.5.1.2 Recuperação de Pb, Zn, Cu e Ni nas amostras submetidas à extração sequencial

A verificação da eficiência do processo de extração sequencial foi realizada comparando-se a soma das seis frações (FS, FT, FMO, FOFeMC, FOFeC e FR) com a concentração total dos metais, Pb, Zn, Cu e Ni. Os cálculos foram realizados conforme apresentado na Eq. 1 (Item 4.4.1.2), estipulando-se o limite máximo de erro tolerável igual a $\pm 15\%$, o qual foi utilizado como critério de controle dos resultados na extração sequencial. Desta forma, constam na Tabela 12 os valores do grau de recuperação (%) da extração sequencial para os metais Pb, Zn, Cu e Ni extraídos no LE e CL. Os resultados mostram que a recuperação para os metais no LE variou no intervalo de 101 – 105%, com média de 103%. Para o CL, o grau de recuperação variou no intervalo de 104 – 109%, com média de 106%. Com esses resultados, pode ser visto claramente que as somas das seis frações apresentam-se em concordância com o total de metais pesados para ambos os

resíduos. Os resultados encontram-se dentro do limite máximo de erro tolerável estipulado ($\pm 15\%$). Esses resultados foram considerados satisfatórios para apresentação e discussão das frações dos metais obtidas nas amostras de resíduos submetidas à extração sequencial.

Tabela 12. Recuperação dos metais Pb, Zn, Cu e Ni após a extração sequencial para os resíduos lodo de esgoto e composto de lixo

Metal	LE	CL
	----- % -----	
Pb	104	109
Zn	101	106
Cu	101	107
Ni	105	104

4.5.1.3 Distribuição dos metais nas frações dos resíduos

A distribuição dos metais pesados nas diferentes frações nos resíduos é apresentada na Figura 2, para o LE (a) e o CL (b). Devido à variação nas concentrações dos metais Pb, Zn, Cu e Ni nos resíduos estudados, as comparações entre os elementos nas diferentes frações para LE e CL serão realizadas em termos relativos, com base no percentual de distribuição em cada fração. No Apêndice 3, são apresentadas as concentrações obtidas para as frações estudadas, para o LE e CL.

i) Fração solúvel (FS)

De acordo com os resultados obtidos para essa fração, merecem destaque os percentuais extraídos para Zn, com valores em torno de 10 e 4%, respectivamente, para o LE e o CL. Os demais metais não foram detectados nesta fração, para ambos os resíduos. De forma geral, os resultados apresentados na literatura revelam baixos percentuais de metais pesados associados a essa fração (Zorpas et. al., 2000; Soumaré et. al., 2003; Amir et. al., 2005), para resíduos compostados e não compostados.

Os metais pesados podem ser adsorvidos nas frações mineral e/ou orgânica dos resíduos. Sua distribuição depende do tipo de tratamento aplicado aos resíduos e, sobretudo, das características de cada metal. Baseada nas suas propriedades químicas, em se tratando de cátions de mesma valência, a afinidade na adsorção é determinada, principalmente, pelo raio iônico hidratado

(Ji e Li, 1997). Hellferich (1962) sugere a seguinte ordem de seletividade (série liotrópica) para os cátions estudados: $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Conforme a sequência apresentada, pode-se afirmar que o Zn seria o metal mais prontamente disponível. Tal característica justifica a maior disponibilidade de Zn na fração solúvel. Outras sequências de afinidades baseadas em algumas propriedades metálicas, tais como a constante de hidrólise ($Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$, baseada no logaritmo negativo da primeira constante) e a eletronegatividade ($Cu^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$) (Basta e Tabatabai, 1992; McBride, 1989) têm auxiliado no entendimento da disponibilidade e mobilidade dos metais pesados.

Por outro lado, a adsorção é fortemente pH-dependente, aumentando com o aumento do pH (Gerritse et al., 1982). Em condições de acidez, predomina a formação de complexos de esfera externa, enquanto que sob condições neutra e alcalina predominam a formação de precipitados e complexos de esfera interna (Elliot et al., 1986). Para os resíduos estudados, foram obtidos valores de pH em torno de 7,0 e 8,0, para o LE e CL, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 11. Esses resultados favorecem as reações de precipitação, adsorção e complexação desses elementos pela fração sólida dos resíduos, reduzindo, portanto, a presença de formas mais imediatamente disponíveis.

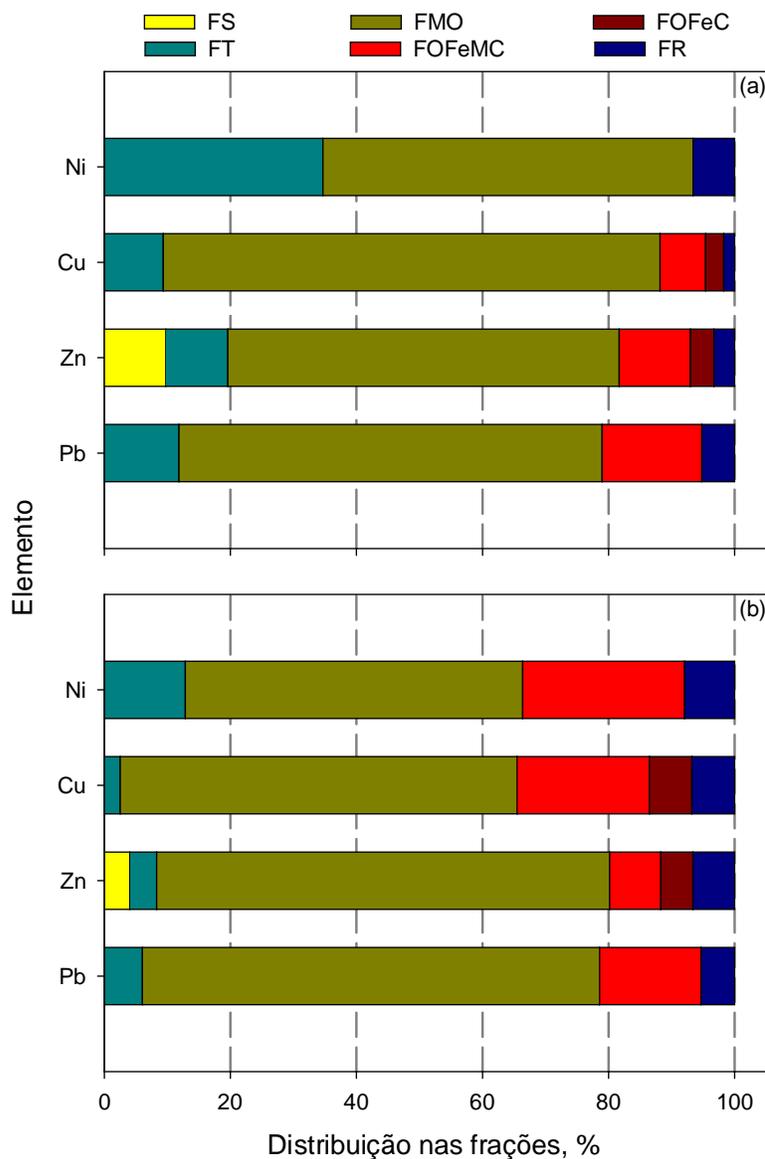


Figura 2. Distribuição relativa de Pb, Zn, Cu e Ni nas frações solúvel (FS), trocável (FT), ligados à matéria orgânica (FMO), ligados a óxidos ferro mal-cristalizados (FOFeMC), ligados a ferro cristalizado (FOFeC) e na fração residual (FR), para o LE (a) e CL (b).

ii) Fração trocável (FT)

Para esta fração, destacaram-se os percentuais extraídos de Ni, principalmente para o LE, onde cerca de 35% do Ni foi encontrado nesta fração, enquanto para o CL apenas 13% estava associado a esta fração. Os demais elementos foram encontrados em proporções menores.

Em geral, baixas quantidades de metais têm sido extraídas na fração trocável, com algumas exceções encontradas para o Ni e o Zn. Alonso et. al. (2006) e Solís et. al. (2002) encontraram percentuais em torno de 11 e 12%, para o Ni e Zn, respectivamente, em lodos oriundos de tratamento anaeróbio. Para os demais metais, tais como o Cu e Pb, tem-se encontrado na literatura menores percentuais (Chen et al., 2008), concordando com os resultados encontrados neste trabalho.

Conforme as sequências de afinidade apresentadas anteriormente, de acordo com algumas propriedades metálicas, pode se afirmar, a depender de cada situação, que o Zn e o Ni apresentam maior mobilidade quando comparados ao Cu e Pb. De acordo com McBride (1994) e Sparks (1995), com base no potencial iônico (razão entre a unidade de valência e o raio iônico), o Cd, o Ni e o Zn podem ser classificados, em termos gerais, como elementos com alguma mobilidade, pois tendem a ser trocáveis, enquanto que o Cu e Pb são menos móveis, sendo fortemente adsorvidos pela fase sólida presente nos resíduos. E, como visto anteriormente, essa afinidade de adsorção é fortemente influenciada pela pH do solo. Em condições de pH na faixa neutra a alcalina, há uma tendência de aumento na adsorção dos cátions metálicos, favorecendo as ligações do tipo esfera interna.

iii) Fração ligada à matéria orgânica (FMO)

Essa fração é considerada menos disponível, em comparação com as frações FS e FT. Os resultados evidenciaram os maiores percentuais de metais extraídos na FMO, tanto para o LE como para o CL (>50%). Para o LE, detectou-se a distribuição de 67, 62, 79 e 59% dos metais Pb, Zn, Cu e Ni, respectivamente, associados à fração matéria orgânica. Os resultados para o CL também revelaram que 73, 72, 63 e 54% dos metais Pb, Zn, Cu e Ni, respectivamente, encontram-se associados à fração orgânica. Estes resultados concordam com os resultados encontrados na literatura, pois vários autores

têm mostrado maiores percentuais de metais associados às frações orgânica e residual (Alonso et. al., 2006, Chen et. al., 2008).

Nota-se para o LE, que o Cu apareceu como o metal mais presente na FMO. Alonso et al. (2006) encontraram, para LE proveniente de tratamento anaeróbio, um percentual de 72% de Cu associado à FMO. Resultados semelhantes também são relatados por Chen et al. (2008). Esses autores verificaram percentuais de Cu associado à FMO em torno de 67,7 a 91,5%. Esse fato pode ser justificado pela alta afinidade deste metal à matéria orgânica, em conformidade com a elevada constante de estabilidade dos complexos formados entre Cu e a matéria orgânica (Ashworth e Alloway, 2004). McBride (1994) apresenta a seguinte sequência de afinidade de metais pesados pela matéria orgânica, a pH 5,0: Cu>Ni>Pb>Zn. No geral, íons metálicos com maior eletronegatividade ligam-se à matéria orgânica com maior intensidade, evidenciando ligação do tipo covalente.

Por outro lado, para o CL ressalta-se a maior presença do metal Pb na FMO. Segundo Hayes e Traina (1998), o Pb e o Cu são adsorvidos fortemente na matéria orgânica, óxidos metálicos e argilas e formam óxidos metálicos insolúveis e sulfetos, considerados de baixa mobilidade. De acordo com Amir et. al. (2005), as transformações que ocorrem durante o processo de compostagem revelam mudanças na distribuição dos metais nas frações no decorrer do processo. Geralmente, os metais associados às frações mais disponíveis tendem a diminuir e, conseqüentemente, aumentar nas frações menos disponíveis. Zorpas et al. (2008), estudando a distribuição de metais durante o processo de compostagem do lodo, em períodos alternados, antes, durante e depois do período de maturação (150 dias), observaram, nas fases iniciais, Cu associado às frações orgânica, trocável, carbonatos e residual. Entretanto, após os 150 dias, o Cu estava associado principalmente às frações FMO e FR, em valores de 32 e 54%, respectivamente.

iv) Fração ligada a óxidos de Fe mal-cristalizados (FOFeMC)

Para a fração ligada aos óxidos de ferro, ressalta-se a importância da separação dos metais ligados às formas com diferentes graus de cristalinidade, pois os óxidos de ferro mal cristalizados são mais ativos, do

ponto de vista químico, no ciclo geoquímico de alguns elementos (Chão e Zhou, 1983). Na FOFeMC, o Pb aparece como o metal mais presente para o LE (16%), enquanto para o CL destaca-se a presença do Ni (26%). Os demais metais aparecem em proporções menores para ambos os resíduos, com exceção do Ni para o LE, que não foi detectado.

Os óxidos apresentam na superfície grupos funcionais hidroxílicos altamente reativos (Sposito, 1989), que podem interagir com os metais. Pinheiro (2007) investigou, durante um ano, a variação sazonal dos teores dos elementos Zn, Ni, Cr, Cu e Fe em 30 amostras de lodo de esgoto da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri, SP. As amostras analisadas apresentaram elevadas concentrações de Fe (3,5 - 4,7% em base seca), sendo identificado em grande parte como parte de oxi-hidróxidos com baixo grau de cristalinidade (ferridrita). A mesma autora determinou ainda os percentuais de Ni (31 - 43%), Zn (41 - 46%) e Cu (26 - 36%) associados a esta fração. Para Silveira (2002), esses percentuais foram de 12% para o Zn e 22% para o Cu. Entretanto, no presente estudo, os percentuais de metais encontrados para essa fração foram menores, possivelmente devido à menor concentração de ferro nesses resíduos, sendo observados valores de 0,52 e 0,39%, para o LE e o CL, respectivamente.

iv) Fração ligada a óxidos de Fe cristalinos (FOFeC)

Alguns metais pesados, tais como Cd, Cu, Pb e Zn, sob condições experimentais específicas, podem ser sequestrados no interior das estruturas dos óxidos de ferro, que, através da interação das fases sólidas e solução, resulta na formação de agregados com os óxidos, seja pela segregação na estrutura ou na superfície dos óxidos (Martinez e McBride, 1998). Neste contexto, ressaltam-se as participações de Zn e Cu na fração FOFeC, para os dois resíduos, em percentuais <10%. Os elementos Pb e Ni não foram detectados para essa fração em ambos resíduos.

Esses resultados podem ser justificados devido à baixa concentração de Fe nos resíduos. Estudos realizados por Pinheiro (2007) têm identificado que a maior parte do Fe presente no lodo de esgoto está na forma de óxido de ferro mal cristalizado (ferridrita). De acordo com Cornell e Schwertmann (1996), a matéria orgânica, encontrada em teores elevados no

lodo de esgoto (de 50 a 62%), é rica em substâncias húmicas que impedem a formação de óxidos e oxido-hidróxidos de Fe cristalinos e promovem a formação da ferridrita. Para os resíduos do presente estudo, os teores de matéria orgânica são inferiores a 50%, entretanto os teores de Fe também são baixos, quando comparados aos trabalhos realizados por Pinheiro (2007), mencionado na discussão anterior. Além disso, vale ressaltar que a escolha das frações a serem quantificadas depende das características da amostra, do metal a ser analisado e de sua concentração na amostra. Assim, com base nessas considerações, possivelmente a menor concentração dos elementos Ni e Pb nas amostras de LE e CL (Tabela 10) não permitiu a sua detecção nesta fração pelo método empregado.

v) Fração residual (FR)

Os metais ligados a esta fração apresentam, possivelmente, menor disponibilidade. Para a fração residual, o Ni aparece como o metal com maior participação, cerca de 7% para o LE e 8% para o CL. Os demais metais foram detectados em proporções menores. Por outro lado, vários autores têm relatado a maior presença dos metais pesados associados às frações orgânicas e residuais (Alonso et. al., 2006; Chen et. al., 2008). Esse fato pode ser explicado em função do tipo de tratamento aplicado às águas residuárias, pois este pode influenciar as formas em que os metais estarão no lodo (Bertoncini, 2002), bem como o processo de compostagem pode afetar essa distribuição. Por outro lado, o método de extração adotado pode superestimar as concentrações dos metais nessa fração.

4.5.1.4 Mobilidade e disponibilidade dos metais nos resíduos

Quanto à mobilidade e disponibilidade dos metais nos resíduos estudados, propõe-se, na Tabela 13, uma sequência das frações para cada metal em ordem decrescente da concentração encontrada de cada elemento, para o LE e o CL. Entretanto, para simplificar a discussão, levando em conta o potencial de disponibilidade dos metais dentro de cada fração, adotou-se o seguinte critério:

- i) Fração imediatamente disponível: somatório de FS e FT;
- ii) Fração de baixa disponibilidade imediata: FMO e o somatório de FOFeMC e FOFeC;
- iii) Fração não disponível: FR

De um modo geral, essa sequência de distribuição de metais nas frações dos resíduos permite inferir sobre o potencial de disponibilidade dos metais a curto e a longo prazo. A disponibilidade dos metais nos resíduos vai depender das características dos resíduos e das propriedades de cada metal. Assim, de acordo com os resultados apresentados, pode-se inferir que a maior parte de cada metal estudado está associada à FMO. Como já apresentado anteriormente, mais de 50% de cada metal extraído na extração sequencial está associado à matéria orgânica, tanto para o LE como para o CL. Em relação à distribuição dos metais nas demais frações, para o LE, pode-se afirmar que o Zn e o Ni encontram-se mais prontamente disponíveis, comparativamente ao Pb e ao Cu. Por outro lado, para o CL, os resultados mostram que todos os metais estudados encontram-se nas frações menos disponíveis.

Tabela 13. Sequência das frações para cada metal em ordem decrescente em função da distribuição determinada para os resíduos LE e CL

Metais	LE	CL
Pb	FMO>FOFeMC+FOFeC>FS+FT>FR	FMO>FOFeMC+FOFeC>FS+FT>FR
Zn	FMO>FS+FT>FOFeMC+FOFeC>FR	FMO>FOFeMC+FOFeC>FS+FT>FR
Cu	FMO>FOFeMC+FOFeC>FS+FT>FR	FMO>FOFeMC+FOFeC>FR>FS+FT
Ni	FMO>FS+FT>FR>FOFeMC+FOFeC	FMO>FOFeMC+FOFeC>FS+FT>FR

Na Tabela 14, tem-se um resumo da distribuição dos metais dentro de cada fração, em função da ordem decrescente dos percentuais obtidos para o LE e CL. Para a fração FS+FT, observa-se que o Zn e o Ni são os metais mais presentes e, a princípio, mais prontamente disponíveis, para ambos os resíduos. Para a FMO, observa-se a grande afinidade do Cu por esta fração, seguido do Pb. Entretanto, para o CL a maior afinidade foi observada para o Pb seguido do Zn. Apesar da grande afinidade que o Cu tem pela fração orgânica, possivelmente durante o processo de compostagem houve uma migração para frações menos disponíveis, como pode ser visto para FOFeMC+FOFeC, nas quais o Cu foi o elemento que apresentou maior associação. Para o LE, o Pb

foi o metal que apresentou maior associação com estas frações. Para a FR, o Ni prevaleceu para os dois resíduos estudados.

Tabela 14. Distribuição dos metais dentro de cada fração em ordem decrescente dos percentuais obtidos, para os resíduos LE e CL

Frações	LE	CL
FS+FT	Ni>Zn>Pb>Cu	Ni>Zn>Pb>Cu
FMO	Cu>Pb>Zn>Ni	Pb>Zn>Cu>ni
FOFeMC+FOFeC	Pb>Zn>Cu>Ni	Cu>Ni>Pb>Zn
FR	Ni>Pb>Zn>Cu	Ni>Cu=Zn>Pb

Vários autores têm atestado que os procedimentos de extração sequencial de metais têm se mostrado uma ferramenta eficaz para monitoramento de amostras ambientais (Ure e Davidson, 2002; Mossop e Davidson, 2003) e têm sido bem aplicados para resíduos sólidos urbanos (Carlson e Morrison, 1992; Solís et al. 2002). Portanto, apesar dos diferentes métodos adotados por diversos autores, o que muitas vezes dificulta a comparação de resultados, os procedimentos de extração sequencial fornecem uma estimativa da estabilidade destes elementos nos resíduos, bem como permitem inferir sobre a disponibilidade após a sua aplicação aos solos, possibilitando prever a sua liberação no solo. Entretanto, vale ressaltar que após a sua aplicação ao solo, a solubilidade, mobilidade e disponibilidade dos metais poderão ser mais afetadas pelas características físico-químicas do solo.

4.5.2 Metais no solo

4.5.2.1 Teores totais e disponíveis

A seguir, serão apresentados e discutidos os teores totais e disponíveis para Pb, Zn, Cu e Ni obtidos em solos tratados com resíduos urbanos. Os resultados foram obtidos dois anos após o encerramento das aplicações sucessivas realizadas entre 2002 e 2003. Cabe ressaltar que os tratamentos CL3 e LE3 foram enriquecidos com metais na forma de sais solúveis, com o objetivo de atingir valores limites para áreas experimentais, conforme proposto por Rodrigues et al. (1993). No Apêndice 2, são apresentadas as quantidades totais de metais adicionadas em ambos os solos, via resíduos e sais solúveis, pelas aplicações sucessivas.

i) Chumbo

O teor de Pb total no solo da camada superficial (0-20 cm) é apresentado na Figura 3 (a) (Tabela 29). Os maiores valores foram determinados para os tratamentos CL3 e LE3, para ambos os solos, os quais diferiram estatisticamente dos seus respectivos tratamentos testemunhas. Como já apresentado anteriormente, os tratamentos CL3 e LE3 foram enriquecidos com Pb na forma de sal solúvel (PbCl_2) e, como consequência, os teores de Pb obtidos para esses tratamentos foram maiores que 150 mg kg^{-1} , valor este considerado limite máximo no solo pela norma da USEPA (1996).

Em geral, para os demais tratamentos, apesar de apresentarem uma pequena elevação na concentração de Pb, os valores foram semelhantes ao tratamento testemunha, não diferindo estatisticamente entre si. Como pode ser observado na Tabela 8, as concentrações médias de Pb no CL e LE foram de 28 e 87 mg kg^{-1} , respectivamente. Estes valores são considerados relativamente baixos quando comparados ao limite máximo permitido para uso agrícola, conforme sugerido por Silva et. al. (2002) (500 mg kg^{-1}) e pela resolução 375/CONAMA (2006) (300 mg kg^{-1}), respectivamente para o CL e o LE.

Para os resultados de Pb disponível, extraído com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, apresentados na Figura 3 (b) (Tabela 30), destacam-se as concentrações determinadas para os tratamentos CL3 e LE3, para ambos os solos, com valores de Pb maiores que 150 mg kg^{-1} , os quais diferiram significativamente dos seus respectivos tratamentos testemunha. A adição de Pb na forma de sal solúvel em conjunto aos resíduos atingiu um valor máximo de 1.000 mg kg^{-1} (Apêndice 2).

Por outro lado, para os demais tratamentos que não foram enriquecidos com Pb, observou-se o aumento na concentração de Pb de acordo com a dose aplicada, porém sem diferenças significativas em relação ao tratamento testemunha, para ambos os solos. As concentrações de Pb disponível obtidas para os demais tratamentos no PVd e LVd foram inferiores a 3 mg kg^{-1} .

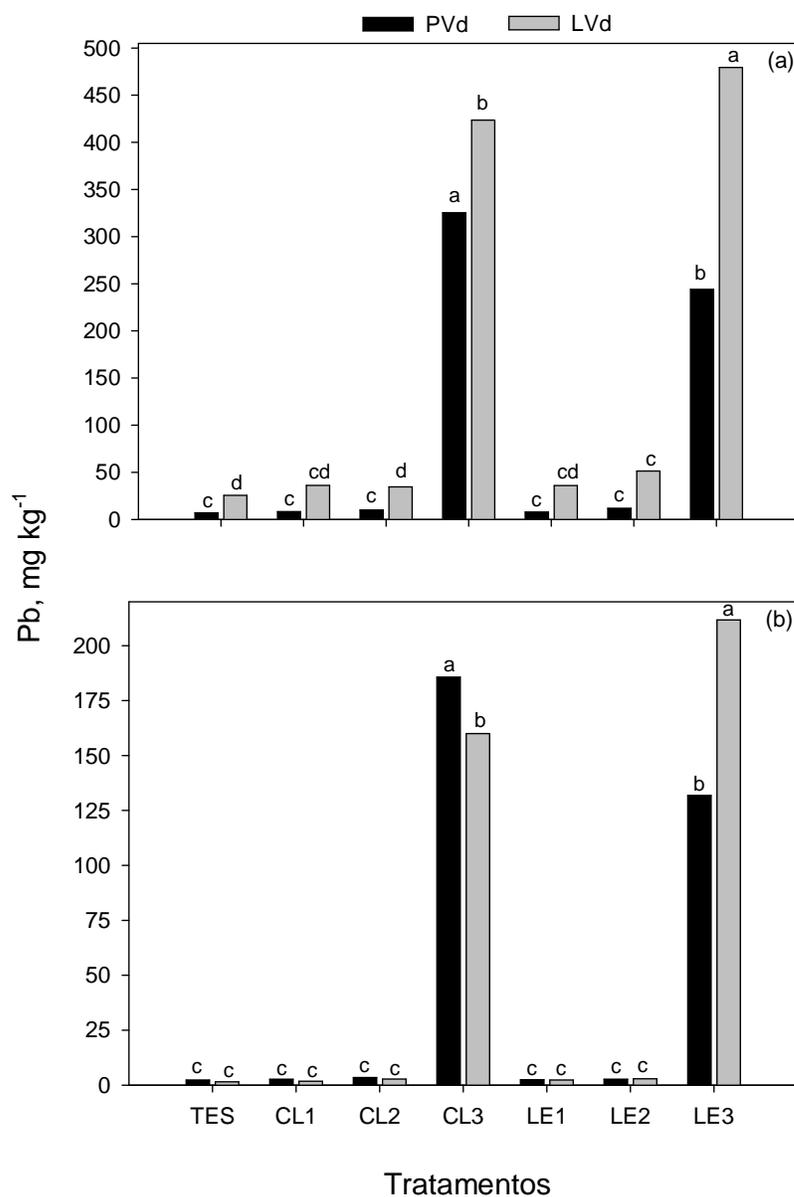


Figura 3. Teores de Pb total (a) e de Pb disponível (b) na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE), nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Em cada solo, médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

ii) Zinco

A aplicação de doses crescentes do CL e LE e o enriquecimento dos tratamentos CL3 e LE3 com metais contribuíram para o aumento do teor de Zn total na camada de 0-20 cm, para ambos os solos, como mostra a Figura 4 (a) (Tabela 29).

Os maiores valores foram obtidos nos tratamentos enriquecidos com metais pesados (CL3 e LE3), os quais diferiram significativamente dos tratamentos testemunha, em ambos os solos. Para o PVd, os valores determinados para os demais tratamentos não diferiram significativamente em relação ao tratamento testemunha. No geral, esse solo apresentou menores concentrações de Zn total em relação ao LVd. Já para o LVd, os tratamentos CL2, LE1 e LE2, que não foram enriquecidos com Zn, diferiram significativamente do tratamento testemunha, entretanto os valores foram inferiores aos determinados para os tratamentos CL3 e LE3.

A concentração média de Zn no LE (766 mg kg^{-1}) é maior que no CL (152 mg kg^{-1}). Como apresentado no Apêndice 2, os aportes desse elemento foram maiores para os tratamentos com LE. O aporte de metais pesados ao solo via resíduos depende tanto da concentração do metal no resíduo como da dose aplicada.

A avaliação do teor de Zn disponível utilizando o extrator HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, apresentado na Figura 4 (b) (Tabela 30), mostrou que a disponibilidade do elemento aumentou com a dose dos resíduos adicionados ao solo e com o enriquecimento do CL e LE com $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, na maior dose, para ambos os solos. Com isso, verificou-se que houve diferença significativa para os tratamentos CL3 e LE3 em relação ao tratamento testemunha, para ambos os solos. Para os demais tratamentos, apesar do aumento na disponibilidade de Zn, não houve diferenças significativas em relação aos seus respectivos tratamentos testemunha, para ambos os solos.

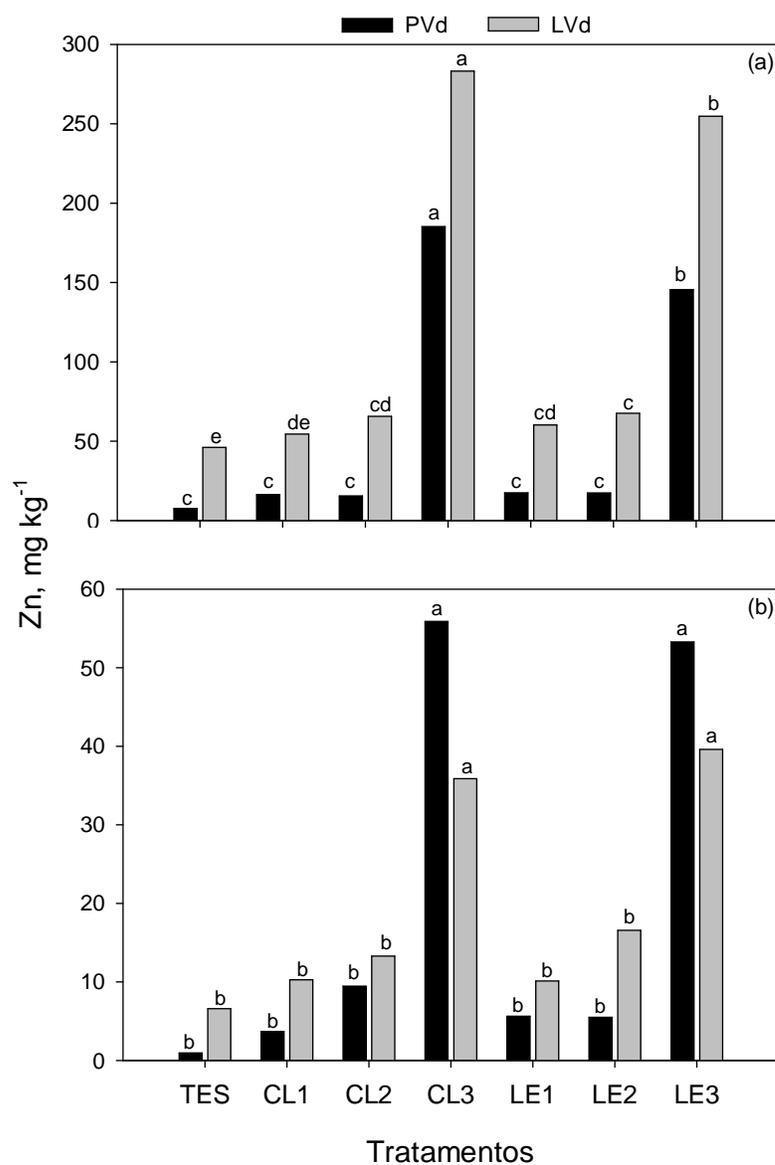


Figura 4. Teores de Zn total (a) e de Zn disponível (b) na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE), nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Em cada solo, médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

iii) Cobre

O teor de Cu total na camada superficial do solo (0-20 cm) aumentou com o acréscimo das doses dos resíduos adicionados, para ambos os solos, conforme apresentado na Figura 5 (a) (Tabela 29).

Os maiores valores foram determinados para os tratamentos que receberam as maiores doses dos resíduos e foram enriquecidos com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CL3 e CL3), os quais diferiram significativamente dos tratamentos testemunha, para ambos os solos. Para os demais tratamentos, nota-se para o LVd que os tratamentos CL1, CL2, LE1 e LE2 diferiram significativamente do tratamento testemunha, entretanto os acréscimos foram duas vezes menores quando comparados aos tratamentos CL3 e LE3.

Para os demais tratamentos no PVd, foram obtidos maiores concentrações de Cu para os tratamentos que receberam LE comparativamente aos que receberam CL, com diferença significativa em relação ao tratamento testemunha. Para os demais tratamentos com CL não houve diferença estatística quando comparados ao tratamento testemunha. No geral, observa-se que o aporte de Cu para os solos estudados foi maior pelo LE, comparativamente ao CL. Na Tabela 8, nota-se que as concentrações de Cu determinadas foram de 1.195 e 53 mg kg^{-1} para o LE e CL, respectivamente.

O teor de Cu disponível determinado na camada superficial do solo foi maior nos tratamentos que receberam CL3 e LE3 enriquecido com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ do que nos tratamentos sem a adição do sal, diferindo significativamente dos seus respectivos tratamentos testemunhas, para ambos os solos (Figura 5 (b)) (Tabela 30). Para os solos que receberam CL, os valores de Cu disponível foram semelhantes aos determinados nas testemunhas. Para os tratamentos com LE, os teores de Cu diferiram significativamente dos tratamentos testemunha, entretanto os valores encontrados foram menores do que os determinados para os tratamentos CL3 e LE3.

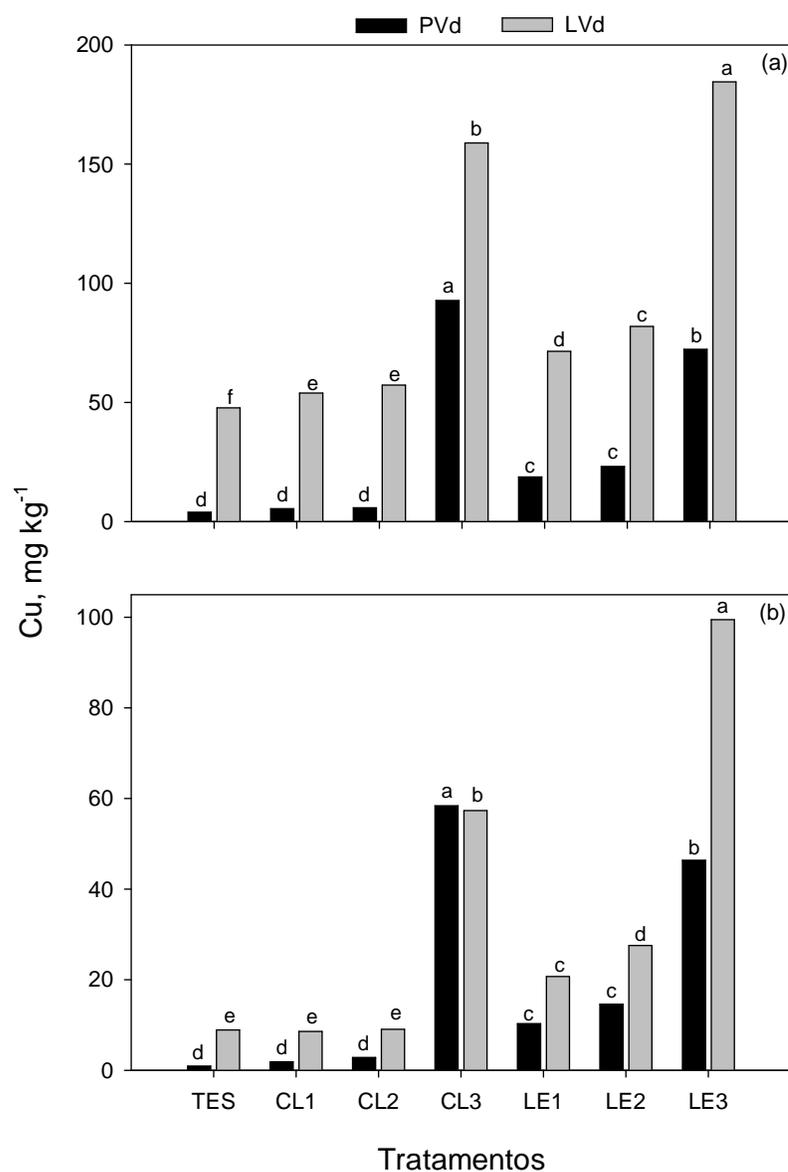


Figura 5. Teores de Cu total (a) e de Cu disponível (b) na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE), nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Em cada solo, médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

iv) Níquel

Como pode ser observado na Figura 6 (a) (Tabela 29), o teor de Ni total na camada superficial do solo (0-20 cm) mostrou tendência de aumentar com adição dos resíduos aplicados, em relação à testemunha, principalmente para os tratamentos que receberam LE. O maior aumento foi devido ao enriquecimento do CL3 e LE3 com $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. No PVd, esse aumento foi significativo apenas com a adição da maior dose dos resíduos (CL3 e LE3). Para o LVd, os tratamentos LE1 e LE2 diferiram estatisticamente do tratamento testemunha, entretanto os acréscimos foram menores quando comparados ao tratamento LE3. Para os demais tratamentos, os valores obtidos não diferiram significativamente das testemunhas.

No geral, as concentrações de Ni determinadas nos resíduos são consideradas relativamente baixas, com valores de 20 mg kg^{-1} para o LE e de 22 mg kg^{-1} para o CL. Dos metais estudados, o Ni foi o metal menos aportado aos solos pelos resíduos aplicados (Apêndice 2).

Os resultados para Ni disponível mostraram que a disponibilidade do elemento aumentou principalmente nos tratamentos que receberam a maior adição dos resíduos e que foram enriquecidos com metais pesados, diferindo significativamente dos tratamentos testemunhas, para ambos os solos (Figura 6 (b); Tabela 30). Para os demais tratamentos, não houve diferenças significativas em relação ao tratamento testemunha, para ambos os solos.

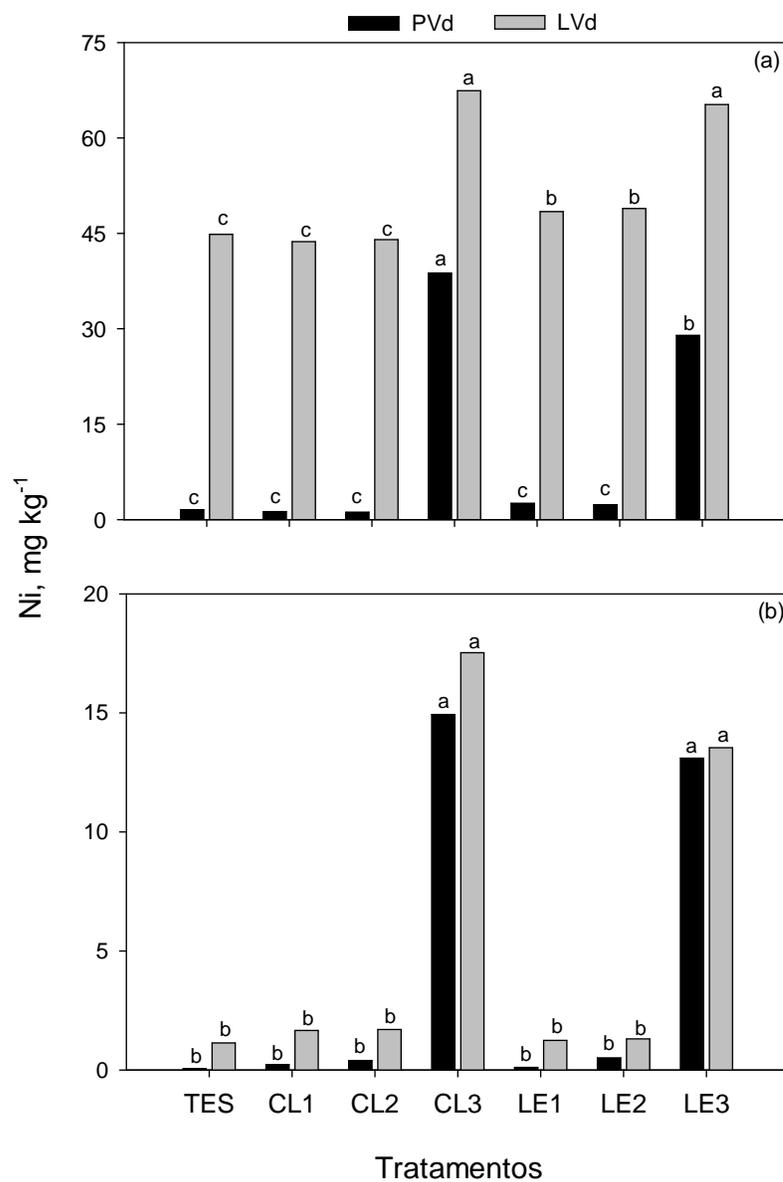


Figura 6. Teores de Ni total (a) e de Ni disponível (b) na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE), nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Em cada solo, médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

v) Considerações gerais sobre os teores totais e disponíveis de Pb, Zn, Cu e Ni

De modo geral, os maiores teores dos metais Pb, Zn, Cu e Ni foram obtidos para os tratamentos que receberam a maior dose dos resíduos em conjunto com o enriquecimento destes elementos na forma de sais solúveis. Os valores determinados não ultrapassaram os limites máximos no solo pela norma da USEPA (1993) (Pb, 150 mg kg⁻¹; Zn, 1400 mg kg⁻¹; Cu, 750 mg kg⁻¹; e Ni, 210 mg kg⁻¹) e pela norma da CETESB (2005) (Pb, 180 mg kg⁻¹; Zn, 480 mg kg⁻¹; Cu, 200 mg kg⁻¹; e Ni, 70 mg kg⁻¹), referentes a valores orientadores para metais pesados em solos agrícolas, com exceção do Pb. Para os tratamentos que não foram enriquecidos com metais pesados, pode-se verificar que os teores encontrados são baixos, embora a tendência de aumento com adição dos resíduos aplicados, em relação à testemunha.

As fontes dos resíduos urbanos têm efeito direto no acúmulo de metais pesados em solos, principalmente quando se faz uso continuado, em doses crescentes, nas áreas cultivadas. Alguns autores têm estudado o acúmulo de metais pesados em solos após aplicações sucessivas de resíduos urbanos, ao longo do tempo. Oliveira et al. (2005) avaliaram o acúmulo de metais pesados na camada de 0-20 cm em dois solos tratados com doses crescentes de bio sólido durante cinco anos e verificaram aumento dos teores de Ni e Zn no Latossolo Vermelho Eutroférico e de Ni, Pb, Zn e Cu no Latossolo Vermelho Distrófico. Oliveira e Mattiazzo (2001), estudando aplicações sucessivas de LE sobre o acúmulo de metais pesados num Latossolo Amarelo Distrófico, com doses de 33, 66 e 99 Mg ha⁻¹ (base seca) no primeiro ano e de 37, 74 e 110 Mg ha⁻¹ (base seca) no segundo ano, determinaram acúmulos de Cu, Ni e Zn na camada de 0-20 cm. Resultados semelhantes também foram observados por Martins et al. (2003), que constataram aumento das concentrações de Cu e de Zn, na profundidade de 0-20 cm, com o aumento das taxas de bio sólidos. Collier et al. (2004), estudando o efeito do composto de resíduo sólido urbano, após onze anos de aplicações consecutivas na superfície, observaram incrementos dos teores de Cu, Cr, Mn, Ni e Zn na camada superficial dos solos. Por outro lado, decréscimos nos teores de metais pesados em solos têm sido observados. Segundo Anjos e Mattiazzo (2001), este decréscimo ao longo do tempo de

cultivo pode estar relacionado com a movimentação desses metais para camadas abaixo de 20 cm de profundidade e também com a absorção dos metais pelas plantas.

Quanto aos teores disponíveis, os maiores valores foram obtidos para os tratamentos que receberam os resíduos enriquecidos com metais. O aumento das concentrações de Pb, Zn, Cu e Ni em formas mais imediatamente disponíveis favorece sua absorção pelas plantas. De um modo geral, para os tratamentos que não foram enriquecidos com os metais na forma de sais solúveis, pode-se inferir que os metais Pb, Ni, Cu e Zn encontram-se em formas de baixa disponibilidade no solo.

Para os tratamentos que receberam LE, além da possível contribuição dos metais pesados na forma de sais solúveis na disponibilidade dos metais pesados, a redução do pH do solo, principalmente no tratamento LE3, é um outro fator a ser considerado. Como apresentado na Tabela 15, para o tratamento LE3 foram determinados valores de pH de 3,8 e 4,7, respectivamente para os solos PVd e LVd. Resultados semelhantes foram obtidos por Pires e Mattiazzo (2003), que verificaram, em estudo com biossólidos, que o biossólido tratado com polieletrólitos apresentou maior fitodisponibilidade de Cu e Zn, possivelmente devido ao menor pH que este conferiu ao solo. Segundo Hayes e Traina (1998), o pH do solo influencia grandemente a mobilidade dos metais pesados; valores baixos de pH contribuem para a diminuição da adsorção em óxidos de Fe, Al e Mn, aumentando o impacto da mobilidade dos metais no solo.

Dado o exposto, os resultados apresentados na literatura mostram que a aplicação de doses crescentes tem aumentado os teores de metais pesados em solos tratados com resíduos urbanos. No entanto, os valores relatados não ultrapassaram os níveis críticos legais. Segundo Logan e Chaney (1983) e Oliveira (2000), a toxicidade em plantas pelo acúmulo de metais pesados é verificada em casos em que a aplicação dos metais no solo é realizada na forma de sais solúveis ou quando da aplicação de doses elevadas de resíduos. De modo geral, os metais pesados concentram-se na camada superficial do solo (0-20 cm), os quais podem ser imobilizados através das reações de adsorção, precipitação e complexação. A camada superficial do

solo apresenta maior quantidade de matéria orgânica, o que favorece as reações de complexação.

Portanto, as características do solo são importantes na retenção dos metais pesados. Na Tabela 7 são apresentadas as características físico-químicas dos solos utilizados neste estudo. Os resultados da análise de textura classificam o solo LVd como argiloso (54% de argila) e o PVd como arenoso (83% de areia). O teor de C-orgânico do LVd (14 g kg^{-1}) é aproximadamente três vezes maior que o do PVd ($5,5 \text{ g kg}^{-1}$). Esses resultados revelam que o solo LVd apresenta uma maior capacidade de retenção e imobilização de metais pesados.

Tabela 15. Atributos químicos do solo (0-20 cm) determinados dois anos após o encerramento das aplicações de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE)

Tratamento	pH (H ₂ O)	P		K	Al	Ca	Mg	C-org
		----- mg dm ⁻³ -----			----- cmol _c dm ⁻³ -----			- g kg ⁻¹ -
PVd								
TES	4,1	4,3	31	1,4	0,3	0,1	4,4	
CL1	5,7	63,3	74	0,0	3,5	0,6	6,1	
CL2	5,8	83,2	92	0,0	4,0	0,6	6,3	
CL3	5,8	72,8	125	0,3	4,0	0,7	10,1	
LE1	4,3	26,1	46	0,8	1,4	0,3	5,2	
LE2	4,2	26,1	37	1,2	1,0	0,2	5,3	
LE3	3,8	24,3	34	1,7	0,4	0,1	6,8	
LVd								
TES	5,0	3,1	53	0,3	3,7	1,7	15,7	
CL1	6,0	20,9	154	0,0	7,7	2,4	19,6	
CL2	6,2	30,7	196	0,0	8,6	2,4	20,9	
CL3	6,2	49,6	277	0,0	9,9	2,5	27,3	
LE1	5,5	6,8	65	0,2	5,4	1,9	16,1	
LE2	5,3	8,9	81	0,1	6,0	2,0	19,1	
LE3	4,7	7,0	77	0,5	4,4	1,4	22,1	

No geral, as maiores concentrações de Pb, Zn, Cu e Ni foram determinadas no solo LVd. O material de origem do solo LVd é o basalto e o do PVd, o arenito. Conforme Alleoni et al. (2005), o basalto é a rocha de principal ocorrência dos metais Cu, Zn e Pb, sendo o Ni de menor ocorrência. Em oposição, a ocorrência desses metais em rochas do tipo arenito é baixa.

A presença de metais pesados em concentrações relativamente elevadas constitui-se em um dos maiores obstáculos para a disposição de resíduos urbanos em solos. Conforme Elliot et al. (1986), o solo possui grande capacidade de retenção de metais pesados, porém, se essa capacidade for

ultrapassada, os metais podem tanto entrar na cadeia alimentar dos organismos vivos, como serem lixiviados.

4.5.2.2 Recuperação de Pb, Zn, Cu e Ni nas amostras submetidas à extração sequencial

A verificação dos resultados do processo de extração sequencial foi realizada comparando-se a soma das seis frações (FS, FT, FMO, FOFeMC, FOFeC e FR) para cada metal, Pb, Zn, Cu e Ni, com a respectiva concentração total obtida por digestão das amostras. Os cálculos foram realizados conforme apresentado na Eq. 1 (item 4.4.1.2), estipulando-se o limite máximo de erro tolerável de $\pm 15\%$, o qual foi utilizado como critério do controle dos resultados na extração sequencial. Os resultados para o grau de recuperação dos metais Pb, Zn, Cu e Ni extraídos dos solos tratados com LE e CL são apresentados na Tabela 16. Para o Pb, o grau de recuperação variou no intervalo de 91-109%, com média de 101%, para o PVd, e no intervalo de 101-109%, com média de 106%, para o LVd. Para o Zn, os resultados mostram uma variação no intervalo de 102- 109%, com média de 105%, para o PVd, e no intervalo de 93-110%, com média de 103%, para o LVd. Para o Cu, os intervalos de recuperação foram de 93-109%, com média de 101%, para o PVd, e de 92-110%, com média de 103%, para o LVd. E por fim, para o Ni, a recuperação variou nos intervalos de 92-110%, com média de 104%, para o PVd, e de 92-107%, com média de 98%, para o LVd.

Pelo exposto, os resultados encontram-se dentro dos limites de erro tolerável estipulado ($\pm 15\%$). Assim, observa-se, para cada elemento, que a soma das seis frações apresenta-se em concordância com a respectiva concentração total determinada, em ambos os solos, comprovando que o procedimento de extração sequencial foi eficiente em atingir o objetivo proposto, sendo, então, apresentadas e discutidas as frações dos metais obtidas. Os valores de distribuição dos metais nestas frações foram expressos em termos de proporções (%) dos valores totais.

Tabela 16. Recuperação dos metais Pb, Zn, Cu e Ni após a extração sequencial em função dos tratamentos, para os dois solos estudados

Tratamento	Solo	
	LVd	PVd
	-----%-----	
	Pb	
TES	105,41	109,14
CL1	108,12	103,50
CL2	103,96	99,60
CL3	108,26	100,58
LE1	108,68	91,15
LE2	108,97	99,35
LE3	101,30	98,24
Média	106,26	100,68
	-----Zn-----	
TES	106,34	108,22
CL1	110,27	107,30
CL2	102,10	107,96
CL3	95,73	102,34
LE1	103,69	101,75
LE2	109,39	104,43
LE3	92,61	102,23
Média	103,05	104,79
	-----Cu-----	
TES	105,63	92,48
CL1	109,60	97,16
CL2	106,27	93,44
CL3	91,85	109,04
LE1	105,89	101,14
LE2	100,60	109,32
LE3	92,91	104,41
Média	102,82	101,39
	-----Ni-----	
TES	95,26	109,46
CL1	92,73	107,37
CL2	104,05	99,44
CL3	90,73	109,32
LE1	97,07	91,94
LE2	91,14	107,28
LE3	105,14	109,61
Média	97,91	104,23

4.5.2.3 Distribuição dos metais nas frações do solo

A distribuição dos metais pesados nas frações do solo depende em grande parte da natureza do elemento. Por esse motivo, os resultados e discussão sobre a extração sequencial de Cu, Pb, Ni e Zn serão apresentados separadamente. As comparações entre os elementos nas diferentes frações serão feitas em termos relativos. As concentrações obtidas nas frações são apresentadas no Apêndice 4 e 5, respectivamente para os solos PVd e LVd.

i) Chumbo

A sequência de distribuição de Pb nas diferentes frações avaliadas, em cada tratamento, seguiu a ordem apresentada na Tabela 17. Na Figura 7, é apresentada a distribuição percentual de Pb nas diferentes frações avaliadas, para os solos PVd (a) e LVd (b).

Tabela 17. Seqüência de distribuição de Pb nas diferentes frações, em função dos tratamentos, para os dois solos estudados

Tratamento	PVd	LVd
TES	FR>FMO>FT>FS=FOFeMC=FOFeC	FR>FMO>FT>FS>FOFeMC>FOFeC
CL1	FMO>FR> FOFeMC>FT>FS=FOFeC	FR>FMO>FT>FS=FOFeMC=FOFeC
CL2	FR>FMO>FOFeMC>FT>FS=FOFeC	FR>FMO>FT>FS=FOFeMC=FOFeC
CL3	FMO>FR>FOFeMC>FS>FT>FOFeC	FMO>FOFeMC>FOFeC>FR>FT>FS
LE1	FR>FMO>FOFeMC>FT>FS=FOFeC	FR>FMO>FT>FS=FOFeMC=FOFeC
LE2	FR>FMO>FOFeMC>FT>FS=FOFeC	FR>FMO>FT>FS=FOFeMC=FOFeC
LE3	FMO>FOFeMC>FR>FS>FT>FOFeC	FMO>FOFeMC>FR>FOFeC>FT>FS

No geral, para ambos os solos, determinou-se Pb principalmente nas frações FMO e FR. O percentual de Pb na FMO aumentou com o aumento das doses dos resíduos adicionados. Para o PVd, os maiores valores de Pb nesta fração foram obtidas nos tratamentos com adição do CL, com 89% do Pb associado à FMO para o tratamento CL3. Para os tratamentos com LE foi determinado um percentual de 73% de Pb para maior dose aplicada (LE3). Para o LVd, foram encontrados valores em torno de 54 e 52% de Pb na fração FMO, para os tratamentos CL3 e LE3, respectivamente. Pode-se dizer, que a adição de Pb aos resíduos, na forma de sal solúvel, aumentou a participação de Pb na FMO. Por outro lado, para o tratamento TES e para os tratamentos que receberam as menores adições de CL e LE, os maiores percentuais de Pb foram obtidos para a FR, em ambos os solos. Foram determinados baixos percentuais de Pb associado às demais frações, como FOFeMC e FOFeC.

Para as frações consideradas mais disponíveis, como FS e FT, as proporções determinadas foram baixas, para todos os tratamentos, em ambos os solos. Para o PVd, não foi detectada a presença de Pb na fração FS, com exceção dos tratamentos CL3 e LE3, nos quais foram determinados percentuais inferiores a 2%. Para o LVd, em nenhum tratamento foi detectada a presença de Pb nesta fração. Para a FT, os valores encontrados foram inferiores a 1% para todos os tratamentos, para ambos os solos estudados.

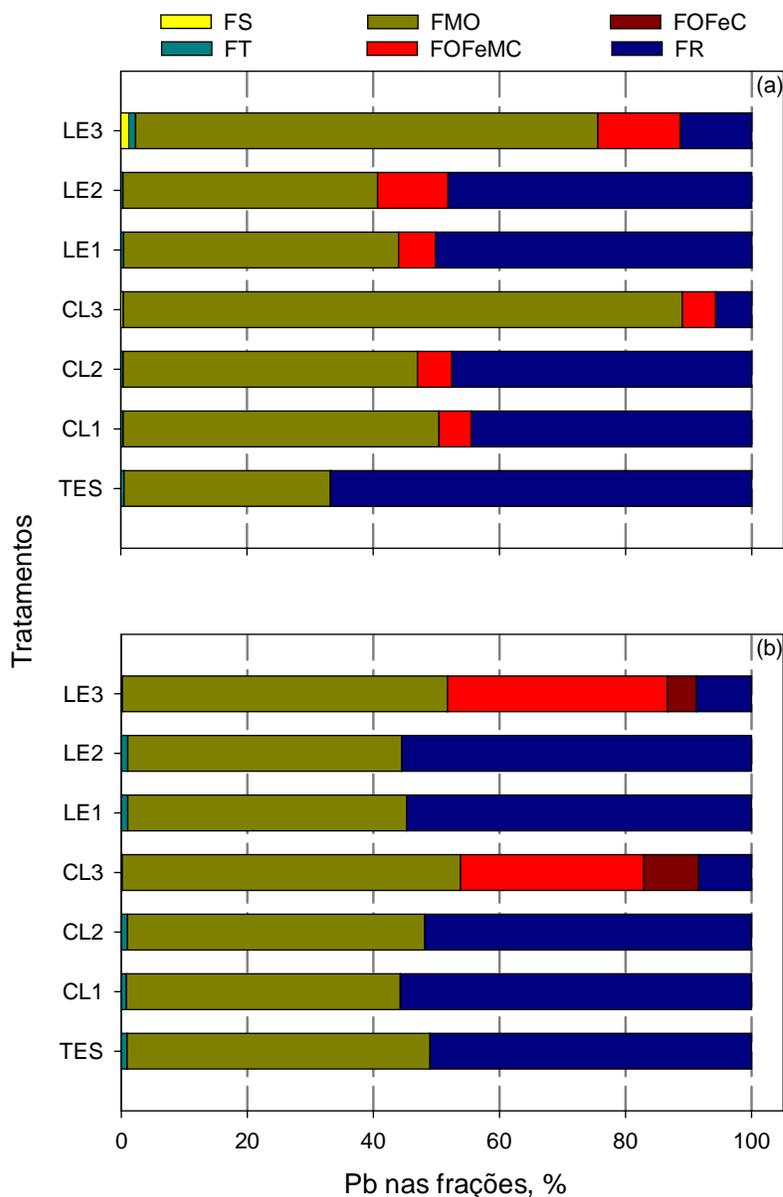


Figura 7. Distribuição relativa do Pb nas frações solúvel (FS), trocável (FT), ligado à matéria orgânica (FMO), ligado a óxidos ferro mal-cristalizados (FOFeMC), ligado a óxidos de ferro cristalizados (FOFeC) e residual (FR), para os solos PVd (a) e LVd (b), em função dos tratamentos com adição de doses crescentes de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE).

O Pb é considerado um dos metais menos móveis no solo, podendo ser complexado pela matéria orgânica, quimiossorvido em óxidos e minerais silicatados e precipitado como carbonato, hidróxido ou fosfato em condições de pH alto (McBride, 1994; Hayes e Traina, 1998), o que confere a este elemento uma alta retenção aos componentes do solo e baixas mobilidade e

disponibilidade (Alloway, 1995). Neste contexto, as baixas participações de Pb determinadas nas frações mais imediatamente disponíveis confirmam o comportamento típico deste elemento em solos.

Utilizando diferentes protocolos de extração, vários autores têm encontrado resultados semelhantes para o fracionamento de Pb. Gaivizzo (2001), estudando a mobilidade de metais pesados (Cd, Zn, Cu, Pb e Ni) em um experimento de longa duração com adição de lodo industrial, e Costa (2005), estudando a disponibilidade dos metais Cd, Pb, Cu, Ni e Zn, em solos do Estado do Rio Grande do Sul, nos quais foram adicionados diferentes doses desses metais pesados havia aproximadamente 10 anos, constataram a presença de Pb associado principalmente às frações FMO e FR. Vale ressaltar que as duas autoras usaram protocolos de extração semelhantes, porém diferentes do utilizado neste trabalho.

ii) Zinco

A sequência de distribuição de Zn nas diferentes frações avaliadas, para cada tratamento, seguiu a ordem apresentada na Tabela 18. Na Figura 8, é apresentada a distribuição percentual de Zn nas diferentes frações avaliadas, para os solos PVd (a) e LVd (b).

Tabela 18. Sequência de distribuição de Zn nas diferentes frações, em função dos tratamentos, para os dois solos estudados

Tratamento	PVd	LVd
TES	FMO>FR>FOFeC>FS>FOFeMC>FT	FR>FOFeC>FMO>FOFeMC>FT>FS
CL1	FMO>FOFeC>FR>FOFeMC>FT>FS	FR>FOFeC>FMO>FOFeMC>FT>FS
CL2	FMO>FR>FOFeC>FOFeMC>FT>FS	FR>FMO>FOFeC>FOFeMC>FT>FS
CL3	FMO>FR>FT>FOFeC>FOFeMC>FS	FMO>FR>FOFeMC>FOFeC>FS>FT
LE1	FOFeMC>FMO>FOFeC>FT>FR>FS	FR>FOFeC>FMO>FOFeMC>FT>FS
LE2	FOFeMC>FMO>FR>FOFeC>FT>FS	FR>FMO>FOFeC>FOFeMC>FT>FS
LE3	FS>FT>FOFeMC>FMO>FR>FOFeC	FT>FMO>FR>FS>FOFeMC>FOFeC

Os resultados mostram a associação do Zn com todas as frações do solo, para todos os tratamentos, em ambos os solos. Entretanto, os maiores percentuais de Zn foram obtidos nas frações FMO para o PVd, com exceção dos tratamentos com LE, em que se verificam as maiores concentrações para as frações FOFeMC (LE1, LE2) e FS (L3). Para o LVd, os maiores percentuais foram obtidos para a FR, com exceção dos tratamentos CL3 (FMO) e LE3 (FT).

No geral, observa-se o aumento do Zn na FMO com o aumento da dose do resíduo CL. Foram determinados percentuais de 63 e 52% de Zn nesta

fração, no tratamento CL3, para o PVd e LVd, respectivamente. Para os tratamentos que receberam LE, o Zn aparece nas frações mais imediatamente disponíveis no tratamento que recebeu a maior dose do LE em conjunto com a adição de Zn na forma de sais solúveis (LE3), para ambos os solos. Neste tratamento, os percentuais para a FS foram de 27 e 11%, respectivamente para o PVd e LVd, enquanto para a FT os percentuais foram de 23 e 25% para o PVd e LVd, respectivamente.

Para a FR, os maiores percentuais foram determinados para o LVd, variando entre 41 e 48%, com exceção dos tratamentos CL3 e LE3. Para as demais frações, FOFeMC e FOFeC, os percentuais encontrados foram semelhantes entre os tratamentos e em relação ao tratamento testemunha. Para o PVd, os percentuais de Zn nas frações FOFeMC, FOFeC e FR foram de 31, 15 e 26%, respectivamente.

No solo, o Zn encontra-se adsorvido a minerais e compostos orgânicos e, sobretudo, na forma de precipitados. O Zn encontra-se na forma trocável nos óxidos e argilas, e na matéria orgânica ocorre tanto complexado aos ácidos fúlvicos, quanto na forma trocável (Sposito et. al., 1982, Haynes e Traina, 1998). Em valores de baixo pH, é adsorvido fracamente aos componentes do solo, o que lhe confere maior mobilidade (Haynes e Traina, 1998).

Esses resultados corroboram com os de Gaivizzo (2001), em um experimento de longa duração com adição de lodo industrial, em que a autora observou aumento na participação do Zn nas formas solúvel, trocável e orgânica, o que foi atribuído ao aumento da quantidade de lodo aplicado, bem como ao enriquecimento dos tratamentos com Zn. Por outro lado, Costa (2005) observou que os maiores percentuais de Zn predominaram na FR. Lyengar et al. (1981) estudaram 19 solos do estado da Virginia (EUA) e observaram que, em média, 70% do Zn nativo desses solos se encontrava na fração residual. Araújo et al. (2005) estudaram a distribuição de Zn em solos incubados com LE e observaram que os maiores teores de Zn foram encontrados na sequência de frações FR>FT>FOFeC>FOFeMC.

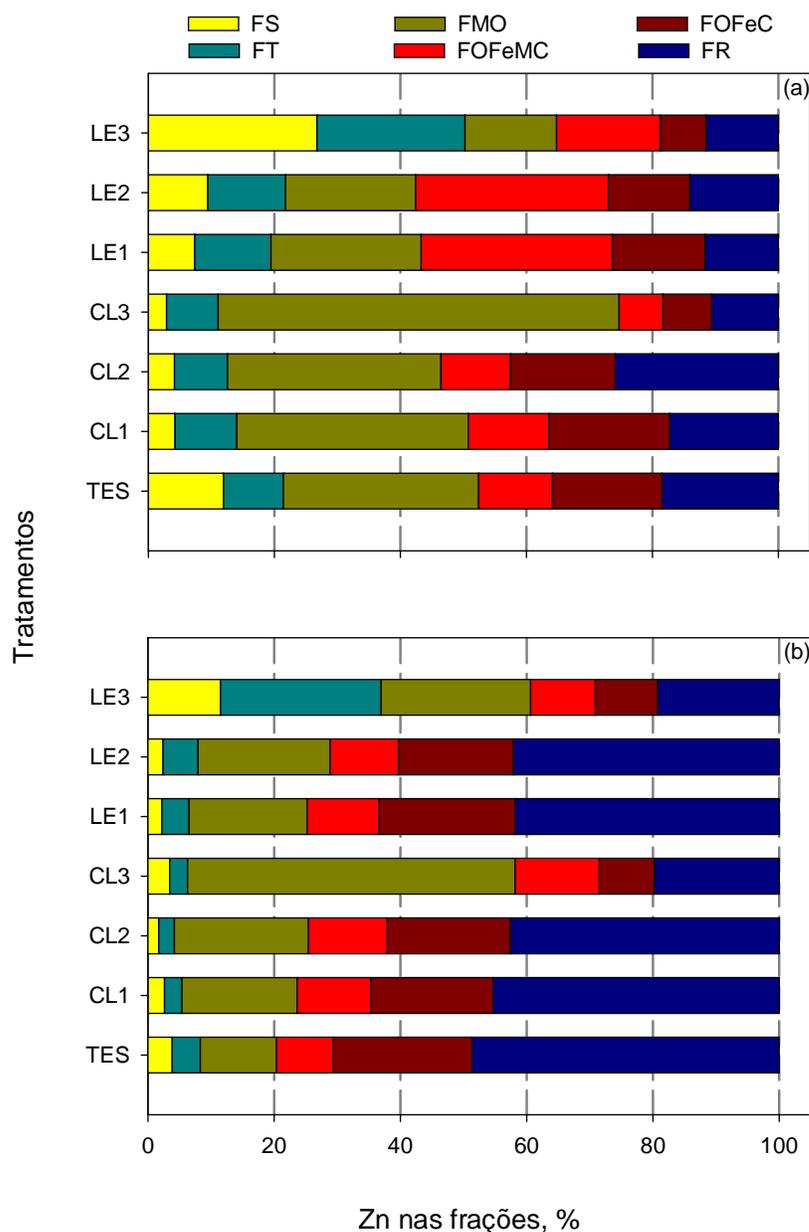


Figura 8. Distribuição relativa do Zn nas frações solúvel (FS), trocável (FT), ligado à matéria orgânica (FMO), ligado a óxidos ferro mal-cristalizados (FOFeMC), ligado a óxidos de ferro cristalizados (FOFeC) e residual (FR), para os solos PVd (a) e LVd (b), em função dos tratamentos com adição de doses crescentes de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE).

iii) Cobre

A sequência de distribuição de Cu nas diferentes frações avaliadas, para cada tratamento, seguiu a ordem apresentada na Tabela 19. Na Figura 9, é apresentada a distribuição percentual de Cu nas diferentes frações avaliadas, para os solos PVd (a) e LVd (b).

Tabela 19. Sequência de distribuição de Cu nas diferentes frações, em função dos tratamentos, para os dois solos estudados

Tratamento	PVd	LVd
TES	FMO>FR>FT>FOFeC>FS=FOFeMC	FR>FMO>FOFeC>FOFeMC>FT>FS
CL1	FMO>FR>FT>FS=FOFeMC=FOFeC	FR>FMO>FOFeMC=FOFeC>FT>FS
CL2	FMO>FR>FT>FS=FOFeMC=FOFeC	FR>FMO>FOFeMC=FOFeC>FT>FS
CL3	FMO>FOFeMC>FS>FOFeC>FR>FT	FMO>FOFeMC>FR>FOFeC>FT>FS
LE1	FMO>FR>FT>FS>FOFeC>FOFeMC	FMO>FR>FOFeC>FOFeMC>FT>FS
LE2	FMO>FOFeMC>FT>FR>FOFeC>FS	FMO>FR>FOFeMC>FOFeC>FT>FS
LE3	FMO>FT>FOFeMC>FS>FOFeC>FR	FMO>FOFeMC>FR>FOFeC>FT>FS

De forma geral, os maiores percentuais de Cu foram determinados para as frações FMO e FR, para ambos os solos estudados.

Observa-se no PVd que os maiores percentuais de Cu na FMO foram verificados para os tratamentos com aplicação de CL, aumentando esta fração com o aumento da dose. O percentual de Cu determinado na FMO foi de 78% para o tratamento CL3. Para os tratamentos com LE, verificou-se a diminuição nos percentuais de Cu nesta fração com o aumento das doses adicionadas, variando de 61, 50, 46%, respectivamente, para os tratamentos, LE1, LE2, LE3. Já para o LVd, para os tratamentos com CL, foi encontrado um percentual de 52% de Cu na FMO para o tratamento CL3. Para o LE, também foi observado maior percentual de Cu associado ao tratamento que recebeu a maior dose do resíduo adicionado, com valor de 47% para o tratamento LE3. O aumento das doses contribuiu para a diminuição do percentual de Cu na fração FR, principalmente para os tratamentos CL3 e LE3, para ambos os solos.

Os percentuais de Cu nas frações mais imediatamente disponíveis foram baixos. Para o PVd, o Cu na FS foi determinado no tratamento que recebeu a maior dose do CL e para todos os tratamentos que receberam LE, no qual foi observado um percentual de Cu na FS de 12% para o tratamento LE3. Para o LVd, o Cu na FS apareceu apenas para os tratamentos que receberam as maiores doses dos resíduos, entretanto em percentual inferior a 2%. No PVd, o Cu na fração FT foi detectado em todos os tratamentos, com maior percentual determinado para o tratamento LE3, em torno de 18%, e o

menor, para o tratamento CL3, cerca de 2%. Para o LVd, o maior percentual de Cu nesta fração foi verificado para o tratamento LE3, cerca de 4%.

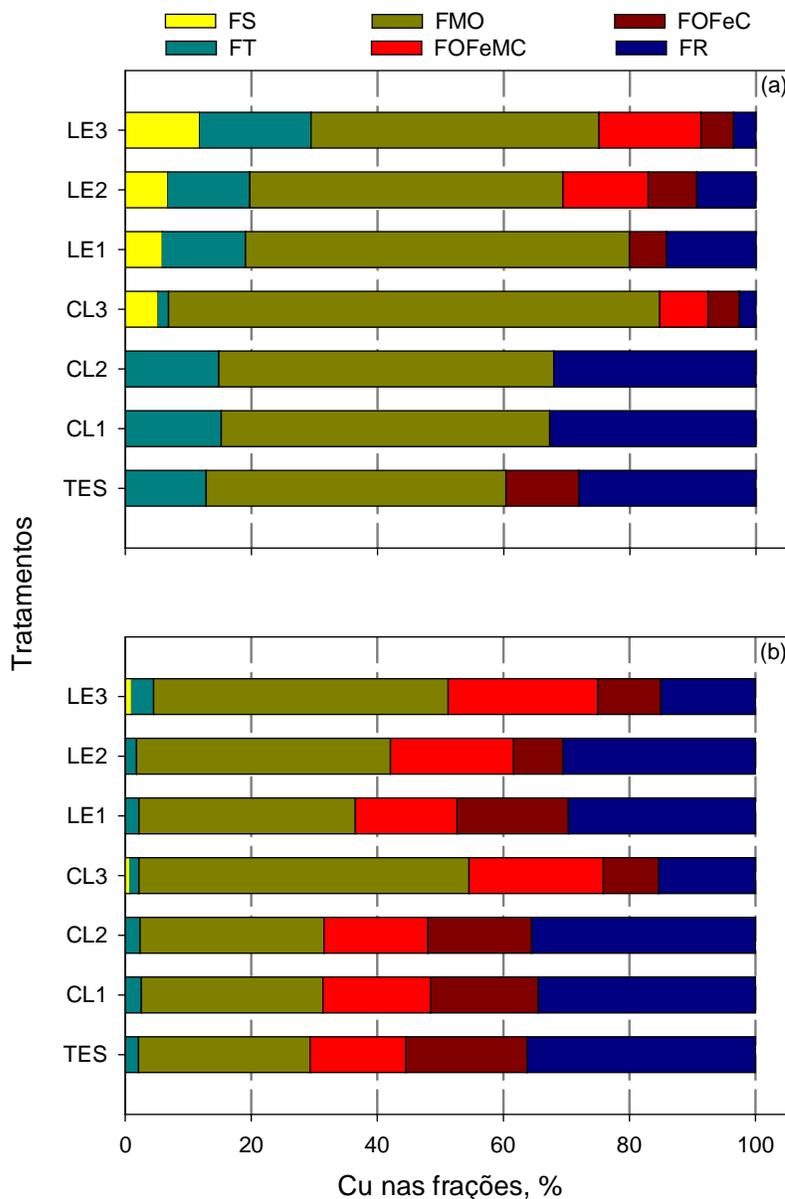


Figura 9. Distribuição relativa do Cu nas frações solúvel (FS), trocável (FT), ligado à matéria orgânica (FMO), ligado a óxidos ferro mal-cristalizados (FOFeMC), ligado a óxidos de ferro cristalizados (FOFeC) e residual (FR), para os solos PVd (a) e LVd (b), em função dos tratamentos com adição de doses crescentes de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE).

Para as demais frações FOFeMC e FOFeC, as os percentuais de Cu foram baixos, principalmente para o PVd, sendo detectado apenas nos tratamentos que receberam as maiores doses dos resíduos em conjunto com a adição desse metal, e nos tratamentos que receberam LE. Em contraste, para o LVd, foram determinados percentuais de Cu nas frações FOFeMC e FOFeC, em valores menores que 24%, em ambas as frações.

A maior retenção de Cu pela fração orgânica confirma a capacidade deste metal em formar complexos estáveis com a matéria orgânica, pelas reações com os grupos COOH e OH fenólicos (Schnitzer, 1969). A complexação do Cu pela matéria orgânica do solo é a mais forte entre os metais de transição divalentes. Os grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, presentes em compostos húmicos, formam estruturas negativas carregadas que apresentam grande afinidade pelo Cu (Sodré et al., 2001). O alto grau de seletividade da matéria orgânica pelo Cu se deve à formação de complexos de esfera interna, também conhecida como adsorção específica (Guilherme e Anderson, 1998).

Gaivizzo (2001), em um experimento de longa duração com adição de lodo industrial, observou aumento na participação do Cu nas formas orgânica e residual. Resultados semelhantes foram obtidos por Costa (2005), em solos do Estado do Rio Grande do Sul, observando predomínio de maiores percentuais de Cu nas frações FMO e FR. Borges e Coutinho (2004) estudaram a distribuição de metais pesados em solos após aplicação de biossólido e observaram maiores percentuais de Cu associado à FMO para um solo arenoso e às frações de óxidos para um solo argiloso.

iv) Níquel

A sequência de distribuição de Ni nas diferentes frações avaliadas, para cada tratamento, seguiu a ordem apresentada na Tabela 20. Na Figura 10, é apresentada a distribuição percentual de Ni nas diferentes frações avaliadas, para os solos PVd (a) e LVd (b).

Tabela 20. Sequência de distribuição de Ni nas diferentes frações, em função dos tratamentos, para os dois solos estudados

Tratamento	PVd	LVd
TES	FMO>FR>FT>FS=FOFeMC>=FOFeC	FR>FMO>FT>FS>FOFeC>FOFeMC
CL1	FMO>FR>FT>FS=FOFeMC>=FOFeC	FR>FMO>FT>FS>FOFeC>FOFeMC
CL2	FMO>FR>FT>FS=FOFeMC>=FOFeC	FR>FMO>FT>FOFeMC>FS>FOFeC
CL3	FR>FMO>FT>FS=FOFeMC>=FOFeC	FR>FMO>FT>FS>FOFeC>FOFeMC
LE1	FR>FMO>FT>FS=FOFeMC>=FOFeC	FR>FMO>FT>FOFeC>FS>FOFeMC
LE2	FMO>FR>FT>FS=FOFeMC>=FOFeC	FR>FMO>FT>FOFeC>FS>FOFeMC
LE3	FMO>FR>FT>FS=FOFeMC>=FOFeC	FR>FMO>FT>FOFeC>FS>FOFeMC

Para o PVd, o Ni foi detectado apenas nas frações FT, FMO e FR para todos os tratamentos, apresentando resultados semelhantes entre os tratamentos, para cada fração. Os maiores percentuais de Ni foram obtidos para as frações FMO e FR. No LVd, foi constatada a distribuição de Ni em todas as frações, com predomínio da FR, seguida da FMO.

De modo geral, os percentuais de Ni na fração matéria orgânica para o PVd variou no intervalo de 33-47% entre os tratamentos, sendo que os menores percentuais foram verificados para os tratamentos que receberam as maiores doses dos resíduos, de 33 e 39% de Ni respectivamente para os tratamentos CL3 e LE3. Para o LVd, o intervalo variou em torno de 19-30%, no qual foram obtidos percentuais de 24 e 19% de Ni para os tratamentos que receberam CL e LE, respectivamente, na maior dose. Para a FR, no PVd esse intervalo variou em torno de 34-50%, enquanto no LVd o intervalo foi de 35-55%.

No solo PVd, a presença de Ni nas formas mais prontamente disponíveis foi verificada apenas para a fração FT. Foram obtidos percentuais de Ni em torno de 24 e 27% para os tratamentos CL3 e LE3, respectivamente. Para o LVd, o Ni foi detectado na fração FS em todas os tratamentos, sendo o maior percentual determinado para o tratamento testemunha, com cerca de 10% do Ni encontrado nesta fração, e valores inferiores a 8% para os demais tratamentos. Já para o Ni na fração FT, o maior percentual foi obtido no tratamento LE3, o que corresponde a um percentual de 19%, com valores semelhantes para os demais tratamentos, com percentual variando entre 10 e 15%. Já para as frações FOFeMC e FOFeC, foram obtidos baixos percentuais de Ni para o solo LVd, enquanto que para o PVd não foi detectada a presença de Ni nestas frações. Este resultado pode ser explicado em função da baixa concentração de óxidos de ferro determinada no solo PVd. Foram obtidos os

valores de óxido de Fe na forma cristalina (Fed) e mal cristalizada (Feo), em torno de $9,7 \text{ g kg}^{-1}$ e $1,1 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente. Portanto, possivelmente as concentrações de Ni extraído nesta fração sejam baixas, não sendo detectadas pelo método de quantificação empregado.

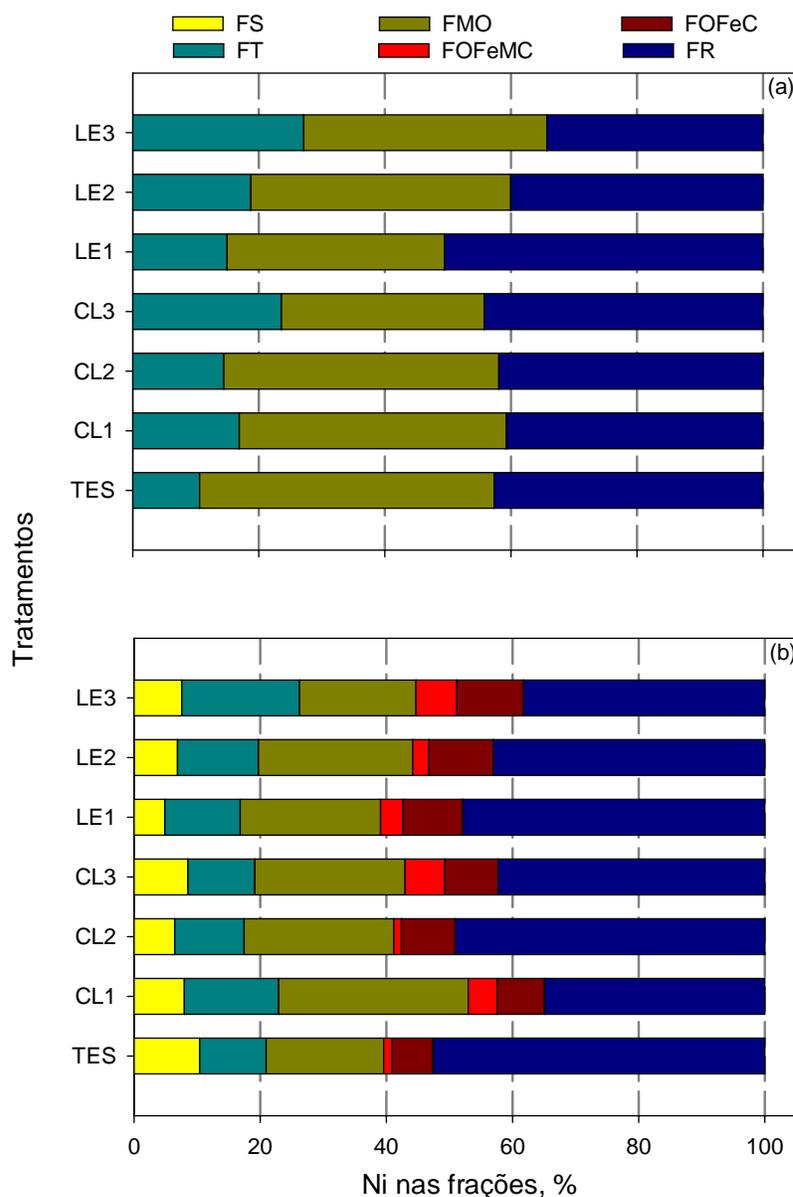


Figura 10. Distribuição relativa do Ni nas frações solúvel (FS), trocável (FT), ligado à matéria orgânica (FMO), ligado a óxidos ferro mal-cristalizados (FOFeMC), ligado a óxidos de ferro cristalizados (FOFeC) e residual (FR), para os solos PVd (a) e LVd (b), em função dos tratamentos com adição de doses crescentes de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE).

Segundo Hayes e Traina (1998), o Ni é fortemente adsorvido à matéria orgânica, óxidos e argilominerais. O Ni no solo pode ser dividido aproximadamente nos seguintes compartimentos: 58% na forma residual, 12% liagado à matéria orgânica, 15% associado a óxidos de Fe e Mn, 9% na forma trocável e 6% na forma solúvel (Kabata-pendias e Pendias, 2001).

Gaivizzo (2001), em um experimento de longa duração com adição de lodo industrial, observou maior concentração do Ni na fração residual para os tratamentos que não receberam adição de lodo e aumento da concentração do elemento nas formas solúvel, orgânica e residual onde houve adição de metais na forma de sais solúveis. Por outro lado, Costa (2005) observou que os maiores percentuais de Ni predominaram na FR. Reis (2002), estudando a distribuição e biodisponibilidade de Ni em dois solos com aplicação de NiCl₂ e bio sólido, observou-se que nos tratamentos com adição do sal, houve um aumento da concentração de Ni nas frações mais disponíveis, enquanto para os tratamentos com a aplicação de bio sólido o Ni predominou nas frações mais fortemente retidas.

4.5.3 Mobilidade e disponibilidade de Pb, Zn, Cu e Ni nos solos

As médias das distribuições dos metais nos solos tratados com CL e LE e a soma das frações mais prontamente disponíveis (FS+FT) são apresentadas na Tabela 21. Observa-se que, em geral, os maiores percentuais dos metais pesados encontram-se associados às frações FMO e FR.

Tabela 21. Sequência de distribuição de Pb, Zn, Cu e Ni nas diferentes frações, em função da média dos tratamentos para cada resíduo, para os dois solos estudados

Metais	Tratamentos	PVd	LVd
Pb	TES	FR>FMO>FS+FT>FOFeMC+FOFeC	FR>FMO>FS+FT>FOFeMC+FOFeC
	CL	FMO>FR>FOFeMC+FOFeC>FS+FT	FMO>FOFeMC+FOFeC+FR+FS+FT
	LE	FMO>FR>FOFeMC+FOFeC>FS+FT	FMO>FOFeMC+FOFeC+FR+FS+FT
Zn	TES	FMO>FOFeMC+FOFeC>FS+FT>FR	FR>FOFeMC+FOFeC+FMO+FS+FT
	CL	FMO>FOFeMC+FOFeC>FR>FS+FT	FMO>FR>FOFeMC+FOFeC>FS+FT
	LE	FS+FT>FOFeMC+FOFeC>MO>FR	FR>FS+FT>FOFeMC+FOFeC>FMO
Cu	TES	FMO>FR>FS+FT>FOFeMC+FOFeC	FOFeMC+FOFeC>FR>FMO>FS+FT
	CL	FMO>FOFeMC+FOFeC>FS+FT>FR	FMO>FOFeMC+FOFeC+FR+FS+FT
	LE	FMO>FS+FT>FOFeMC+FOFeC>FR	FMO>FOFeMC+FOFeC+FR+FS+FT
Ni	TES	FMO>FR>FS+FT>FOFeMC+FOFeC	FR>FS+FT>FMO>FOFeMC+FOFeC
	CL	FMO>FR>FS+FT>FOFeMC+FOFeC	FR>FMO>FS+FT>FOFeMC+FOFeC
	LE	FMO>FR>FS+FT>FOFeMC+FOFeC	FR>FS+FT>FMO>FOFeMC+FOFeC

Os resultados apresentados para a distribuição dos metais pesados nas diferentes frações, considerando a média dos tratamentos, revelam que para o LVd, os maiores percentuais dos metais pesados foram obtidos para a FR para o tratamento testemunha, com exceção do Cu. Para os tratamentos com adição de CL e LE, os maiores percentuais foram encontrados para a FMO. Para o PVd, os maiores percentuais dos metais pesados foram obtidos para a FMO, com exceção do Pb no tratamento testemunha e do Zn no tratamento com LE.

Os resultados da análise mineralógica revelam que ambos os solos apresentam na fração argila a presença de caulinita, quartzo e minerais 2:1. Os resultados da análise de textura apresentados na Tabela 7 permitem classificar o solo LVd como argiloso (54% de argila) e o PVd como areia-franca (83% de areia). Quanto aos resultados de óxidos de Fe na forma cristalina (Fed) e mal cristalizada (Feo), foram obtidos os seguintes valores para os solos estudados: LVd, Fed: 148,8 g kg⁻¹ e Feo: 10,4 g kg⁻¹; PVd, Fed: 9,7 g kg⁻¹ e Feo: 1,1 g kg⁻¹. Em condições naturais, o teor de C orgânico do LVd (14,0 g kg⁻¹) é aproximadamente três vezes maior do que o teor determinado no PVd (5,5 g kg⁻¹) (Tabela 7). Esses resultados são importantes porque expressam a capacidade que esses solos apresentam em reter metais pesados. Desta forma, pode-se dizer que o LVd apresenta uma maior capacidade de imobilizar os metais pesados, enquanto o PVd apresenta menor capacidade de reter esses elementos no solo, e neste caso, de acordo com as características apresentadas, a matéria orgânica seria possivelmente o principal atributo desse solo para a imobilização desses elementos. Araújo et al. (2002) estudaram a relação entre a adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil e observaram que as variáveis que mais contribuíram para a adsorção de metais pesados foram o carbono orgânico, capacidade de troca de cátions efetiva, pH, argila e alumínio total. Borges e Coutinho (2004) estudaram a distribuição de metais pesados após aplicação de biossólido e observaram, em um solo arenoso, maiores proporções dos metais associados às frações mais disponíveis (trocável e orgânica), em comparação à distribuição em um solo argiloso.

No presente estudo, constatou-se modificações nos atributos químicos dos solos com a aplicação dos resíduos, conforme verificado na

Tabela 15, sendo a intensidade dessas modificações variável com o tipo de resíduo aplicado. Observou-se para os tratamentos que receberam CL a manutenção do pH em valores acima de 5,8. Para os tratamentos com LE, observou a redução do pH do solo, obtendo-se os menores valores para o tratamento LE3, em torno de 3,8 e 4,7, respectivamente para os solos PVd e LVd. Assim, nota-se para o tratamento LE3 no PVd maiores percentuais de Zn na forma FS+FT. Possivelmente o maior percentual de Zn em formas mais disponíveis tenha sido influenciado pelo valor de pH do solo. Estudos sobre a redistribuição de Cd, Cu, Pb e Zn em solos em função do pH e tempo de incubação, conduzidos por Melo et al. (2008), indicaram que a calagem provocou uma redução nos teores dos metais na fração trocável e aumentos nas frações matéria orgânica, óxidos de ferro mal cristalino e cristalino. Borges e Coutinho (2004) também encontraram resultados semelhantes com a elevação do pH do solo em solos tratados com biossólidos.

Contudo, as características dos resíduos e seus efeitos sobre os atributos dos solos podem afetar a distribuição dos metais pesados nos compartimentos do solo ao longo do tempo. Comparando-se os dois resíduos estudados, sabe-se que o CL é um material resultante da decomposição aeróbia e termófila da fração orgânica do lixo doméstico por comunidades microbianas quimiorganotróficas existentes no próprio lixo. Durante o processo de compostagem, os compostos orgânicos podem quelatar metais e formar moléculas estáveis e, portanto, a liberação desses metais do resíduo para o solo pode se dar de forma mais lenta. Por outro lado, o LE, que é um material semi-sólido, resultante do tratamento dos esgotos ou de águas servidas, é um resíduo orgânico mais facilmente decomponível no solo, em comparação ao CL. Como apresentado e discutido anteriormente, referente à distribuição dos metais pesados nos resíduos estudados, no CL os metais pesados encontram-se em formas menos disponíveis, enquanto no LE, em geral, esses elementos encontram-se associados a frações de média e maior disponibilidade. Conseqüentemente, mais fácil será a liberação dos metais pesados presentes nesse resíduo ao solo e o seu destino no ambiente dependerá das características químicas do meio. Neste contexto, pode-se afirmar também que o LE apresenta um efeito mais imediato sobre os atributos do solo.

A mobilidade dos metais pesados no solo pode ser avaliada em função da sua concentração associada às frações mais fracamente vinculadas aos componentes do solo (Kabala e Singh, 2001). Neste caso, refere-se aos metais associados às frações FS e FT. As formas dos metais associadas a estas frações são consideradas mais prontamente disponíveis e, portanto, de maior mobilidade no solo. Para tanto, aplicou-se aos dados obtidos na extração sequencial o índice “fator mobilidade” (FM), utilizado por Kabala e Singh (2001), para facilitar a comparação entre as frações dos metais em solos com atributos químicos e físicos diferentes. Uma vez que os metais associados às frações FMO, FOFeMC, FOFeC e FR são menos móveis no solo, sendo mais fortemente vinculadas aos constituintes do solo do que as frações FS e FT, o referido índice descreve o potencial de mobilidade dos metais no solo. De acordo com Ma e Rao (1997), os altos valores para o fator mobilidade têm sido interpretados como indicativos de alta disponibilidade de metais pesados em solos. Os resultados para o FM são apresentados na Figura 11 (Apêndice 6).

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o FM aumentou para todos os metais com o aumento da dose dos resíduos adicionados, concomitantemente ao aumento dos teores de metais pesados aportados aos solos via resíduos. Os maiores valores do FM foram obtidos para o PVd, com exceção dos metais Pb e Ni. Os resultados obtidos também permitem afirmar que os tratamentos com adição de LE apresentaram os maiores valores de FM.

Considerando-se o tratamento testemunha e a média dos tratamentos que receberam LE e CL, estimou-se a sequência de mobilidade para os metais estudados com base no FM: PVd - Ni>Zn>Cu>Pb; LVd - Zn>Cu>Ni>Pb. Tal resultado permite inferir que os metais Ni (PVd) e Zn (LVd) são os metais que apresentam maior mobilidade nos solos, ocorrendo o inverso com o Pb, independentemente do solo. Como já mencionado anteriormente, a mobilidade dos metais depende tanto das características do meio como também das características de cada metal, tais como potencial iônico, constante de hidrólise e eletronegatividade. Segundo essas características, o Zn e o Ni seriam considerados de maior mobilidade, comparativamente ao Cu e Pb. Além disso, vale ressaltar que nos tratamentos que receberam os resíduos enriquecidos com sais solúveis o maior aporte foi

observado para o Pb, conforme apresentado no Apêndice 2. Possivelmente, a competição pelos sítios de adsorção dos minerais e matéria orgânica tenha sido favorecida para o Pb. De modo geral, esse elemento apresenta baixa mobilidade nos solos, como já discutido anteriormente, e os resultados obtidos corroboram aqueles reportados na literatura.

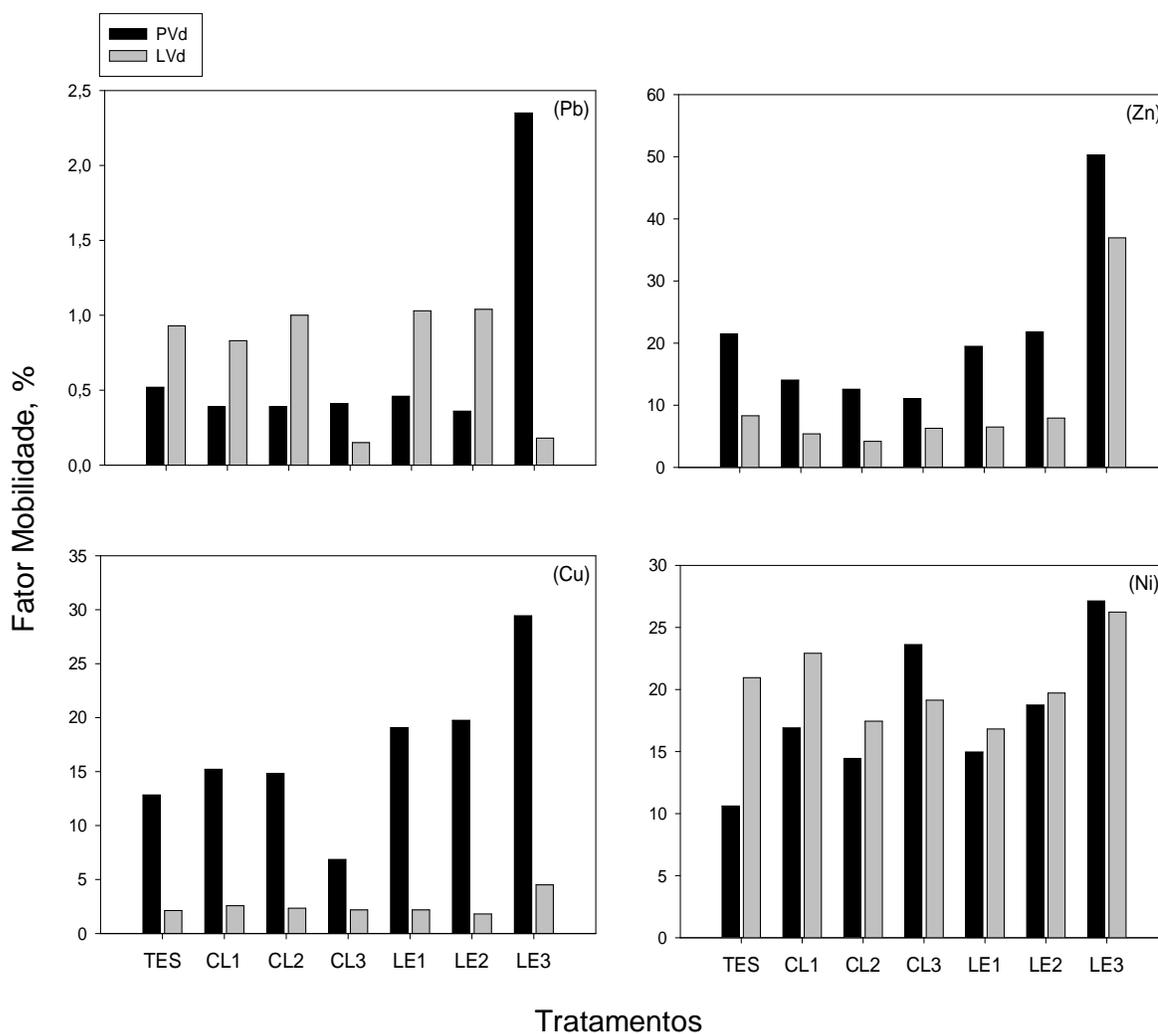


Figura 11. Fator mobilidade para Pb, Zn, Cu e Ni na camada superficial dos solos PVD e LVd, tratados com doses crescentes de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE).

A adsorção competitiva de metais pesados tem sido relatada por muitos pesquisadores há algumas décadas. Basta e Tabatabai (1992) obtiveram isotermas de adsorção competitiva de Cd, Cu, Zn, Ni e Pb em função do pH de dois solos (Haplaquolls e Hapludols) e observaram aumento de

competição conforme se aumentaram as concentrações iniciais dos metais. Em geral, a afinidade dos metais para ambos os solos foi: $Pb > Cu > Ni \geq Cd \sim Zn$. Echeverría et al. (1998) também utilizaram isotermas para explicar o comportamento competitivo desses metais em três solos (Calcixerollic Xerochrept, Paralithic Xerorthent e Lithic Haplumbrept) e concluíram que o Cu e Pb foram adsorvidos em grande quantidade e principalmente com uma força de ligação mais elevada, se comparados com Cd, Ni e Zn. A retenção, nesse caso, estaria relacionada ao teor de matéria orgânica dos solos, o que possibilitou a formação de complexos mais estáveis.

No geral, as diferentes características físicas e químicas entre os dois solos estudados justificam o maior FM para o solo PVd. Como já apresentado anteriormente esse solo tem textura arenosa e apresenta baixos teores naturais de matéria orgânica e óxidos de ferro. Além disso, a aplicação desses resíduos pode influenciar os atributos do solo, promovendo a redistribuição desses metais nos compartimentos do solo, com consequências na sua mobilidade. Esses resultados mostram os cuidados que devem ser tomados quanto à aplicação de resíduos urbanos em solos, pois podem apresentar riscos ambientais.

4.6 Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- i) os teores totais de Pb, Zn, Cu e Ni nas amostras de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) não excederam os valores permissíveis para uso agrícola destes resíduos;
- ii) para os resíduos, o maior percentual de cada metal foi determinado na fração orgânica (FMO);
- iii) nos resíduos, destacam-se os percentuais obtidos para Zn e Ni nas frações mais imediatamente disponíveis (solúvel+trocável);
- iv) a extração sequencial foi eficiente em inferir sobre o potencial de mobilidade e de disponibilidade dos metais pesados nos resíduos estudados, mostrando que o LE apresenta um potencial maior de disponibilidade dos metais pesados a curto prazo, comparativamente ao CL, que apresenta os metais associados, em sua maioria, a frações menos disponíveis;

- v) houve a tendência de aumento dos teores de metais pesados nos solos com o incremento das doses dos resíduos;
- vi) os maiores percentuais dos metais Pb, Zn, Cu e Ni nos solos ocorrem nas frações orgânica e residual, independente do solo e resíduo aplicado;
- vii) os metais Zn e Ni apresentam características de maior mobilidade no solo, podendo representar maior risco ambiental, principalmente no argissolo (PVd), de textura arenosa;
- viii) as modificações nos atributos químicos dos solos em função da aplicação dos resíduos, principalmente para os tratamentos que receberam lodo de esgoto, possivelmente afetaram a disponibilidade dos metais, em especial o Zn.

5. ESTUDO II: VALIDAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO PARA IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EM RESÍDUOS E SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO E COMPOSTO DE LIXO

5.1 Introdução

Grandes volumes de águas residuárias e de lixo urbano são gerados anualmente em todo o mundo. Uma parte destas águas é tratada biologicamente com a finalidade de torná-las menos poluídas, de modo a permitir o seu retorno ao ambiente sem que seja agente de poluição. Esse processo de tratamento tem como resultado a produção de lodo de esgoto. Da mesma forma, o lixo urbano tem sido submetido a certos tratamentos, como a compostagem da fração orgânica, com decomposição aeróbia, da qual resulta o composto de lixo.

Em vários países, inclusive no Brasil, a utilização desses resíduos na agricultura tem sido vista como uma prática promissora em virtude de sua potencialidade em aumentar a fertilidade do solo e promover melhorias nas propriedades físicas e químicas. No entanto, esses resíduos podem conter altas concentrações de compostos orgânicos tóxicos e persistentes, cujos efeitos potenciais podem limitar a sua utilização benéfica, devido à possível acumulação de poluentes no solo, nas águas, plantas e subsequente entrada

na cadeia alimentar. Esta situação tem exigido das autoridades normas mais rigorosas para a disposição destes resíduos em solos agrícolas.

Dentre os contaminantes orgânicos presentes nos resíduos, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) constituem uma classe de compostos orgânicos de relevância. Eles são formados e liberados para o ambiente por fontes naturais e antropogênicas. As fontes naturais incluem vulcões e incêndios florestais, enquanto as fontes antropogênicas vêm principalmente da queima de combustíveis fósseis. Esses poluentes têm uma alta persistência no ambiente, baixa biodegradabilidade e alta lipofilidade e alguns deles apresentam alta toxicidade (Vo-Dinh et al., 1998; Dabestani e Ivanov, 1999).

Os HAPs foram reconhecidos como poluentes prioritários em vários países, devido a sua toxicidade e altas cargas de emissão. Foram incluídos em listas de poluentes prioritários de vários órgãos ambientais, tais como a Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças (ATSDR), a Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC), a Comunidade Européia (CE) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), devido suas propriedades mutagênicas e cancerígenas (ATSDR, 1996; IARC, 2002; CEE, 1986; USEPA, 1977). A USEPA selecionou 16 HAPs considerados mais frequentes e/ou perigosos, a serem analisados em amostras ambientais, a saber: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno. Os seguintes HAPs têm sido classificados possivelmente como cancerígenos: benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-c,d)pireno (USEPA, 1977, 2002).

A aplicação desses resíduos pode aumentar os teores de HAPs em solos agrícolas (Shu et al., 2000; Pino et al., 2000; Oleszczuk e Baran, 2005). No solo, os HAPs podem sofrer várias transformações, tais como volatilização e biodegradação, e também ser absorvidos por plantas (Moreda et al., 1998), o que pode causar problemas potenciais pela contaminação da cadeia alimentar. Nesse sentido, faz-se necessário conhecer os níveis destes contaminantes nos resíduos quando estes são usados como adubos orgânicos. Os HAPs, tais

como fenantreno, antraceno e pireno, por exemplo, são persistentes e difíceis de remover. Apresentam baixa mobilidade em solos argilosos, devido à baixa solubilidade em água e uma forte tendência para interagir com os argilominerais e a matéria orgânica (Luthy et al., 1997). Considerando estes problemas, é necessário o monitoramento dos níveis de HAPs em resíduos e em áreas de disposição.

A determinação analítica de poluentes orgânicos, como os HAPs, em solos e sedimentos geralmente envolve o emprego de métodos complexos e extensos de preparação de amostras, principalmente devido à dificuldade em conseguir uma separação seletiva e quantitativa dos analitos em amostras sólidas. Nos últimos anos, vários métodos analíticos têm sido descritos na literatura para a determinação de HAPs em amostras ambientais sólidas, principalmente de solos agrícolas e de sedimentos (Pino et al., 2000; Moreda, 1998; Luthy, 1997; Pena et al., 2007). A maioria destes métodos é baseada na determinação dos compostos por cromatografia líquida com detector de ultravioleta (UV-visível) e fluorescência (Kayali-Sayadi et al., 2000), e por cromatografia gasosa - espectrometria de massa (GC-MS) (Bucu et al., 2004; Ma et al., 2005).

Tradicionalmente, os procedimentos de preparação de amostras para a determinação de HAPs em solos são morosos e exigem, em geral, grandes volumes de solventes potencialmente tóxicos (Sánchez-Brunete et al., 2006). A extração Soxhlet é considerada como o método padrão para a extração de HAPs em sólidos, embora a extração exija muito tempo e grandes volumes de solventes orgânicos (Szolar et al., 2002). Como alternativas, diversas técnicas, tais como a extração líquida pressurizada ou acelerada com solvente (PLE ou ASE) (Wang et al., 2007), a extração ultra-sônica (Lombas-Garcia et al, 1998), a sonicação (Kayali-Sayadi et al., 2000; Touraud et al., 1998), a extração com fluido supercrítico (SFE) (Lombas-Garcia et al, 1998) e a extração assistida por microondas (Pena et al., 2007; Wang et al., 2007), têm sido utilizadas na análise de HAPs em amostras de solo. No entanto, alguns destes procedimentos exigem altos volumes de solvente e instrumentação cara. Para tanto, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos que sejam simples, rápidos, econômicos e que apresentem boa reprodutibilidade,

permitindo a sua adoção e aplicação no monitoramento de tais compostos em resíduos e áreas de disposição.

5.2 Hipótese

Aplicações sucessivas de composto de lixo e de lodo de esgoto no solo, ao longo do tempo, podem levar ao acúmulo de contaminantes orgânicos, incluindo os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), resistentes à degradação no solo.

5.3 Objetivos

Os objetivos específicos deste estudo são:

- i) otimizar e validar um método para a determinação de HAPs em solos tratados com resíduos urbanos;
- ii) identificar e quantificar HAPs em dois solos tratados com composto de lixo e lodo de esgoto dois anos após o encerramento das aplicações sucessivas destes resíduos.

5.4 Material e Métodos

5.4.1 Solos e resíduos orgânicos utilizados

Para o presente estudo, foram coletadas amostras de solos nas unidades experimentais, na camada de zero a 20 cm, em dezembro de 2005, portanto dois anos após o encerramento das aplicações sucessivas dos resíduos. Os dois solos em estudo são classificados como um Latossolo Vermelho Distroférrico nitossólico (LVd) e um Argissolo Vermelho Distrófico arênico (PVd) (EMBRAPA, 1999) (mais detalhes apresentados no item 3). As amostras coletadas foram secas ao ar, passadas em peneiras com orifícios de 2 mm e moídas em gral de ágata.

As amostras dos resíduos orgânicos, composto de lixo (CL) e o lodo de esgoto (LE), foram coletadas em outubro de 2007, na Usina de Compostagem do Departamento Municipal de Limpeza Urbana (DMLU) e na Estação Piloto de Tratamento Anaeróbio de Esgoto da Vila Esmeralda, do Departamento Municipal de Águas e Esgoto (DMAE), ambos da Prefeitura de

Porto Alegre, RS. Após homogeneização, os resíduos foram liofilizados e armazenados em frascos de vidro.

As amostras de solo e de resíduos orgânicos foram armazenadas em congelador e, posteriormente, submetidas às análises.

5.4.2 Análise química

5.4.2.1 Caracterização química dos solos e resíduos orgânicos

Nos solos, foram determinados os seguintes atributos químicos: pH em água (1:1), P e K disponíveis; Ca, Mg e Al trocáveis; C orgânico e os teores totais dos metais pesados Cu, Zn, Ni e Pb. Nos resíduos orgânicos também foram determinados os seguintes atributos químicos: pH, relação C/N, NH_4^+ , NO_3^- e os teores totais de N, P, K, Fe, Mn, Ca, Mg, S, Na, Cu, Zn, Ni e Pb, conforme descrito no item 4.4.1.1.

5.4.2.2 Determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Química Analítica da Escola Politécnica da Universidade de Sevilha, Espanha, em parceria com o Grupo de Pesquisa *Análisis Químico Industrial y Medioambiental* da Universidade de Sevilha.

i) Solventes, reagentes, padrões e materiais utilizados nas extrações

Foram utilizados os solventes acetonitrilo, metanol e água grau HPLC, adquiridos da Romil Ltd. (Barcelona, Espanha). Os solventes hexano e acetona (grau HPLC) e o sulfato de sódio anidro (grau analítico) foram adquiridos da Panreac (Barcelona, Espanha). Solução padrão de 16 HAPs (naftaleno (Naf), acenaftileno (Aceftl), acenafteno (Aceft), fluoreno (Fluo), fenantreno (Fen), antraceno (Antr), fluoranteno (Flu), pireno (Pir), benzo(a)antraceno (B[a]A), criseno (Cri), benzo(b)fluoranteno (B[b]F), benzo(k)fluoranteno (B[k]F), benzo(a)pireno (B[a]P), dibenzo(a,h)antraceno (D[ah]A), benzo(g,h,i)perileno (B[ghi]P) e indeno(1,2,3-cd)pireno (Ind), na concentração de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tolueno, foi adquirida da empresa Dr.

Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha). Para extração em fase sólida, foram adquiridos cartuchos OASIS HLB (60 mg), da Waters (Milford, MA, USA). Foram utilizados na etapa de extração: banho ultra-som, tubos de vidro de 12 mL e centrífuga.

ii) Otimização e validação do método analítico

Para a otimização e validação do método, foram usadas as amostras de solos do experimento que não tiveram adição dos resíduos. As amostras de solo foram dopadas com os 16 HAPs considerados prioritários pela USEPA. Ressalta-se que os HAPs acenafteno e fluoreno foram determinados juntos (Aceft+Fluo). Foram utilizados 2 g de solo, em triplicata. A concentração dopada para cada HAPs foi de 0,5 mg kg⁻¹. O processo de otimização e validação do método foi realizado em três ensaios, conforme apresentados na Tabela 22 e brevemente descritos:

- a) Ensaio 1 – seleção do solvente de extração. Utilizou-se três diferentes solventes de extração: metanol, acetona, hexano e uma mistura de acetona:hexano (1:1).
- b) Ensaio 2 – seleção do número de extrações e volume de solvente. Foram realizados três testes, combinando número de extrações e quantidade de solvente: 1x9 mL, 2x6 mL e 3x3 mL.
- c) Ensaio 3 – seleção do tempo de extração. Foram considerados dois tempos: 10 e 20 min por cada extração.

Tabela 22. Ensaios realizados para a seleção do método analítico

<i>Ensaio 1 – Seleção do solvente</i>			
Solvente	Número de extrações	Volume total (mL)	Tempo total de extração em ultra-som (min)
Metanol	3	9	30
Acetona	3	9	30
Hexano	3	9	30
Acentona:Hexano (1:1)	3	9	30
<i>Ensaio 2 – Seleção do número de extrações e do volume do solvente</i>			
	1	9	10
Acetona:Hexano (1:1)	2	12	20
	3	9	30
<i>Ensaio 3 – Seleção do tempo de extração</i>			
Acetona:Hexano (1:1)	2	12	20
	2	12	40

Todos os parâmetros para a otimização dos métodos foram selecionados conforme os resultados de recuperação determinados, posteriormente, para cada ensaio. Para a validação do método foram determinados os seguintes parâmetros:

a) curva de calibração e limites de detecção e de quantificação - a curva de calibração mista para os 16 HAPs foi obtida por diluição da solução de estoque e preparada em acetonitrilo. Foram preparados seis pontos de concentração na faixa de 10 a 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada composto. A curva de calibração foi gerada por regressão linear em função dos picos das áreas encontrados para cada composto analisado, em função das suas respectivas concentrações. Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram estabelecidos experimentalmente pela análise da curva de calibração contendo os compostos de HAPs em diferentes concentrações. Cada ponto da curva de calibração foi determinado três vezes, observando-se a variação na área em função da concentração para cada composto. O LOD e LOQ, que correspondem, respectivamente, à menor quantidade de um analito que pode ser detectado e à menor quantidade de um analito que pode ser quantificado, foram calculados mediante a definição IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), utilizando as curvas analíticas obtidas para os compostos de interesse (Long, 1983). Os valores de LOD e de LOQ são determinados segundo as seguintes expressões:

$$\text{LOD} = 3\sigma/S$$

$$\text{LOQ} = 10\sigma/S$$

em que: σ = desvio padrão dos valores de Y no ponto de intercepto com a regressão linear

S = coeficiente angular da regressão

b) estudo de recuperação e repetibilidade – para o estudo de recuperação, as amostras de solo foram dopadas com os 16 HAPs, na concentração de 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de solo para cada HPA. Amostras dopadas com HAPs e sem adição de HAPs foram analisadas em triplicata. A recuperação foi calculada pela diferença entre as amostras dopadas e não dopadas, e comparada à concentração padrão conhecida. A repetibilidade do método foi avaliada

pelo desvio padrão relativo associado à medição de cada HPA nos testes realizados durante a recuperação.

Todas as determinações dos HAPs foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por fluorescência e ultravioleta (UV-vis). Foi utilizado um sistema cromatográfico Agilent modelo 1100 (Agilent, USA), constituído por uma bomba binária G1321 A, degaseificador G1379 A e injetor manual Rheodyne modelo 7725i, sendo o volume de injeção de 20 μ L. O sistema também estava equipado com coluna cromatográfica HAPs Lichrospher[®] (250 mm x 3 mm x i.d, 5 μ m) e pré-coluna LiChrosphere[®] 100RP-18 (4mm x 4mm i.d, 5 μ m) (Merck, Darmstadt, Alemanha), termicamente estável a 30^oC. Os dados foram registrados e analisados utilizando o software Agilent.

Os HAPs foram separados por eluição com um gradiente acetonitrilo e água HPLC. As condições aplicadas são apresentadas na Tabela 23. A quantificação foi realizada pelo detector de fluorescência e monitorada no UV-vis usando o sinal UV 254 nm. Entretanto, o acenaftileno, que é um composto não fluorescente, foi determinado por UV-vis. Os comprimentos de onda aplicados para a determinação dos HAPs são apresentados na Tabela 24.

Tabela 23. Fase móvel para determinação dos HAPs

Solvente	A: Acetonitrilo B: Água		
Fluxo	0.5 mL min ⁻¹		
Gradiente	Tempo (min)	A (%)	B (%)
	0	60	40
	3	60	40
	15	100	0
	35	100	0

Tabela 24. Comprimentos de ondas aplicados (excitação-ex e emissão-em)

Composto	λ_{ex}	λ_{em}
	----- nm -----	
Naf	280/330	330
Aceftl	256	*
Aceft + Fluo	280	330
Fen	246	370
Antr	250	406
Flu	280	450
Pir	270	390
BaA	265	380
Cri	265	380
B[b]F	290	430
B[k]F	290	430
B[a]P	290	430
D[ah]A	290	410
B[ghi]P	290	410
Ind	300	500

Composto não fluorescente

iii) Determinação dos HAPs nos resíduos orgânicos e nos solos

Em um tubo de vidro de 12 mL, pesou-se 2 g de amostra (solo ou resíduo) e adicionou-se 2 g de sulfato de sódio anidro previamente seco (400^o C). Posteriormente, foram adicionados 6 mL de uma mistura de acetona:hexano (1:1 v/v) e levado a ultra-som por 10 min. A fase líquida foi separada da fase sólida por centrifugação (4000 rpm) por 10 minutos. Adicionou-se novamente 6 mL da mistura de acetona:hexano (1:1) no tubo e repetiu-se o procedimento anterior, realizando-se duas extrações sucessivas. O extrato final destas extrações foi submetido à extração em fase sólida usando cartucho HLB. Os cartuchos foram previamente acondicionados com 3 mL de metanol e 3 mL de água, sendo, em seguida, passadas as amostras. Os 12 mL finais das extrações foram evaporados com corrente de nitrogênio. O extrato resultante (seco) foi recuperado utilizando-se 0,2 mL de acetonitrilo, sendo posteriormente guardado em congelador até a execução da análise. As determinações dos HAPs foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por fluorescência e ultravioleta (UV-vis), conforme descrito anteriormente.

5.4.3 Análise estatística

A análise estatística para as concentrações dos HAPs foi feita com o software Sanest (Zonta e Machado, 1984), procedendo-se a análise de variância (teste F) e determinando-se as diferenças entre tratamentos pelo teste de comparações múltiplas de Tukey, a 5% de probabilidade.

5.5 Resultados e Discussão

5.5.1 Otimização e validação do método

A otimização e a validação de uma metodologia analítica eficiente para a determinação de HAPs por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é importante para identificar e quantificar com precisão a ocorrência e a distribuição de HAPs em solos tratados com resíduos urbanos e a possível acumulação de compostos mais resistentes à degradação no ambiente. A validação de um método analítico é um procedimento para avaliar se o método é seletivo, linear dentro da faixa de trabalho, exato, preciso e robusto. Os estudos de validação precisam ser representativos e conduzidos de modo que a variação da faixa de concentração e os tipos de amostras sejam adequados.

Para o presente estudo, os resultados dos três ensaios conduzidos para a otimização do método são apresentados na Figura 12. A Figura 12a refere-se ao ensaio 1, que teve como objetivo testar diferentes solventes quanto à eficiência na extração de HAPs em solos. Observa-se que os solventes metanol, acetona e a mistura de acetona:hexano (1:1) extraíram de forma similar os HAPs que apresentam na sua composição 2 e 3 anéis aromáticos. Entretanto, para os compostos que apresentam entre 4-6 anéis aromáticos houve uma redução na eficiência do metanol e da acetona. As maiores taxas de recuperação foram observadas para a mistura de acetona:hexano (1:1). Este fato pode ser explicado em função da polaridade dos solventes utilizados, pois, neste caso, o metanol e acetona são considerados solventes de polaridade média, enquanto o hexano de baixa polaridade. Cavalcante et al. (2008), comparando técnicas de extração de HAPs em sedimento estuário, obtiveram maiores recuperações para compostos de 5-6 anéis utilizando uma mistura de hexano:acetona, comparado aos resultados obtidos para a mistura diclorometano:acetona. Para os autores,

o sistema hexano:acetona promove maior eficiência de extração em virtude da natureza mais apolar, o qual é semelhante aos dos HAPs de massas moleculares maiores. Com esses resultados, a mistura de acetona:hexano (1:1) foi selecionada para os ensaios 2 e 3.

Os resultados para o ensaio 2 são apresentados na Figura 12b. Testou-se o número de extrações e o volume do solvente. Observa-se que as melhores recuperações foram obtidas quando realizadas duas extrações e utilizado um volume de solvente de 6 mL por extração (2x6 mL). De posse desses resultados, buscou-se otimizar o tempo de extração. Os resultados obtidos para o tempo de extração podem ser verificados na Figura 12c. Observa-se que as maiores recuperações foram obtidas para um tempo total de extração de 20 min. Com os resultados obtidos para a otimização do método, adotou-se o seguinte procedimento: solvente de extração - acetona:hexano (1:1); número de extração - 2x6 mL; e tempo total de extração - 20 min.

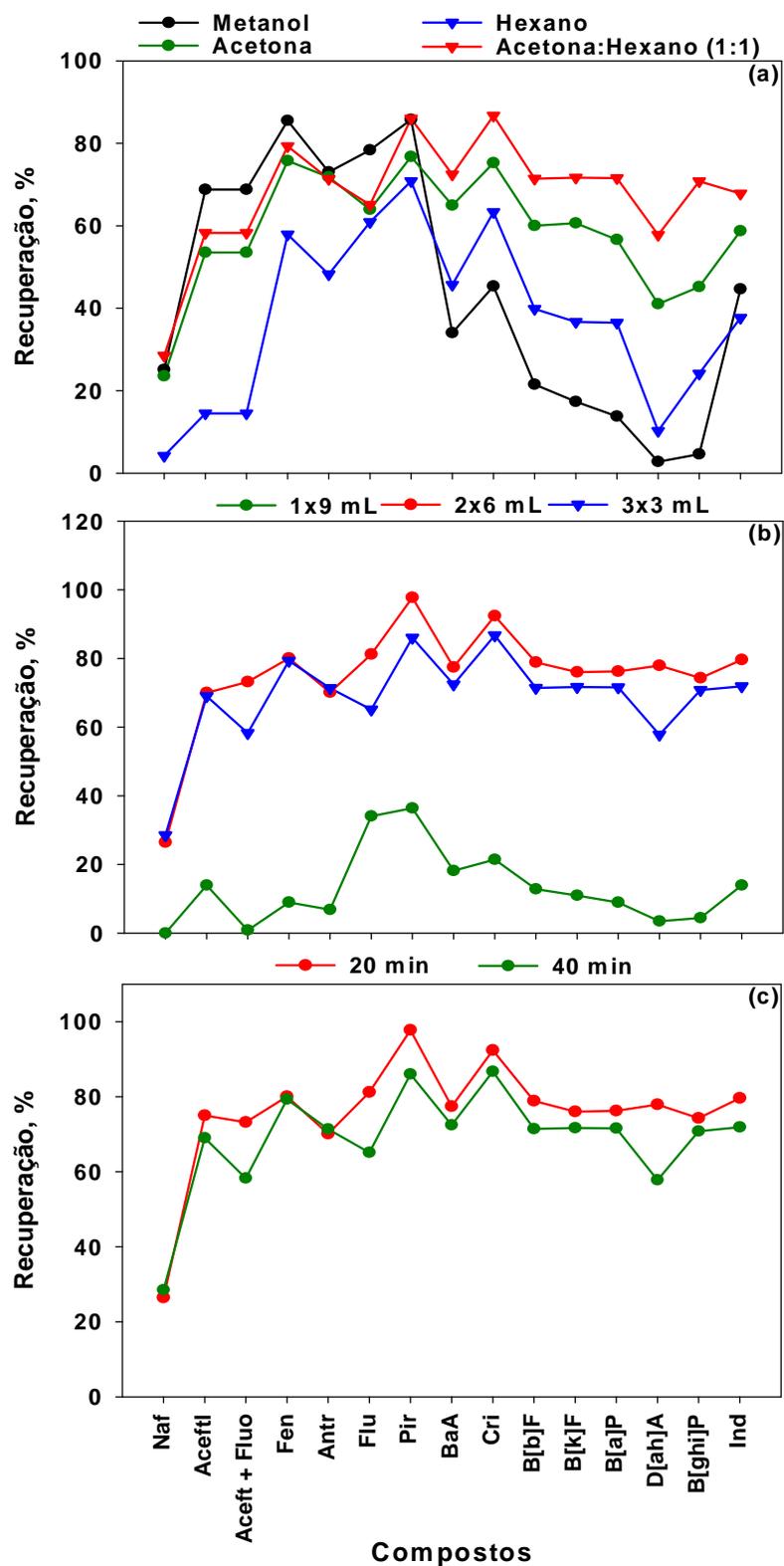


Figura 12. Percentual de recuperação para os diferentes solventes testados (a), número de extrações e volumes dos solventes (b) e tempo de extração (c) para a análise de HAPs em solos.

Para a validação do método, utilizou-se os parâmetros recuperação, desvio padrão relativo (RSD), coeficiente de correlação entre o sinal e a concentração do analito e os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ). As recuperações obtidas a partir do solo dopado e os seus respectivos valores de desvio padrão relativo (RSD) são apresentados na Tabela 25. As médias para as recuperações situaram-se na faixa de 70,1 a 97,7%, exceto para o naftaleno, que foi de aproximadamente 41%, o que pode ser explicado pela sua alta volatilidade. Como pode ser visto na Tabela 26, as recuperações para o método proposto são semelhantes aos relatados por outros autores. O desvio padrão relativo (RSD) das determinações variou entre 0,2 e 6,0%, sendo 2,5% o valor médio encontrado. Observou-se relação linear entre as áreas dos picos e as concentrações encontradas para cada HPA, com coeficiente de correlação superior a 0,99.

Tabela 25. Percentual de recuperação e desvio padrão relativo para os HAPs em amostras de solos (n=3)

Composto	Recuperação (%)	RSD (%)
Naf	41,0	5,0
Aceftl	75,5	7,0
Aceft + Fluo	73,2	1,0
Fen	80,1	0,7
Antr	70,1	0,9
Flu	81,2	1,5
Pir	97,7	0,9
BaA	77,4	2,8
Cri	92,4	2,0
B[b]F	78,9	1,4
B[k]F	76,0	4,0
B[a]P	76,2	0,5
D[ah]A	77,9	3,0
B[ghi]P	74,3	0,2
Ind	79,0	6,0

Tabela 26. Dados comparativos entre o método desenvolvido com os métodos descritos na literatura para determinação de HAPs em solos

Método de extração	Quantidade de solo (g)	Solvente de extração	Total de solvente (mL)	Tempo aproximado de extração	Recuperação (%)	Análise	Refêrencia
Soxhlet automatic	5	Acetato de etil	100	2h30min	> 92	HPLC-FLD	Szolar et al., 2002
Soxhlet	5	n-hexano/acetona (1:1 v/v)	100	15h	69-115	CG-MS	Wang et al., 2007
Assistida por microondas	5	n-hexano/acetone	25	20 min	60-126	CG-MS	Wang et al., 2007
Solvente acelerado	10	DCM-acetona (1:1, v/v)	17	30 min	70-112	CG-MS	Wang et al., 2007
Fluido supercrítico	1-5	CO ₂	-	10 min	20-110	HPLC-FL-UV-DAD	Lombais-Garcia et al., 1998
Fluido supercrítico	1-5	CO ₂ :methanol:água(95/1/4)	-	30 min	60-125	HPLC-FL-UV-DAD	Lombais-Garcia et al., 1998
Ultra-som	10	Tetraidrofurano	20 mL	2h	80-110	HPLC-FL-UV-DAD	Lombais-Garcia et al., 1998
Sonicação	1	Ciclohexano	6	60 min	70-98%, exceto para o acenafiteno e naftaleno	HPLC	Kayali-Sayadi et al., 2000
Sonicação	1	Acetonitrilo	10	1h15min	-	UV espectrometria	Touraud et al., 1998
Assistida por sonificação	10	Acetato de etil	10	30 min	91.2-99.8	CG-MS-SIM	Sánchez-Brunete et al., 2006
Assistida por sonicação	2	n-hexano/acetona (1:1, v/v)	12	40 min	70.1-97.7, exceto para o naftaleno	HPLC-FL-UV-DAD	Método proposto

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) são apresentados na Tabela 27. Nas condições analíticas estabelecidas, os limites de detecção obtidos para os 16 HAPs variam entre 0,003 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ms (benzo(k)fluoranteno) e 0,057 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ms (naftaleno). Para o limite de quantificação, encontrou-se uma variação entre 0,011 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ms (benzo(k)fluoranteno) e 0,190 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ms (naftaleno). Esses resultados, no geral, indicam que os procedimentos de extração e de análise empregados foram adequados para a matriz analisada. Além disso, o método apresenta a vantagem de ser simples, rápido e barato, pois não é necessária uma instrumentação muito cara, quando comparada aos métodos apresentados na Tabela 26. Outra vantagem seria a utilização de solventes de baixa toxicidade.

Tabela 27. Valores dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do método para análise de HAPs em amostras de solo

Composto	Detector de FL	
	LOD	LOQ
	----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ ms -----	
Naf	0,057	0,190
Aceftl	0,052	0,182
Aceft + Fluo	0,006	0,020
Fen	0,004	0,012
Antr	0,009	0,031
Flu	0,037	0,124
Pir	0,010	0,035
BaA	0,010	0,033
Cri	0,005	0,017
B[b]F	0,008	0,025
B[k]F	0,003	0,011
B[a]P	0,010	0,034
D[ah]A	0,012	0,041
B[ghi]P	0,015	0,049
Ind	0,018	0,036

ms – matéria seca

5.5.2 Concentração de HAPs nos resíduos

O método desenvolvido foi aplicado para a determinação dos HAPs nos resíduos CL e LE. A distribuição e a concentração total dos HAPs nos resíduos estudados são apresentadas na Figura 13 (Apêndice 7) e as características físico-químicas dos resíduos são apresentadas na Tabela 11 (Item 4.5.1.1). As concentrações totais dos HAPs obtidas na matéria seca para o CL e o LE foram de 105 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e 300 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Os valores

encontrados são considerados baixos, quando comparados aos citados na literatura por diversos autores (Bodzek et al., 1997; Manoli e Samara, 1999; Smith et al., 2001; Stevens et al., 2003; Oleszczuk e Baran, 2005). Quanto à ocorrência, todos os 16 HAPs monitorados nos resíduos foram identificados e as concentrações encontradas estavam acima do LOQ. Resultados semelhantes foram verificados por Oleszczuk e Baran (2005). Esses autores também verificaram a ocorrência dos 16 HAPs, listados como poluentes prioritários pela USEPA, em lodos de esgoto. Outros autores têm verificado a ocorrência desses poluentes em resíduos urbanos, tais como composto e lodos (Lichtfouse et al., 2005; Kriipsalu et al., 2008).

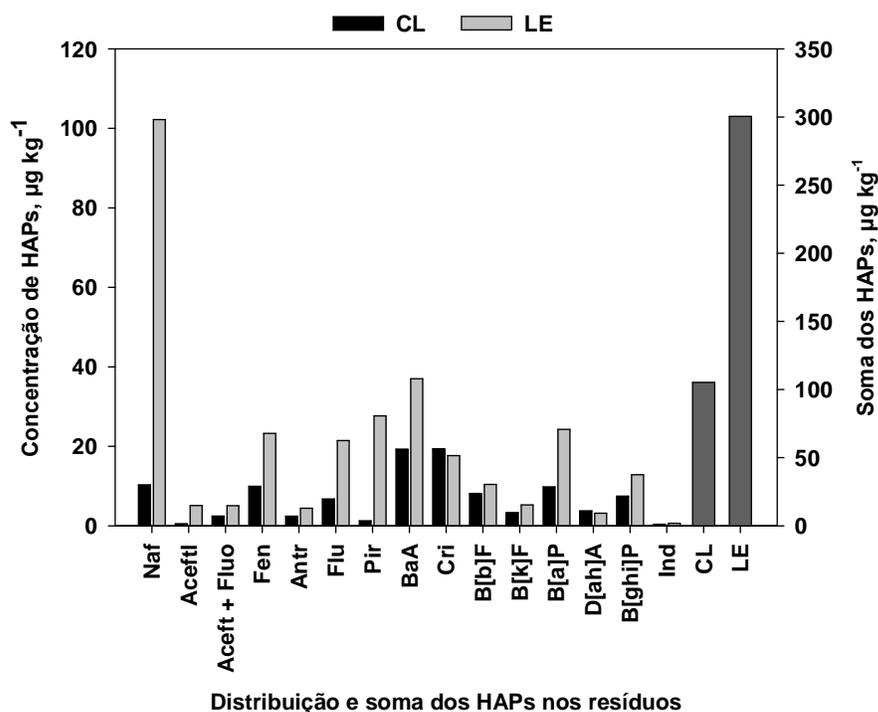


Figura 13. Concentrações individuais e soma dos HAPs para o CL e LE.

Para o CL, a maior concentração foi encontrada para o criseno (19,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ms) e a menor, para o indeno(1,2,3-cd)pireno (0,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ms), enquanto que para o LE a maior concentração foi obtida para o naftaleno (102,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ms) e a menor, para o indeno(1,2,3-cd)pireno (0,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ms). Paraiba e Saito (2005), estudando a distribuição ambiental de poluentes orgânicos encontrados em lodos de esgoto das estações de tratamento de Barueri e Suzano, SP,

citam a ocorrência de naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno. Conforme Pereira Netto et al. (2000) e Paraiba e Saito (2005), na escolha de poluentes orgânicos como indicadores para monitorar a qualidade de um determinado lodo de esgoto para fins agrícolas, deveriam ser escolhidos benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, pois estes compostos orgânicos são carcinogênicos, genotóxicos ou mutagênicos para o ser humano e tem sido encontrados em plantas.

No geral, comparando-se a distribuição dos HAPs entre os dois resíduos, as maiores concentrações dos compostos foram obtidas para o LE. Quanto à participação de compostos aromáticos (Figura 14), foi verificado que os compostos de 2 e 4 anéis são os predominantes no LE, constituindo cerca de 69% do total dos 16 HAPs analisados. Para o CL, foi verificada uma maior contribuição dos compostos de 4 e 5 anéis, perfazendo um total de 67%. Os compostos de 4 e 5 anéis são considerados os mais mutagênicos e cancerígenos. Kriipsalu et al. (2008) estudaram a biodegradação dos 16 HAPs listados como poluentes prioritários pela USEPA durante o processo de compostagem, no período de 370 dias. Os autores fizeram avaliações na parte superior da pilha de compostagem e no interior da mistura e verificaram, aos 62 dias, a redução de 88% da concentração total dos HAPs e, ao final dos 370 dias, a redução de 93%, para as amostras coletadas na parte superior da pilha. Para as amostras tomadas na parte mais interior da pilha, observaram reduções de 53% e 72% aos 62 e 370 dias, respectivamente. Segundo os autores, a volatilização e a biodegradação foram os principais mecanismos de redução dos HAPs durante o processo de compostagem, ocorrendo redução dos compostos de 2, 3 e 4 anéis e aumento da concentração dos compostos de 5 e 6 anéis. Sugerem que esses compostos de maior massa molecular possivelmente tenham sido sequestrados na matriz orgânica dos resíduos, diminuindo a sua biodisponibilidade no meio, dificultando, portanto, a sua biodegradação. Além disso, são compostos tidos como mais resistentes à biodegradação.

No Brasil, as normas para a concentração de HAPs nos resíduos urbanos para utilização na agricultura ainda não foram elaboradas. Entretanto, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu alguns critérios e procedimentos para o uso do lodo de esgoto em áreas agrícolas, através da Resolução 375, de 29 de agosto de 2006. Nessa Resolução, são listadas algumas substâncias orgânicas a serem analisadas no lodo de esgoto ou produto derivado. Neste caso, são listados sete HAPs, entretanto não são apresentadas as concentrações desses compostos nos resíduos. Com base nas normas da União Europeia, o valor limite para a concentração dos HAPs (soma do acenafteno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(a)perileno, indeno (1,2,3-c,d)pireno) é de $6 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ms}$, para uso agrícola do lodo de esgoto. No entanto, com relação aos resíduos estudados, os valores obtidos para a soma desses compostos são menores do que o limite estabelecido pela União Europeia. A participação do benzo(a)pireno, que é considerado representativo de todo o grupo, foi de 8,1% e 9,3%, respectivamente para o LE e CL, considerado baixo em relação ao encontrado por outros autores (Stevens et al., 2003; Oleszczuk e Baran, 2005).

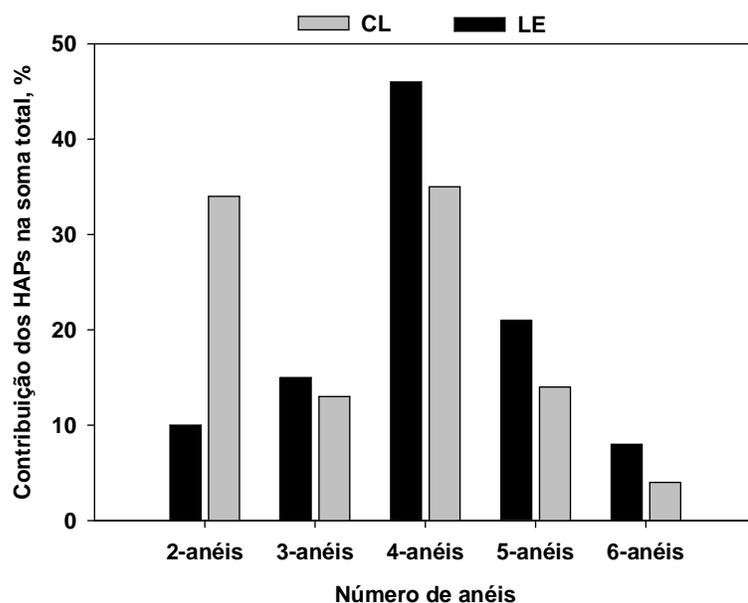


Figura 14. Contribuição dos HAPs nos resíduos em relação ao total em função do número de anéis aromáticos.

5.5.3 Concentração de HAPs nos solos tratados com resíduos urbanos

A soma das concentrações dos HAPs para os solos tratados com CL e LE é apresentada na Figura 15 (Apêndices 8 e 9). Os resultados mostram que os tratamentos que receberam CL e LE diferiram significativamente do tratamento testemunha. Ocorreu o aumento na concentração dos HAPs no solo PVd com o aumento das doses de CL. Já para o LVd, as concentrações totais dos HAPs diminuíram com as doses dos resíduos adicionadas para os tratamentos que receberam CL. Para os tratamentos com LE, foram observados aumentos de HAPs, principalmente para os tratamentos que receberam as maiores doses do resíduo, em ambos os solos. De modo geral, as maiores concentrações dos HAPs nos resíduos foram obtidos para o LE ($300 \mu\text{g kg}^{-1}$) em comparação ao CL ($105 \mu\text{g kg}^{-1}$).

As taxas de biodegradação dos HAPs são influenciadas principalmente pela temperatura, disponibilidade de nutrientes, pH e níveis de oxigênio. De acordo com Kennish (1997), os hidrocarbonetos de alto peso molecular sofrem lenta degradação. Os hidrocarbonetos podem servir como fonte de carbono para o desenvolvimento dos microrganismos. Porém, para que se processe a biodegradação, há necessidade de outros nutrientes, como o nitrogênio e o fósforo, os quais são requeridos em maiores quantidades, bem como enxofre, ferro, magnésio, cálcio e sódio. Outro fator a ser considerado no solo é a variação do pH. A maioria dos microrganismos apresenta uma maior taxa de desenvolvimento em pH próximo de 7,0, podendo ocorrer o dobro da taxa de biodegradação com a correção do solo (Verstraete et al., 1976; Bosset e Bartha, 1984; Rosato, 1997). Na Tabela 15 (Item 4.5.2.1), são apresentados valores de alguns atributos químicos para os solos PVd e LVd, dois anos após o encerramento das aplicações dos resíduos. Quanto às características químicas naturais dos solos, observa-se que o solo LVd apresenta maiores teores de matéria orgânica e de nutrientes quando comparado ao solo PVd, conseqüentemente o solo LVd apresenta uma maior fertilidade natural. Com a aplicação dos resíduos, para ambos os solos, houve de modo geral um aumento nos teores de nutrientes e de matéria orgânica. Entretanto, com as aplicações sucessivas ao longo do tempo, observou-se um efeito negativo das aplicações sobre o pH do solo, principalmente nos solos que foram tratados

com LE, afetando a disponibilidade de nutrientes e metais pesados. Entre os solos, o PVd foi o solo mais afetado. Para os tratamentos CL3, LE1, LE2 e LE3 foram obtidos os valores de pH do solo em torno de 5,8, 4,3, 4,2 e 3,8, respectivamente. E para o LVd foi obtido valor de pH em torno de 4,7 para o tratamento que recebeu a maior dose do LE. Possivelmente, esses fatores contribuíram para o acúmulo desses compostos no solo PVd, com o aumento da dose dos resíduos aplicados, e para o solo LVd na maior dose do LE (LE3). Segundo Delaune (1981) e Hambrick (1990), o pH do solo afeta a biodegradação dos HAPs. De acordo com Debble e Bartha (1979), a biodegradação ocorre com maior eficiência na faixa de pH entre 7,5 e 7,8. Possivelmente, as melhores condições químicas para o LVd, principalmente nos solos que receberam CL, possam ter contribuído para uma maior degradação desses compostos.

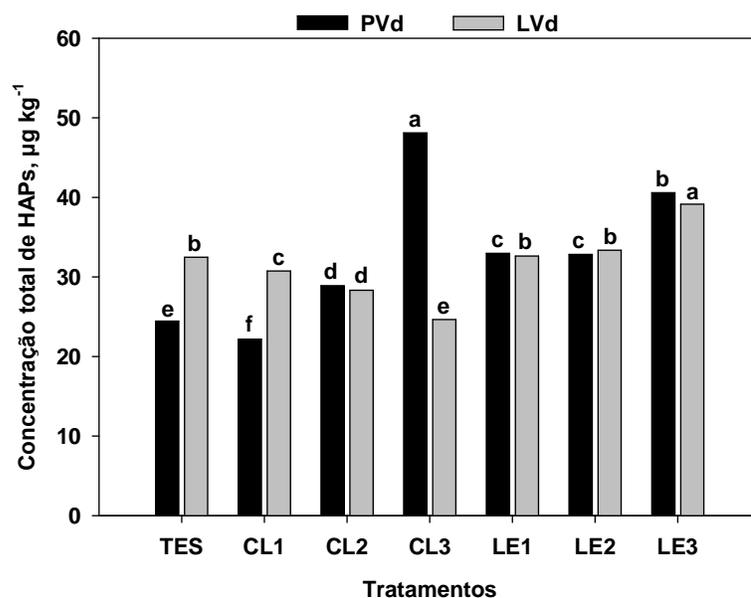


Figura 15. Somatório das concentrações de HAPs para os solos tratados com CL e LE. Em cada solo, médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Quanto à distribuição dos HAPs, as concentrações obtidas são apresentadas nas Figuras 16 e 17 (Apêndices 8 e 9), respectivamente para os solos PVd e LVd. De um modo geral, todos os HAPs estudados foram identificados nos solos tratados com resíduos urbanos, sendo encontrados acima do LOQ determinado para cada composto, com algumas exceções que podem ser verificadas nos Apêndices 8 e 9. No PVd, as maiores concentrações foram encontradas para os compostos naftaleno, fenantreno, pireno e criseno para todos os tratamentos. No LVd, as maiores concentrações foram verificadas para o fenantreno, pireno e criseno para todos os tratamentos.

Comparando as concentrações obtidas nos tratamentos testemunha com os tratamentos com adição dos resíduos, verifica-se que os valores obtidos foram muito semelhantes. Vale ponderar que os solos utilizados no experimento foram coletados em locais próximos a rodovias. O material particulado atmosférico depositado sobre o asfalto contém quantidades significativas de HAPs oriundos tanto do petróleo quanto do fenômeno de pirólise. Portanto, a precipitação e o sequente escoamento superficial destas partículas podem contaminar as regiões periféricas (Brown e Peak, 2005; Amagai et. al., 1999). Assim, regiões que delimitam rodovias de grande fluxo de veículos estão mais susceptíveis a contaminação por poluentes oriundos da pirólise de combustíveis. De acordo com a literatura, há uma tendência para a diminuição da concentração de HAPs à medida que os pontos de coleta se distanciam de rodovias.

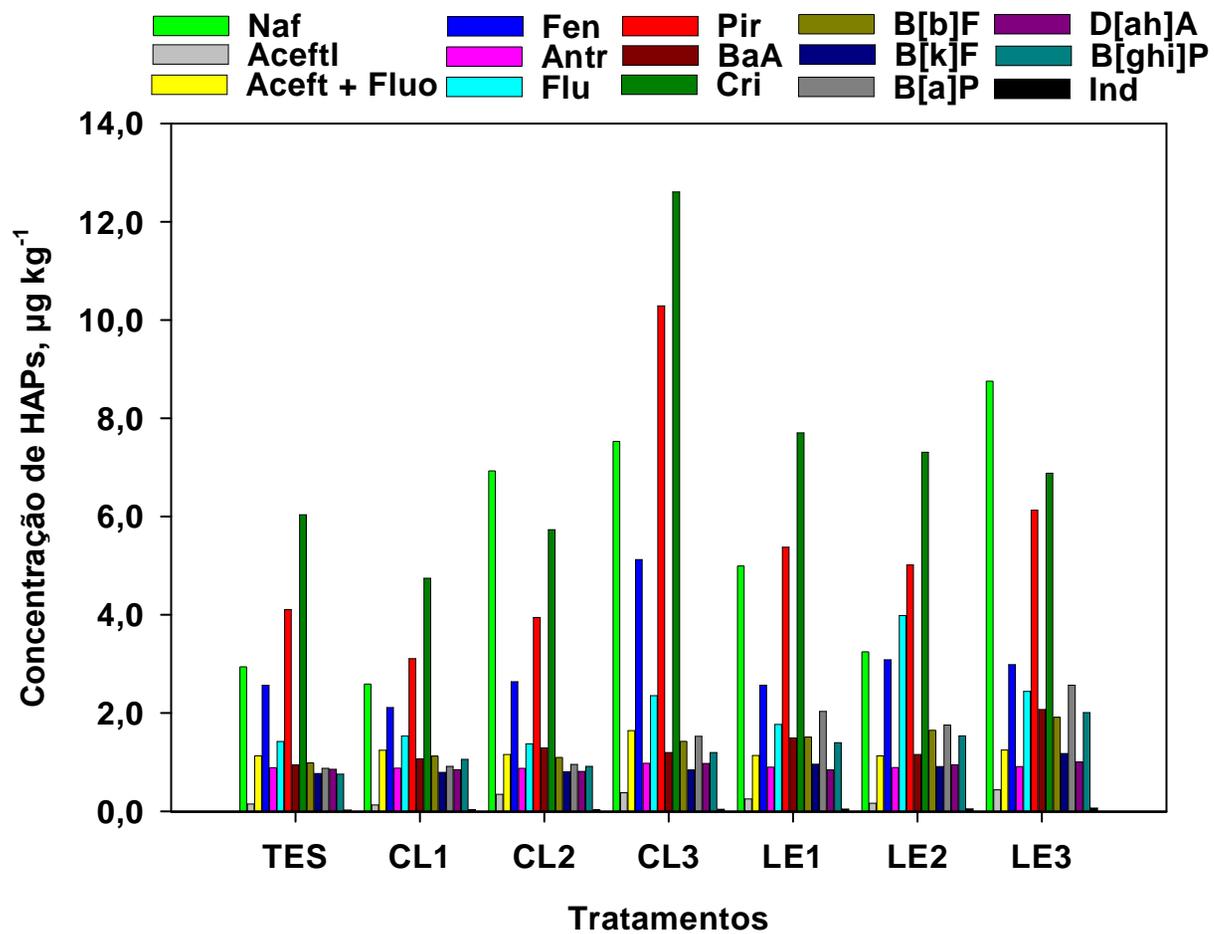


Figura 16. Concentrações dos HAPs no solo PVd tratado com CL e LE.

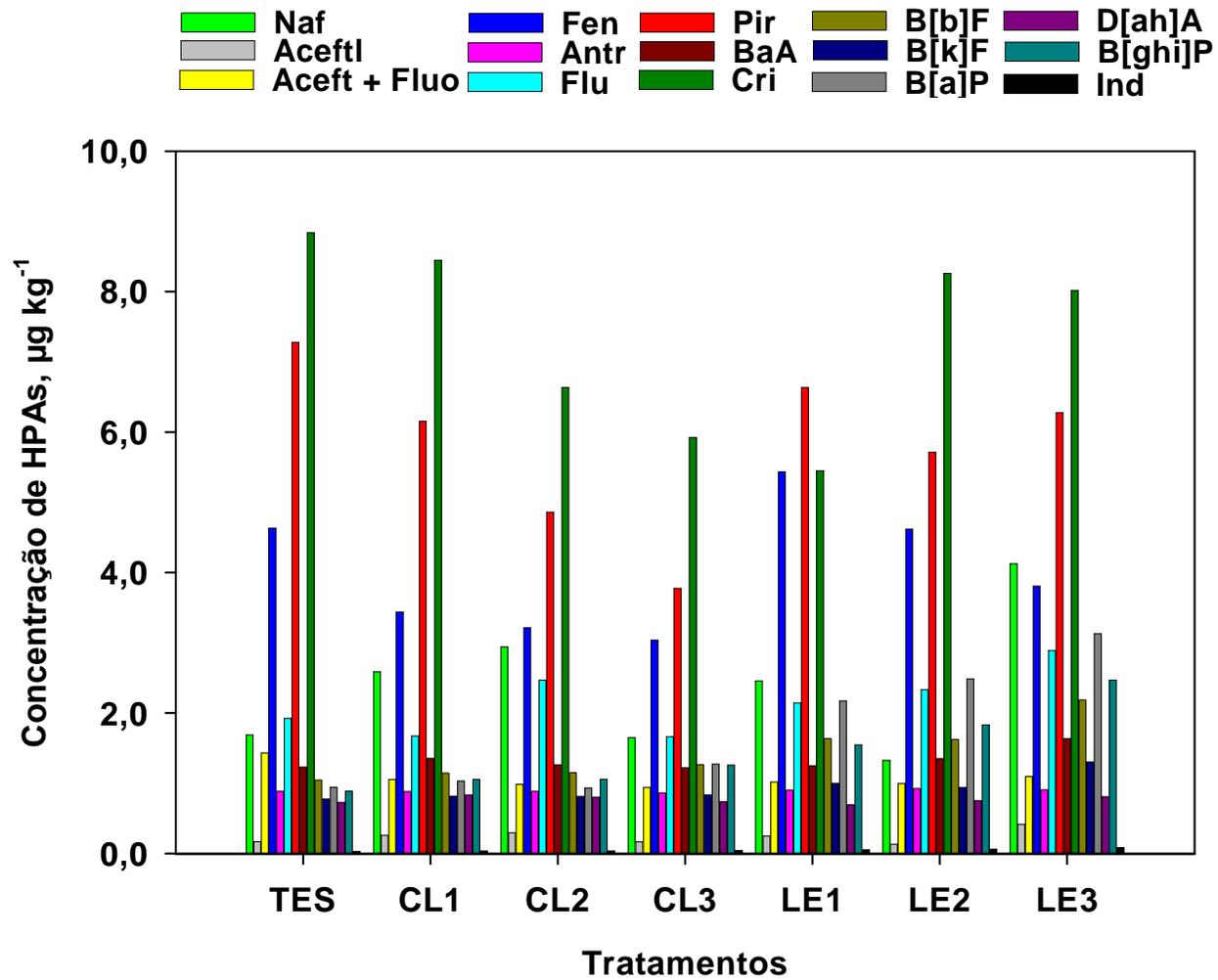


Figura 17. Concentrações dos HAPs no solo LVd tratado com CL e L

Na Figura 18, é apresentada a contribuição dos HAPs na concentração total quanto ao número de anéis aromáticos, para os solos PVd e LVd, sendo considerada a média para os tratamentos com cada resíduo. Os resultados mostram, para ambos os solos e tratamentos, maior contribuição dos compostos de 4-anéis aromáticos. Com base nas propriedades e massa molecular, duas classes de HAPs podem ser distinguidas: os HAPs de dois a três anéis e os HAPs de quatro a seis anéis. Os HAPs de baixa massa molecular têm toxicidade aguda significativa, enquanto os HAPs de maior massa molecular mostram um alto potencial carcinogênico e mutagênico (Doong et. al., 2000). Observa-se também que a aplicação dos resíduos contribuiu para o aumento dos compostos de maior peso molecular. Estes resultados são semelhantes aos relatados por outros autores em solos tratados com resíduos urbanos (Oleszczuk e Baran, 2005; Lichtfouse et al. 2005; Oleszczuk, 2006).

Contudo, as concentrações de HAPs determinadas para os tratamentos estudados são consideradas baixas, sendo comparáveis às concentrações obtidas para solos agrícolas de regiões com baixa interferência antropogênica determinadas em várias partes do mundo (Menzie et al., 1992; Ma et al., 2005; Chrysikou et al., 2008; Morillo et al., 2008). Segundo a classificação de solos contaminados com HAPs, proposta pelo Instituto Polonês de Ciência do Solo e Plantas (Maliszewska-Kordybach, 1996), apresentada na Tabela 28, os solos estudados são enquadrados como não poluídos. Desta forma, pode-se considerar que os solos tratados com os resíduos não estão poluídos com HAPs e que as concentrações encontradas estão próximas aos níveis naturais de tais compostos nos solos.

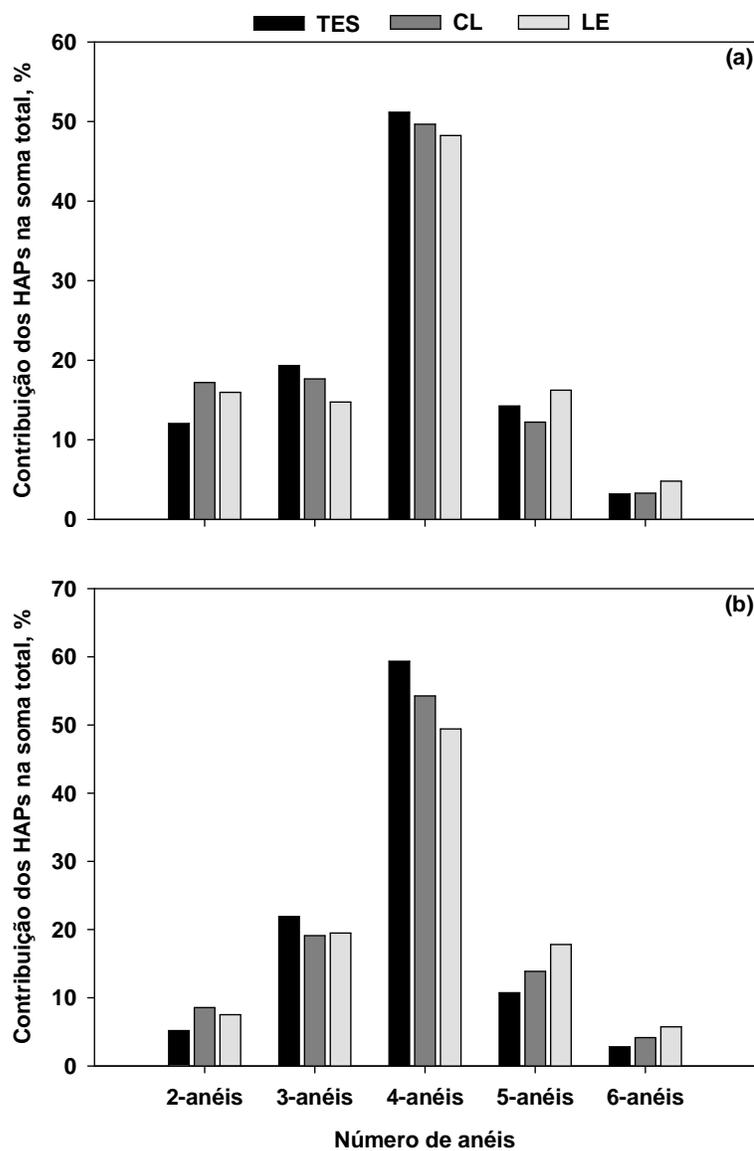


Figura 18. Contribuição dos tipos de HAPs no somatório das concentrações no solo ou em função do número de anéis aromáticos, para os solos PVd (a) e LVd (b). (Médias para cada resíduo)

Tabela 28. Classificação de solos contaminados por HAPs ⁽¹⁾

Classificação de solo	$\Sigma 15$ HAPs ($\mu\text{g kg}^{-1}$ ms)
Não contaminado	<200
Moderadamente contaminado	200-600
Contaminado	600-1000
Altamente contaminado	>1000

⁽¹⁾ Proposta por Maliszewska-Kordybach (1996).

5.6. Conclusões

O presente trabalho possibilita concluir que:

- i) o método desenvolvido se mostra simples, rápido, econômico, prático e de boa reprodutibilidade para a determinação de HAPs em resíduos orgânicos e em solos tratados com estes resíduos, podendo ser empregado em trabalhos de monitoramento ambiental;
- ii) os compostos de 2 e 4 anéis aromáticos predominam no LE, enquanto os de 4 e 5 anéis aromáticos predominam no CL;
- iii) o somatório das concentrações dos HAPs nos resíduos urbanos encontra-se a baixo dos limites propostos pela legislação europeia;
- iv) a adição de LE favorece o aumento na concentração individual dos compostos de maior peso molecular;
- v) tanto para os solos na condição natural como para os tratados com os resíduos, há predomínio dos compostos de 4 anéis aromáticos;
- vi) no solo PVd, as maiores concentrações são determinadas para os compostos naftaleno, fenantreno, pireno e criseno para todos os tratamentos, enquanto no LVd, as maiores concentrações são verificadas para o fenantreno, pireno e criseno, para todos os tratamentos;
- vii) os valores dos somatórios das concentrações de HAPs determinados nos solos são considerados baixos em todos os tratamentos, permitindo classificar os solos como não poluídos.

6. ESTUDO III: EFEITO RESIDUAL DO LODO DE ESGOTO E COMPOSTO DE LIXO EM ATRIBUTOS QUÍMICOS E NA ABSORÇÃO DE NUTRIENTES E METAIS PESADOS PELAS PLANTAS

6.1 Introdução

O crescimento populacional e a consequente demanda por bens de consumo, assim como o aumento do desenvolvimento industrial, resultam, principalmente nas regiões metropolitanas, águas residuárias e resíduos sólidos em grandes quantidades (Franco, 2003). Entre os resíduos gerados, destacam-se o lixo urbano e o esgoto doméstico, cujo tratamento tem como consequência a geração de novos resíduos, como o composto de lixo urbano e o lodo de esgoto, respectivamente.

O uso agrícola é uma alternativa para a disposição desses resíduos e tem se tornado uma atividade promissora em virtude do baixo custo e das características dos resíduos, sendo considerados como significativas fontes de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e outros nutrientes essenciais para o crescimento das plantas. Além disso, a aplicação desses resíduos no solo possibilita a reciclagem de nutrientes e a melhoria das características físicas, químicas e biológicas do solo. Vários trabalhos têm comprovado a importância do uso desses resíduos na agricultura, mostrando aumentos na produção de matéria seca e absorção de nutrientes por espécies de interesse agrônomo (Mazur et al., 1983; Trindade et al., 1996; Berton et al., 1989; Silva, 1995; Kray

2005), variáveis em função das doses utilizadas e periodicidade das aplicações. Em relação à fertilidade do solo, há relatos de aumentos do valor de pH e dos teores de matéria orgânica, P, K, Ca e Mg (Ferreira e Cruz, 1992; Melo et al., 1997; Oliveira, 2000; Galdos et al., 2004; Kray, 2005). No entanto, Vidigal et al. (1995) afirmam que a matéria orgânica adicionada ao solo na forma de adubos orgânicos, de acordo com o grau de decomposição dos resíduos, pode ter efeito imediato no solo e/ou efeito residual, por meio de um processo mais lento de decomposição.

Apesar de apresentar características importantes, a aplicação generalizada destes resíduos pode acarretar riscos ao meio ambiente, devido à presença de uma grande variedade de contaminantes inorgânicos, orgânicos e patogênicos que podem afetar negativamente os ecossistemas (Chaney e Ryan, 1993; Pires e Mattiazzo, 2008). A presença de metais pesados constitui uma das principais limitações ao descarte de resíduos em solos. De um modo geral, as concentrações nos resíduos são maiores que as naturalmente encontradas em solos.

Desta forma, a disposição adequada dos resíduos urbanos é importante para evitar que os mesmos se transformem em fonte de contaminação ambiental e humana. Portanto, aplicações sucessivas desses resíduos em solos agrícolas requerem o monitoramento das possíveis modificações nos atributos químicos dos solos, bem como dos riscos associados aos metais pesados no ambiente e dos efeitos sobre a produtividade das culturas ao longo do tempo.

6.2 Hipótese

A aplicação sucessiva de lodo de esgoto e composto de lixo ao longo do tempo pode levar ao acúmulo de contaminantes inorgânicos no solo, alterações nos atributos químicos do solo e, conseqüentemente, afetar as reações do solo e a disponibilidade de nutrientes e metais pesados para as plantas.

6.3 Objetivo

Esta etapa do trabalho teve o objetivo de avaliar o efeito residual de aplicações sucessivas de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE), pelas

modificações em atributos químicos do solo e respostas das plantas, dois anos após o encerramento das aplicações destes resíduos.

6.4 Material e Métodos

Para o estudo do efeito residual das aplicações dos resíduos feitas entre 2002-2003, foram realizadas coletas de solos nas unidades experimentais, descritas anteriormente (Item 3), dois anos após o encerramento das aplicações. Foram realizados dois cultivos, sendo um cultivo de milho e outro de aveia. Para o presente estudo, as unidades experimentais foram cobertas com telhas transparentes, recebendo, portanto, irrigação artificial.

6.4.1 Cultivos e determinações químicas

Foram realizados dois cultivos, sendo, um cultivo de milho (fevereiro-março/2006) e outro de aveia preta (maio-junho/2006). Antes do segundo cultivo, foi realizada a correção da acidez do solo. Foram aplicadas quantidades de corretivo adequadas para atingir o valor de pH 6,0, com base no índice SMP (Apêndice 1), conforme a recomendação da SBCS/CQFS (2004). Foi utilizada a mistura de $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ em pó, na proporção molar 3:1, com mistura manual uniforme na camada superior dos solos (0-20 cm).

Para o cultivo do milho (*Zea mays* L. – híbrido AGROCERES 123), foram semeadas 10 sementes por vaso. A emergência das plantas ocorreu no quarto dia após a semeadura e após sete dias de germinação realizou-se o debaste, deixando-se 3 plantas por vaso. Aos 30 dias após a emergência, as plantas foram cortadas rente ao solo, secadas a 65°C até massa constante da matéria seca (MS) da parte aérea. Para o cultivo da aveia (*Avena strigosa* – cv. UFRGS 14), foram semeadas 20 sementes por vaso. Após sete dias da germinação, realizou-se o debaste, deixando-se 10 plantas por vaso. Aos 40 dias após a emergência, as plantas foram cortadas rente ao solo, secadas a 65°C até massa constante da MS da parte aérea. O suprimento de água foi feito por irrigação, conforme a necessidade das plantas. O controle dos insetos lagarta-do-cartucho (*Spodoptera frugiperda*) e vaquinha (*Diabrotica speciosa*) foi feita com aplicação do inseticida Malathion 500CE.

As plantas de milho e aveia, após a determinação da MS, foram moídas visando à análise química do tecido vegetal, para determinação das concentrações de nutrientes e metais pesados. As concentrações dos nutrientes foram obtidas a partir de digestão com $H_2O_2+H_2SO_4$ +mistura de digestão, conforme metodologia descrita por Tedesco et. al. (1995). Os teores totais de metais pesados foram obtidos a partir de digestão nítrico-perclórica (HNO_3-HClO_4), conforme metodologia descrita em Tedesco et al. (1995) e adaptada por Scolmeister (1999). O N foi determinado por destilação Kjeldahl (Bremner e Mulvaney, 1982); o P, por espectrofotometria de absorção molecular (Spectrophotometer UV – 1600); o K, por fotometria de chama (Digimed NK – 2000) e os demais elementos por espectrofotometria de absorção atômica com atomização em chama de ar-acetileno (Perkin Elmer, modelo 2380).

6.4.2 Amostragem do solo e determinações químicas

Antes do primeiro cultivo, foram coletadas amostras da camada superficial do solo de cada tratamento, utilizando um trado calador. Posteriormente as amostras foram secas ao ar, tamisadas em peneiras de 4 mm de diâmetro e, em seguida, submetidas às seguintes determinações químicas: pH em água (relação 1:1); índice SMP; N-total; C-orgânico; P e K disponíveis (Mehlich-1) e Ca, Mg e Al trocáveis; e teores totais e disponíveis dos metais pesados Cu, Zn, Ni, e Pb, conforme descrito no item 4.4.1.1.

6.4.3 Análise estatística

A análise estatística de dados foi feita com o software Sanest (Zonta e Machado, 1984), procedendo-se a análise de variância (teste F) e determinando-se as diferenças entre tratamentos pelo teste de comparações múltiplas de Tukey, a 5% de probabilidade.

6.3 Resultados e Discussão

6.5.1 Modificações nas propriedades químicas do solo

6.5.1.1 pH do solo e teor de alumínio trocável

No início do experimento, em 2002, a acidez dos solos havia sido corrigida com a adição de $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ (3:1), visando atingir pH 6,0. Nos tratamentos com adição de resíduos, a quantidade de corretivo expressa pelo valor de neutralização dos resíduos foi subtraída da dose de calcário a ser adicionada. As doses adicionadas são apresentadas no Apêndice 1.

Os valores de pH do solo e de Al^{3+} trocável obtidos dois anos após o encerramento das aplicações dos resíduos ao solo são apresentados na Figura 19 (Tabela 15). Observa-se que o efeito alcalinizante dos resíduos foi mais pronunciado nos tratamentos com CL, para ambos os solos estudados. Verificou-se valores de pH do solo situando-se entre 6,0 e 6,2 no LVd e de 5,7 e 5,8 no PVd. Esse efeito foi mais expressivo para os tratamentos que receberam as maiores doses. Por outro lado, o LE apresentou efeito acidificante, em ambos os solos, aumentando com a quantidade de lodo adicionado, atingindo valores de 3,8 no PVd e de 4,7 no LVd, ambos na maior dose aplicada.

Na primeira etapa do experimento, Kray (2005) também observou o efeito alcalinizante do CL; em geral, o valor do pH apresentou acréscimos em função da dose aplicada e da reaplicação em relação ao tratamento testemunha, o que sugere um efeito crescente sobre o pH pelas reaplicações sucessivas deste resíduo. Aumentos no valor do pH de solos com a aplicação de CL foram também observados por Mazur et al. (1983), Cassol (1987) e Oliveira (2000). Por outro lado, Kray (2005) também observou durante a primeira etapa do experimento o efeito acidificante do LE, durante as aplicações sucessivas dos resíduos, aumentando com a quantidade de LE adicionado.

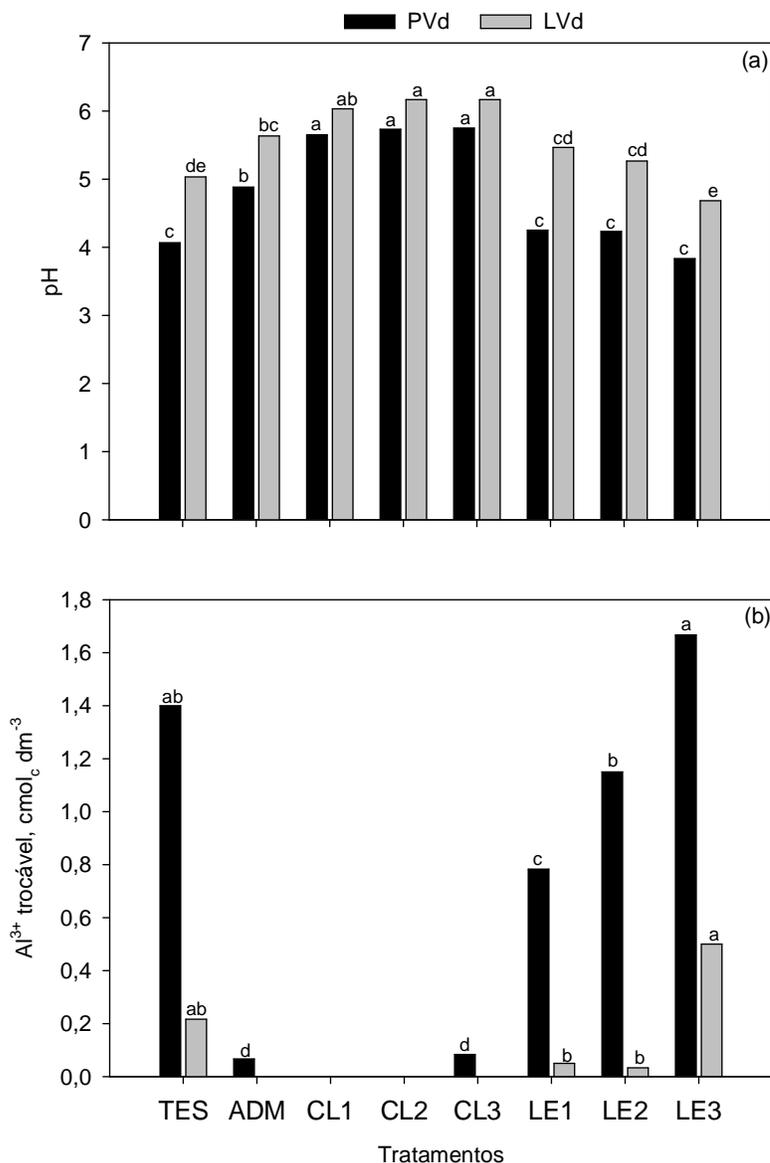


Figura 19. Valores de pH do solo (a) e de Al³⁺ trocável (b) na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Desta forma, entre os dois resíduos estudados, verifica-se que os tratamentos com CL mantiveram o pH do solo em condições favoráveis para o desenvolvimento das plantas, durante as aplicações de 2002-2003 e dois anos após o encerramento das aplicações. De acordo com as características físico-químicas do CL e LE apresentadas na Tabela 8, observa-se que o valor de

neutralização do CL, embora baixo, é duas vezes maior ao do LE. Em adição, de acordo com os critérios estabelecidos, as doses para os tratamentos com o CL foram aproximadamente três vezes maiores do que as doses estabelecidas para os tratamentos com o LE (Apêndice 1). Este fato, possivelmente tenha favorecido o efeito residual para o CL e a manutenção do pH do solo. Esse fato também pode ser explicado em função da estabilidade desse resíduo no solo. Kray (2005) estudou a taxa de mineralização desses resíduos e obteve taxas médias de mineralização de 14,5% para o CL e 28,7% para o LE. Esses resultados mostram que o CL apresenta uma maior estabilidade e, portanto, a sua mineralização ocorre de forma mais lenta, promovendo um maior efeito residual. Entretanto, o lodo de esgoto é mais facilmente decomponível no solo e, neste caso, o seu efeito sobre os atributos do solo se dá de forma mais imediata.

O poder de neutralização ou acidificação dos resíduos está relacionado às reações de sua carga orgânica no solo. King e Morris (1972), Simeoni et al. (1984) e Pietz et al. (1989) atribuem a acidificação à nitrificação do nitrogênio amoniacal e à oxidação de sulfetos. Chang et al. (1991) atribuem a redução do pH à nitrificação do amônio e à produção de ácidos durante a decomposição dos resíduos. Conforme Boeira (2004), o efeito acidificante dos lodos é em parte devido à mineralização no solo, à sua origem anaeróbica e às altas concentrações de NH_4^+ (8-20% teor de nitrogênio total), que proporcionam imediata geração de nitrato após a aplicação ao solo, quando ainda não há absorção pelas plantas. Este processo pode promover a lixiviação de solutos, favorecendo a acidificação. No presente estudo, a acidificação do solo nos tratamentos com a adição de LE ocorreu possivelmente devido ao processo de nitrificação do nitrogênio amoniacal e à produção de ácidos orgânicos durante a decomposição da matéria orgânica ao longo do tempo. Como observado na Tabela 8, esse material apresenta um alto teor de amônio. Gaivizzo (2001), avaliando o pH do solo nove anos após o encerramento das aplicações de lodo petroquímico, atribuiu a redução do pH à continuidade das reações de decomposição da matéria orgânica e liberação de compostos orgânicos para o meio. Também concordando com esses resultados, Boeira (2009) relata que a aplicação de dois tipos de lodo de esgoto ao solo causou acidificação do solo.

Outro fator importante a ser considerado relaciona-se às reações de hidrólise que ocorrem na solução do solo. Os metais pesados presentes na

solução do solo através dessas reações liberam íons H^+ , o que contribui para baixar o pH do solo. Possivelmente, a adição de metais pesados nos tratamentos CL3 e LE3 tenha contribuído para o maior abaixamento do pH do solo nestas condições.

O decréscimo do pH pode reduzir a atividade de microrganismos e, em consequência, afetar a qualidade do solo, possibilitando a disponibilização de elementos tóxicos às plantas e/ou à cadeia alimentar, podendo chegar a níveis fitotóxicos, além de favorecer a lixiviação de nutrientes e, conseqüentemente, reduzir a produtividade de algumas culturas. Este aspecto pode ser limitante quanto às quantidades de resíduos a serem aplicadas em solos agrícolas, ou quanto ao seu manejo, ou mesmo quanto à conveniência ambiental de sua utilização na agricultura. Desta forma, ao se estabelecer as quantidades a aplicar deve-se considerar o potencial de acidificação de cada material, sendo necessário o uso de corretivos da acidez para manter os valores de pH do solo em níveis adequados para o desenvolvimento das plantas. No estado de São Paulo, a norma CETESB 4.230/99 determina que o pH do solo na área de aplicação desse resíduo deve ser mantido entre 5,5 e 7,0.

Assim, com a diminuição do pH do solo, principalmente nos tratamentos com LE, detectou-se a presença de Al^{3+} trocável, que aumentou conforme o aumento das doses de lodo, para ambos os solos em estudo. Nas maiores doses, o teor de Al^{3+} trocável quantificado foi maior do que na testemunha, para ambos os solos, sendo mais expressivo para o PVd. Também foi observada a presença de Al^{3+} trocável no tratamento com maior dose de CL (CL5) no solo PVd. Na primeira etapa do experimento, Kray (2005) detectou a presença de Al^{3+} trocável nos tratamentos com LE durante as aplicações sucessivas dos resíduos. Os maiores teores foram determinados para o PVd. Entretanto, nos tratamentos com CL não foi detectada a presença de Al^{3+} trocável, pois verificou-se para os tratamentos com CL valores de pH superiores a 5,5.

6.5.1.2 Fósforo e potássio disponíveis

Os resultados para os teores de P e K disponíveis (Mehlich-1) são apresentados na Figura 20 (Tabela 15). Para a primeira etapa do experimento, foi aplicado adubo fosfatado e potássico nas quantidades especificadas no

Apêndice 1, para o primeiro cultivo, conforme a recomendação da SBCS/CQFS (2004). As quantidades de P e K presentes nos resíduos foram subtraídas das doses adicionadas, sendo o índice de eficiência estimado em 50% para o fósforo e em 100% para o potássio (SBCS/CQFS, 2004). Nas outras etapas, não foi considerado o valor de P suprido pelos resíduos.

Quanto aos teores de P disponível, tanto para o LVd quanto para o PVd, os valores encontrados para os tratamentos com CL foram interpretados como Muito Alto, conforme os critérios da SBCS/CQFS (2004), sendo observados valores $>18,0 \text{ mg dm}^{-3}$ e $>42,0 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente para os solos estudados. No entanto, os teores de P disponível encontrados para os tratamentos com LE foram estatisticamente semelhantes ao tratamento com adubação mineral (ADM) e ao tratamento testemunha. Os valores encontrados para os tratamentos com LE para o LVd e PVd foram interpretados como Médio e Alto, sendo observados valores $<9 \text{ mg dm}^{-3}$ e $<42 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente, para os solos estudados. Devido à maior adsorção do fósforo às superfícies das partículas, o solo LVd apresentou menores teores de P disponível do que o solo PVd. No geral, o CL e o LE propiciaram aumentos nos teores de P do solo, podendo ser fontes deste nutriente para as plantas.

A contribuição dos resíduos como fonte de fósforo para as plantas é importante devido aos baixos teores deste elemento na maioria dos solos, onde é determinado em concentrações geralmente inferiores às recomendadas para as culturas. De acordo com Hue (1992), três mecanismos podem aumentar a disponibilidade de fósforo no solo: (1) a liberação de fósforo pela mineralização da matéria orgânica; (2) a substituição do fosfato adsorvido aos óxidos de Fe e de Al por ânions orgânicos; e (3) aumento da atividade do fosfato solúvel pela formação de complexos estáveis dos ânions orgânicos com Fe e Al.

O teor de potássio disponível no solo foi afetado pelas adições sucessivas dos resíduos orgânicos, aumentando de acordo com as doses adicionadas. Tanto para o LVd quanto para o PVd, os valores obtidos para os tratamentos com CL foram interpretados como Alto a Muito Alto, conforme os critérios da SBCS/CQFS (2004), principalmente nos tratamentos que receberam as maiores doses desses resíduos, sendo observados valores $>100 \text{ mg dm}^{-3}$ de K, para ambos os solos. Já para os tratamentos que receberam LE, para o PVd os resultados podem ser interpretados entre Baixo e Médio e para o LVd, entre Médio e Alto.

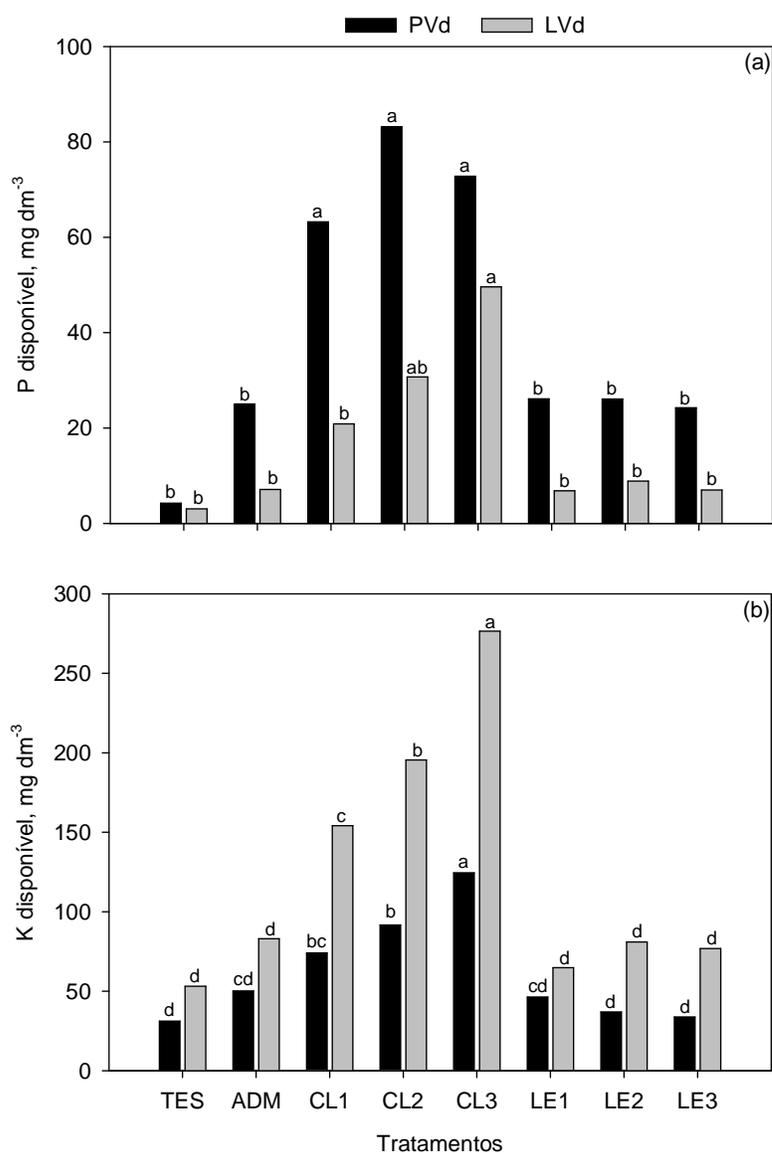


Figura 20. Teores de P (a) e K (b) disponíveis na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os resultados mostram que os tratamentos que receberam CL diferiram significativamente do tratamento testemunha. Nos tratamentos com adição de CL, foram determinados os maiores teores desse elemento, para ambos os solos estudados, devido aos maiores aportes de K, visto que esse resíduo apresenta o dobro da concentração obtida para o LE.

Os valores de K nos tratamentos com a adição de LE não foram afetados, sendo semelhantes aos determinados nos tratamentos testemunha e ADM. Barbosa et al. (2007), estudando o efeito residual do LE na produtividade do milho safrinha, após dois anos de aplicação consecutiva desse resíduo em um Latossolo Vermelho Eutroférrico, observaram que os valores de K não diferiram significativamente em relação à testemunha, em razão do lodo ser deficiente neste elemento. Oliveira et al. (1995) e Silva et al. (1998) recomendam a suplementação mineral potássica quando for utilizado somente o LE. Além disso, deve-se ressaltar a exportação de K pelas plantas, pois este é absorvido em grandes quantidades, em geral inferiores somente ao nitrogênio (Cantarella, 1993).

6.5.1.3 Cálcio e magnésio trocáveis

Os teores de Ca e Mg encontrados também aumentaram com a aplicação dos resíduos orgânicos e a calagem (Figura 21). Como mencionado anteriormente, no início do experimento, antes da aplicação dos resíduos entre 2002-2003, a acidez do solo foi corrigida com a adição de $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ (3:1).

Assim, após dois anos de encerramento das aplicações obteve-se para PVd teores de Ca e Mg interpretados como Médios para o tratamento com CL, conforme os critérios da SBCS/CQFS (2004). Para os tratamentos com LE, estes teores foram interpretados como Baixos, respectivamente $\leq 2,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e $\leq 0,5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, e estatisticamente semelhantes aos teores encontrados no tratamento testemunha. Para o LVd, os teores de Ca e Mg foram considerados Altos para todos os tratamentos, com valores $> 4,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e $> 1,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente, diferindo estatisticamente dos seus respectivos tratamentos testemunha, como exceção dos tratamentos que receberam as maiores doses do LE, para ambos os solos.

Os baixos teores de Ca e Mg nos tratamentos com LE provavelmente estão associados à acidificação do solo, que, como já discutido anteriormente, tem implicações na retirada desses elementos do sistema por lixiviação, uma vez que cátions com Al^{3+} e H^+ podem deslocá-los dos sítios de adsorção para a solução do solo, deixando-os passíveis de percolação às camadas mais profundas do solo.

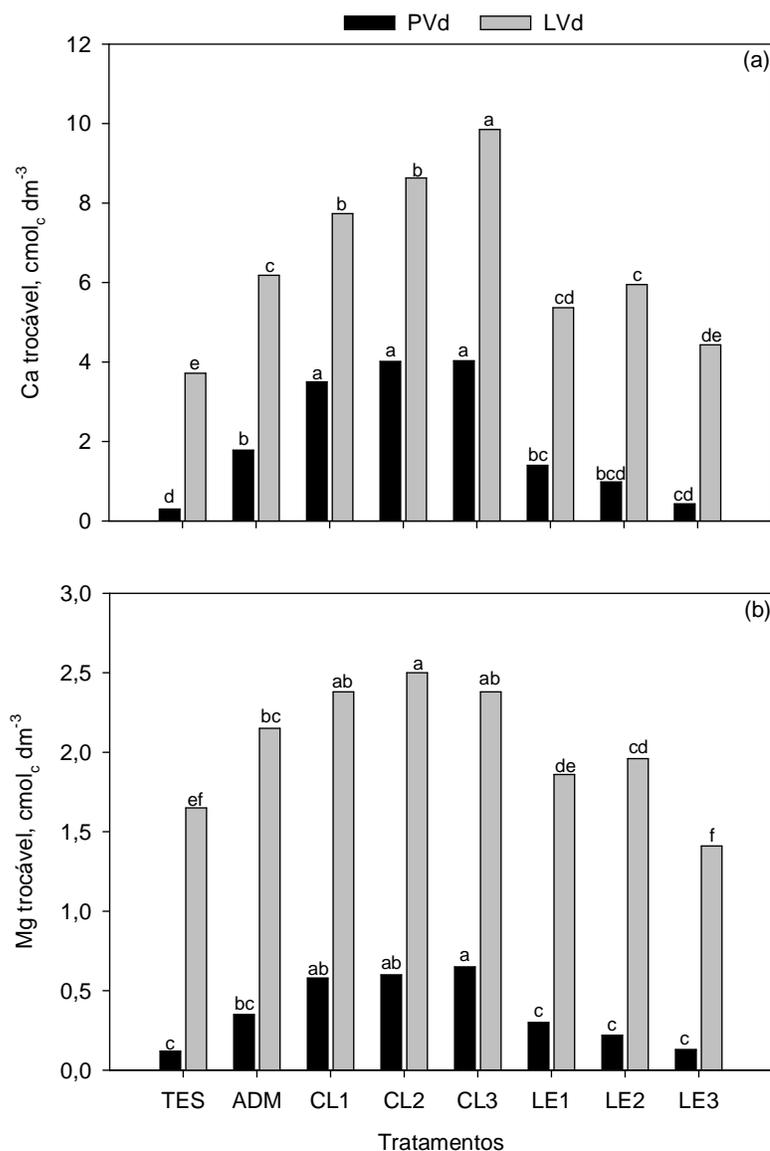


Figura 21. Teores de Ca (a) e Mg (b) trocáveis na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Quanto ao aporte desses elementos via resíduos, observa-se que houve um maior aporte de Ca para os tratamentos que receberam composto de lixo, devido à maior concentração desse elemento neste resíduo (Tabela 8). Por outro lado, as concentrações de Mg nos resíduos são semelhantes e a adição dos resíduos aos solos não provocou diferenças entre os tratamentos.

Entre os solos, observa-se que o LVd apresenta uma concentração natural maior desses elementos.

6.5.1.4 Nitrogênio total no solo

Entre as propriedades que embasam a aplicação de resíduos em solos estão o conteúdo de N nos resíduos e a taxa de mineralização do N orgânico em N mineral. O acúmulo de N orgânico pode formar uma reserva deste nutriente no solo que, dependendo das condições climáticas e da atividade dos microrganismos, pode ser mineralizado, liberando as formas inorgânicas NH_4^+ e NO_3^- . O acúmulo de NO_3^- nos solos pode trazer consequência danosa ao ambiente devido à grande mobilidade desse elemento no perfil do solo, que permite ao mesmo atingir corpos d'água e contribuir para a eutrofização desses mananciais. A aplicação de resíduos aos solos visando o fornecimento de N é, portanto, uma prática que altera a dinâmica das formas nitrogenadas e pode contribuir tanto para a nutrição das plantas e o aumento da produção agrícola como para a ocorrência de impactos ambientais.

Dois anos depois do encerramento das aplicações sucessivas do CL e LE nos solos estudados, observou-se o efeito residual das aplicações quanto ao teor de N total nos solos. O teor N total aumentou com o aumento das quantidades de resíduos adicionadas, conforme apresentado na Figura 22 (Apêndice 10). Os resultados mostram aumentos significativos de N total para os tratamentos CL3 e LE3 no PVd. Para o LVd, os resultados obtidos para os tratamentos com adição dos resíduos diferiram estatisticamente dos tratamentos testemunha e ADM, com maiores concentrações determinadas nos tratamentos CL3 e LE3. Entre os solos, as diferenças observadas para os valores absolutos são devidas aos teores naturais de nitrogênio total, que no LVd é aproximadamente três vezes maior que no solo PVd (Tabela 7).

Como já mencionado anteriormente, Kray (2005) estudou a taxa de mineralização do N nesses resíduos e verificou que o CL apresenta uma taxa de mineralização menor do que o LE, respectivamente de 14,5% e 28,7, em média. Assim, o LE tem uma disponibilidade imediata desse elemento, quando comparado ao CL. Entretanto, vale ressaltar que muitas vezes a disponibilidade do elemento pode não coincidir com a época de maior necessidade da cultura, ficando passível de perdas por lixiviação ou escoamento superficial. Por outro

lado, a menor taxa de mineralização pode afetar o rendimento das plantas, devido à baixa disponibilidade desse elemento na solução do solo. Durante as aplicações de 2002-2003, Kray (2005) observou que a disponibilidade de N nos tratamentos com CL pode ter limitado o rendimento das plantas no primeiro cultivo.

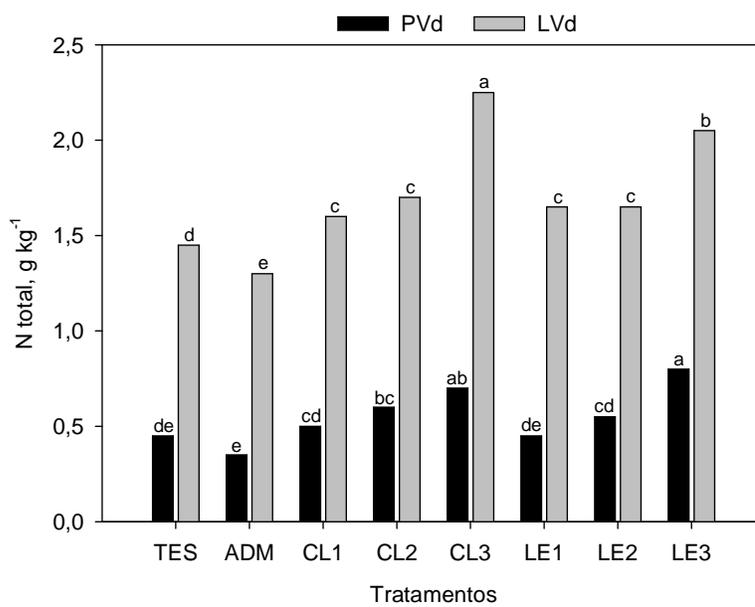


Figura 22. Teor de N total na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A mineralização do nitrogênio é um processo lento (Victoria et al., 1992) e depende das condições ambientais e da origem do material orgânico. Deste modo, aplicações anuais e sucessivas de resíduos orgânicos, até mesmo em doses menores, podem provocar acúmulo de nitrogênio orgânico no solo; com o decorrer do tempo, mesmo em baixas taxas de mineralização, podem ocorrer altas quantidades de N-NO_3^- no solo, sujeito à lixiviação.

6.5.1.5 Carbono orgânico no solo

Conforme Bayer e Mielniczuk (1999), em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados, a matéria orgânica tem grande importância na manutenção da capacidade produtiva do solo, afetando suas propriedades físico-químicas e biológicas. Assim, a adição de quantidades

elevadas de materiais orgânicos pode manter ou até aumentar o teor de matéria orgânica do solo, se pelo menos parte do carbono presente nesses resíduos for resistente à degradação. Assim, a aplicação dos resíduos LE e CL proporcionou aumentos significativos no teor de C orgânico nos solos, sendo estes crescentes com a dose (Figura 23, Tabela 15). Os maiores aumentos no teor de C orgânico nos solos foram obtidos para os tratamentos que receberam CL. Entre os solos, a diferença observada para os valores encontrados são devidos aos teores naturais de C orgânico, que no solo LVd são aproximadamente três vezes maiores que no solo PVd (Tabela 7).

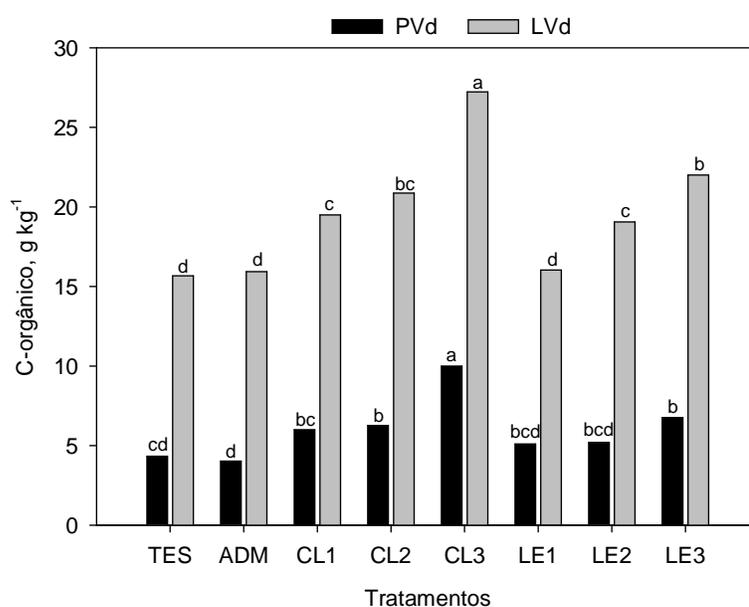


Figura 23. Teor de C orgânico na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições). Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem significativamente si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Kray (2005) estudou a decomposição desses resíduos no solo, através da quantificação do CO_2 liberado e a taxa de degradação. Os resultados mostraram que a liberação de C-CO_2 foi menor para os tratamentos que receberam CL. A menor decomposição do CL pode ser justificada pelo processo de compostagem, resultando na maior estabilidade do material. Conforme Bernal et al. (1998), a degradação de resíduos orgânicos é diminuída drasticamente à medida que aumenta seu grau de maturação. Já o LE apresentou maior degradação, o que é devido à maior biodegradabilidade dos seus compostos, por ser um material ainda não completamente estabilizado.

Segundo Levi-Minzi et al. (1990), a adição de resíduos com baixa taxa de decomposição é mais indicada para a manutenção dos teores de matéria orgânica dos solos, enquanto resíduos com elevada taxa de degradação estimulam a decomposição da matéria orgânica nativa dos solos.

Oliveira et al. (2002) verificaram aumentos do teor de C orgânico em solo cultivado com cana-de-açúcar e tratado com biossólido em dois anos consecutivos, com doses acumuladas entre 70 e 211 t ha⁻¹, incorporadas na camada de 0-20 cm. Os autores observaram também que os aumentos de C orgânico foram maiores no segundo ano, indicando a possibilidade de incrementos crescentes com sucessivas aplicações do resíduo. Vários autores têm relatado aumento do teor de C orgânico no solo com a adição de CL (Mazur et al., 1983; Hernandez et al., 1992; Alves et al., 1999; Abreu Jr. et al., 2002).

Assim, o aumento no teor de matéria orgânica do solo depende das características do resíduo, das quantidades aplicadas (Tester, 1990) e do seu grau de estabilização, isto é, da parte da fração orgânica humificada (Epstein et al., 1976; Hsieh et al., 1981). Além das características inerentes ao resíduo, o seu manejo afeta o teor de matéria orgânica, como, por exemplo, a frequência das aplicações, conforme constatado por Abdou e El-Nennah (1980), que, mesmo em doses baixas, obtiveram aumento de carbono no solo devido às sucessivas aplicações.

6.5.1.6 Teores totais e disponíveis de metais no solo

Os teores totais de metais pesados na camada superficial (0-20 cm) dos solos tratados com resíduos urbanos, após dois anos de encerramento das aplicações sucessivas, são apresentados na Tabela 29. Neste capítulo, será feito uma breve apresentação e discussão dos resultados obtidos, pois maiores detalhes podem obtidos no Estudo 1.

De um modo geral, observa-se que houve uma tendência de acréscimo dos teores de Pb, Zn, Cu e Ni totais na camada superficial (0-20 cm) dos solos nos tratamentos com adição dos resíduos, de acordo com as doses aplicadas, tanto para o PVd como para o LVd. Para os metais estudados, as maiores concentrações foram determinadas para os tratamentos CL3 e LE3, para ambos os solos, os quais diferiram significativamente dos seus respectivos tratamentos testemunhas. Os teores de Pb obtidos para

tratamentos CL3 e LE3 foram maiores que 150 mg kg^{-1} , valor este considerado limite máximo permitido em solos pela norma da USEPA (1996). Como já apresentado anteriormente, os tratamentos CL3 e LE3 foram enriquecidos com Pb, Zn, Cu e Ni na forma de sais solúveis.

Para os demais tratamentos, para o Pb, observa-se que não diferiram estatisticamente dos seus respectivos tratamentos testemunha, para ambos os solos, com exceção do tratamento LE2 no LVd. Para o Zn, os teores obtidos para os tratamentos CL2, LE1 e LE2 no LVd diferiram estatisticamente do tratamento testemunha, entretanto os valores encontrados foram inferiores aos apresentados para os tratamentos CL3 e LE3. Para o Cu, os resultados encontrados para os tratamentos com LE no PVd e os tratamentos com LE e CL no LVd diferiram estatisticamente dos seus respectivos tratamentos testemunha; no entanto, os acréscimos foram duas ou três vezes menores quando comparados aos tratamentos CL3 e LE3. Para o Ni, os teores obtidos para os tratamentos LE1 e LE2 no solo LVd diferiram estatisticamente do tratamento testemunha.

Tabela 29. Teores totais de Pb, Zn, Cu e Ni na camada superficial (0-20 cm), nos solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) (médias de três repetições)

Tratamento	Pb	Zn	Cu	Ni
----- mg kg ⁻¹ -----				
PVd				
TES	7,00 c	7,59 c	3,93 d	1,55 c
ADM	6,50 c	6,39 c	4,08 d	1,73 c
CL1	8,28 c	16,39 c	5,41 d	1,27 c
CL2	10,05 c	15,51 c	5,77 d	1,18 c
CL3	325,30 a	185,21 a	92,78 a	38,73 a
LE1	7,92 c	17,46 c	18,73 c	2,57 c
LE2	11,93 c	17,39 c	23,14 c	2,34 c
LE3	244,08 b	145,49 b	72,29 b	28,97 b

LVd				
TES	25,64 d	46,12 e	47,72 f	44,83 cd
ADM	25,64 cd	48,59 e	54,03 e	47,62 bc
CL1	36,11cd	54,45 de	53,92 e	43,71 d
CL2	34,60 d	65,63 c	57,26 e	44,02 d
CL3	423,59 b	283,16 c	158,89 b	67,44 a
LE1	35,98 cd	60,26 cd	71,42 d	48,41 b
LE2	51,44 c	67,59 c	81,90 c	48,91 b
LE3	479,45 a	254,78 b	184,48 a	65,25 a

Em cada solo, médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os teores de Pb, Zn, Cu e Ni disponíveis são apresentados na Tabela 30. Os maiores valores para os metais Pb, Zn, Cu e Ni foram obtidos para os tratamentos CL3 e LE3, para ambos os solos, os quais diferiram significativamente dos seus respectivos tratamentos testemunha. Para os demais tratamentos que não foram enriquecidos com os metais na forma de sal solúvel, os teores determinados não diferiram significativamente dos seus respectivos tratamentos testemunha, para ambos os solos, com exceção dos tratamentos LE1 e LE2 no LVd, para o Cu. De um modo geral, para os tratamentos que não foram enriquecidos com Pb, Zn, Cu e Ni, pode-se inferir que estes elementos encontram-se em formas de baixa disponibilidade no solo.

Tabela 30. Teores disponíveis de Pb, Zn, Cu e Ni na camada superficial (0-20 cm), nos solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) (médias de três repetições)

Tratamento	Pb	Zn	Cu	Ni
-----mg kg ⁻¹ -----				
PVd				
TES	2,33 c	0,96 b	0,94 d	0,06 b
ADM	2,11 c	1,09 b	0,94 d	0,06 b
CL1	2,69 c	3,68 b	1,88 d	0,23 b
CL2	3,44 c	9,46 b	2,82 d	0,40 b
CL3	185,71 a	55,89 a	58,41 a	14,94 a
LE1	2,46 c	5,62 b	10,30 c	0,11 b
LE2	2,69 c	5,49 b	14,61 c	0,51 b
LE3	131,84 b	53,29 a	46,37 b	13,10 a

LVd				
TES	1,54 c	6,60 b	8,90 e	1,14 b
ADM	1,94 c	6,82 b	9,85 e	1,37 b
CL1	1,74 c	10,27 b	8,59 e	1,66 c
CL2	2,75 c	13,29 b	9,05 e	1,70 c
CL3	160,00 b	35,88 a	57,33 b	17,53 a
LE1	2,32 c	10,12 b	20,70 d	1,25 c
LE2	2,91 c	16,57 b	27,55 c	1,30 c
LE3	211,70 a	39,60 a	99,48 a	13,54 b

Em cada solo, médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

Em geral, os resultados obtidos para as concentrações totais e disponíveis de Pb, Zn, Cu e Ni, dois anos após o encerramento das aplicações, são semelhantes aos encontrados por Kray (2005), durante o período de aplicação dos resíduos e cultivos (2002-2003). Para os tratamentos que não

receberam a adição de metais, os teores desses elementos nos solos mantiveram-se próximo às concentrações naturais obtidas para cada solo.

As concentrações de Pb, Zn, Cu e Ni determinadas nos solos foram maiores para o LVd, já que este solo apresenta naturalmente maior concentração desses elementos comparativamente ao PVd. Contudo, os resultados mostram a tendência no aumento da concentração dos metais pesados nos tratamentos estabelecidos. O aporte desses elementos ao solo via resíduos orgânicos depende da concentração do elemento no resíduo, da dose aplicada e da frequência de aplicação.

Os maiores incrementos dos teores totais nos tratamentos LE3 e CL3 podem ser justificados pela adição dos metais na forma de sais solúveis. Da mesma forma, justifica-se as maiores concentrações dos metais na forma disponível nestes tratamentos. Neste caso, outro fator a ser também considerado é o decréscimo do pH do solo para esses tratamentos, como já discutido anteriormente.

Neste contexto, relatos na literatura mostram aumento das concentrações de metais pesados na camada de 0-20 cm após aplicações sucessivas de resíduos urbanos (Mulchi et al., 1991; Oliveira e Mattiazzo, 2001; Collier et al., 2002; Martins et al., 2003; Oliveira et al., 2005), bem como aumento na mobilidade de metais no solo influenciado pelo pH do solo (Pires e Mattiazzo, 2003).

6.5.2 Resposta das plantas

6.5.2.1 Produção de matéria seca

i) Milho

A produção de matéria seca (MS) da parte aérea das plantas de milho é apresentada na Tabela 31. Os resultados mostram diferenças significativas entre os tratamentos, em ambos os solos. O LE apresentou efeito residual negativo sobre a MS, em ambos os solos. Houve um decréscimo na produção de MS com o aumento das doses. Assim, para o tratamento LE3, a produção de MS foi de 1,15 e 3,85 g vaso⁻¹, respectivamente para o PVd e LVd, não diferindo estatisticamente dos seus respectivos tratamentos testemunha. Esses resultados podem ser explicados em função dos valores de pH dos solos. A diminuição do pH do solo nos tratamentos que receberam LE

(Tabela 15 e Figura 19) possivelmente afetou a absorção de nutrientes pelas plantas de milho e, conseqüentemente, o crescimento das plantas. O pH influencia a solubilidade, a concentração em solução e a forma iônica dos nutrientes no solo e, conseqüentemente, a absorção e utilização deles pela planta (McBride e Blasiak, 1979; Fageria et al., 1997).

A maior produção de MS foi observada para ambos os solos tratados com CL. Para os tratamentos com CL, o pH do solo manteve-se acima de 5,5. Entre os solos, no geral, as maiores produções de MS foram obtidas para o LVd. De acordo com suas características sob condição natural, esse solo possui maior quantidade de matéria orgânica, maior CTC e, conseqüentemente, maior disponibilidade de nutrientes, apresentando, portanto, maior fertilidade natural.

Tabela 31. Produção de matéria seca da parte aérea do milho com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições)

Tratamentos	Solos	
	PVd	LVd
	----- g vaso ⁻¹ -----	
TES	1,35 g	3,45 f
ADM	15,95 d	13,60 e
CL1	34,20 a	26,80 b
CL2	32,46 b	32,50 a
CL3	27,65 c	21,60 c
LE1	10,70 e	17,65 d
LE2	5,10 f	14,65 e
LE3	1,15 g	3,85 f

Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Durante as aplicações realizadas entre 2002-2003, havia sido observada redução na produção de MS para as plantas de milho e aveia nos tratamentos com LE e adição de metais na forma de sais solúveis, a partir da segunda aplicação dos resíduos para ambos os solos (Kray, 2005). Resultados semelhantes foram obtidos por Missio (1996), que observou redução no rendimento de MS de pangola e de trigo em solos com adições de altas doses de Cu, Cr e Ni na forma de sais solúveis.

Para os dois resíduos estudados, verifica-se que os tratamentos com CL, mantiveram o pH do solo em condições favoráveis para o desenvolvimento das plantas, durante as aplicações de 2002-2003 e dois anos após o encerramento das aplicações. Como já apresentando e discutido

anteriormente, nos estudos realizados durante 2002-2003 sobre degradação e taxa de mineralização desses materiais, o CL apresentou as menores taxas de degradação e mineralização comparado ao LE. Portanto, o CL é um material mais estabilizado e, como consequência, tem-se o seu acúmulo nos solos, o que favorece a complexação dos metais pesados. Conforme McBride (1994), a matéria orgânica atua como complexante dos metais pesados, reduzindo a sua disponibilidade para as plantas. Por outro lado, as maiores taxas de degradação e mineralização para o LE causam efeitos negativos sobre o pH do solo, afetando, conseqüentemente, a disponibilidade de nutrientes, metais pesados e a produtividade das culturas. Esses resultados, mostram que esse efeito é imediato, ocorrendo em um curto período de disposição do LE, sendo necessário o monitoramento constante do pH do solo e sua correção sempre que necessário. Missio (1996) atribuiu aos menores valores de matéria orgânica e de óxidos de Fe e à menor CTC a redução observada nos rendimentos de trigo e de pangola cultivados em dez solos do Estado do Rio Grande do Sul, com adição de metais pesados na forma de sais solúveis.

ii) Aveia

Devido aos baixos valores de pH dos solos, principalmente nos tratamentos com adição de LE, dois anos após o encerramento das aplicações e cultivos, como apresentado anteriormente, foi realizada nova correção da acidez do solo, após o cultivo do milho e antes do cultivo da aveia. Foram aplicadas quantidades de corretivo adequadas para obter o valor de pH 6,0, conforme critério relatado anteriormente. A produção de matéria seca (MS) da parte aérea das plantas de aveia é apresentada na Tabela 32. Os resultados obtidos mostram que houve diferenças significativas entre os tratamentos, diferindo dos seus respectivos tratamentos testemunha, em ambos os solos. A elevação do pH do solo, conforme resultados obtidos apresentados na Tabela 33, propiciou um ambiente favorável a absorção de nutrientes, reduzindo a ação tóxica do Al^{3+} e de outros elementos, como os metais pesados. Além disso, a calagem fornece os nutrientes Ca e Mg para as plantas.

Tabela 32. Produção de matéria seca da parte aérea da aveia com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd (médias de três repetições)

Tratamentos	Solos	
	PVd	LVd
	----- g vaso ⁻¹ -----	
TES	5,85 f	7,75 f
ADM	34,75 d	18,80 e
CL1	27,80 e	30,70 c
CL2	35,85 d	27,70 d
CL3	38,75 c	31,85 bc
LE1	41,90 b	27,50 d
LE2	51,50 a	32,80 b
LE3	27,80 c	39,50 a

Médias seguidas por letras iguais, em cada solo, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Tabela 33. Valor de pH dos solos após a aplicação do corretivo da acidez

Solo	Tratamento							
	TES	ADM	CL1	CL2	CL3	LE1	LE2	LE3
PVd	4,0	5,9	6,4	6,6	6,8	6,7	6,6	6,6
LVd	4,6	6,2	6,2	6,3	6,3	6,4	6,4	6,1

As maiores produções de MS foram obtidas para os tratamentos que receberam LE, para ambos os solos. A produção da MS aumentou de acordo com as doses adicionadas, como exceção do tratamento LE3 para o PVd. Tal fato pode ser explicado pelo enriquecimento de metais pesados nesse tratamento, bem como as características naturais do PVd. O PVd é um solo arenoso, que apresenta naturalmente baixo conteúdo de matéria orgânica e, conseqüentemente, baixa CTC, apresentando, portanto, poucos sítios de ligação, o que possibilita maior disponibilidade de elementos tóxicos, podendo afetar o rendimento das culturas.

Barbosa et al. (2007), estudando o efeito residual do lodo de esgoto na produtividade do milho safrinha, após dois anos de aplicação consecutiva desse resíduo em Latossolo Vermelho Eutroférico, constatou-se que houve efeito residual do uso de lodo de esgoto caleado⁷ na produtividade de milho safrinha.

⁷ A caleação do lodo é um processo de higienização que consiste na mistura de cal virgem (CaO) ao lodo em proporções que variam de 30% a 50% em função do peso seco do lodo. A cal em contato com a água do lodo resulta em uma reação exotérmica. Os fatores que intervêm no processo de desinfecção são a alteração da temperatura, a mudança do pH e a ação da amônia resultante de reações ocasionadas pelo aumento de temperatura e pH (Mader Netto et al., 2003).

6.5.2.2 Nutrientes na parte aérea das plantas

i) Conteúdo de nutrientes nas plantas de milho

Os resultados para o acúmulo de nutrientes nas plantas de milho são apresentados na Tabela 34. Ocorreram diferenças significativas entre os tratamentos, em ambos os solos, para todos os nutrientes estudados (N, P, K, Ca e Mg). Os conteúdos de nutrientes na parte aérea das plantas de milho diminuíram significativamente em ambos os solos tratados com o LE. Como explicado anteriormente, as aplicações sucessivas do LE, ao longo do tempo, promoveram a diminuição do pH do solo, conseqüentemente afetando a absorção de nutrientes pelas plantas e a lixiviação dos mesmos no perfil do solo, bem como a presença de Al^{3+} e outros elementos, como os metais pesados, que podem afetar o desenvolvimento das plantas. Os tratamentos que receberam as maiores doses do LE de esgoto e que foram enriquecidos com metais pesados na forma de sais solúveis foram os mais afetados. As maiores quantidades de nutrientes acumuladas pelas plantas foram observadas nos tratamentos com adição de CL.

O CL é um material mais estabilizado, com menor taxa de mineralização comparada ao LE, tendo, portanto, liberação mais lenta dos nutrientes, prorrogando assim o seu efeito benéfico sobre os atributos do solo e sobre a produtividade das culturas. Os valores encontrados foram maiores do que os observados para os tratamentos com adubação mineral. Santos et al. (2001), estudando o efeito residual da aplicação de composto orgânico sobre o crescimento e produção da alface, verificou que as maiores produções foram obtidas com as doses crescentes de composto orgânico. Segundo os autores, esta resposta pode ser atribuída à melhoria das características físico-químicas do solo, uma vez que, ao final do primeiro cultivo, a mineralização do material orgânico aumentou os teores de bases trocáveis e de fósforo e a capacidade de troca catiônica do solo. Paralelamente, a contínua liberação de N pela mineralização do material orgânico ajusta-se melhor às necessidades da alface do que o fornecimento de formulações solúveis prontamente disponíveis. Souza et al. (2005) avaliaram as características químicas das folhas de alface cultivada sob efeito residual de um solo adubado com composto orgânico, na presença ou ausência de adubo mineral, e observou que os teores de proteína bruta, fósforo, potássio e de magnésio nas folhas de alface aumentaram em

função das doses aplicadas.

Tabela 34. Acúmulo de nutrientes na parte aérea das plantas de milho cultivadas em solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) dois anos após o encerramento das aplicações (médias de três repetições)

Tratamento	N	P	K	Ca	Mg
-----mg vaso ⁻¹ -----					
PVd					
TES	18 g	2 g	35 g	11,9 g	6,8 g
ADM	206 c	26 d	324 d	182,6 d	102,9 d
CL1	276 b	74 a	677 c	307,6 a	196,8 a
CL2	457 a	59 c	852 b	305,6 b	164,5 b
CL3	129 d	62 b	1155 a	279,5 c	149,5 c
LE1	99 e	17 c	191 e	135,8 c	78,6 e
LE2	77 f	7 f	78 f	62,5 f	29,6 f
LE3	13 h	2 g	11 h	5,8 h	2,9 h

LVd					
TES	21 h	4 f	70 h	37,8 g	24,9 g
ADM	131 f	29 e	303 d	135,8 f	120,5 d
CL1	388 a	61 b	784 c	192,5 b	159,2 b
CL2	379 b	69 a	992 a	226,5 a	170,9 a
CL3	195 d	45 c	959 b	180,8 c	104,8 e
LE1	170 e	36 d	284 c	175,5 d	156,6 c
LE2	253 c	31 e	262 f	152,5 e	96,7 f
LE3	31 g	4 f	105 g	31,5 h	9,8 h

Em cada solo, médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

ii) Conteúdo de nutrientes nas plantas de aveia

Os resultados para o acúmulo de nutrientes nas plantas de aveia são apresentados na Tabela 35. No geral, os teores de nutrientes aumentaram significativamente nos solos tratados com LE e CL, de acordo com as doses dos resíduos adicionados, com incremento na maior dose, com exceção do tratamento LE3 para o PVd. O acúmulo de nutrientes no tecido vegetal das plantas de aveia diferiu estatisticamente dos respectivos tratamentos testemunha. A elevação do pH do solo, conforme apresentado anteriormente propiciou um ambiente favorável à absorção de nutrientes, reduzindo a ação tóxica do Al^{3+} e de outros elementos, como os metais pesados. Além disso, a calagem fornece os nutrientes Ca e Mg.

Tabela 35. Acúmulo de nutrientes na parte aérea das plantas de aveia cultivadas em solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) dois anos após o encerramento das aplicações (médias de três repetições)

Tratamento	N	P	K	Ca	Mg
-----mg vaso ⁻¹ -----					
PVd					
TES	130 h	6 g	161 h	37,5 h	11,6 g
ADM	808 e	64 e	533 c	264,8 e	121,8 d
CL1	349 g	70 d	469 e	192,9 g	84,8 f
CL2	866 d	78 c	720 b	260,3 f	110,8 c
CL3	553 f	60 f	1163 a	269,6 d	119,8 d
LE1	1011 a	83 b	402 g	309,5 b	173,5 b
LE2	872 c	105 a	506 d	415,6 a	234,8 a
LE3	879 b	64 c	465 f	282,8 c	128,5 c

LVd					
TES	214 h	5 h	188 h	53,6 g	28,6 g
ADM	424 g	22 g	395 g	120,3 f	68,4 f
CL1	473 f	43 d	726 c	179,9 d	91,7 cd
CL2	522 e	31 e	665 d	171,9 e	81,6 e
CL3	629 b	47 c	1041 b	204,5 c	94,9 c
LE1	538 d	24 f	456 f	172,8 e	88,6 d
LE2	577 c	73 a	510 e	210,6 b	115,9 b
LE3	1053 a	53 b	1095 a	333,9 a	155,2 a

Em cada solo, médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

6.5.2.3 Metais pesados na parte aérea das plantas

i) Concentrações de metais pesados nas plantas de milho

As concentrações de metais pesados nas plantas de milho são apresentadas na Tabela 36. Estas mostram que houve diferenças significativas entre os tratamentos, em ambos os solos, para todos os metais pesados estudados (Pb, Zn, Cu e Ni).

As concentrações de metais pesados na parte aérea das plantas de milho aumentaram de acordo com as doses dos resíduos adicionados. Nos tratamentos com adição do CL, a concentração de Zn para o tratamento CL3 encontra-se dentro da faixa de toxidez proposta por Kabata-Pendias e Pendias (1986) (Zn, 100-400 mg kg⁻¹; Cu, 20-100 mg kg⁻¹; Pb, 30-300 mg kg⁻¹; Ni, 10-100 mg kg⁻¹), tanto para as plantas cultivadas no PVd como no LVd. Nos tratamentos com LE, as concentrações dos metais pesados Zn (LE1, LE2 e LE3), Cu (LE1, LE2 e LE3) e Ni (LE3) quantificadas no tecido vegetal para as

plantas cultivadas no PVd também estão na faixa considerada fitotóxica. Para o LVd, apenas o tratamento LE3 apresentou concentrações de metais pesados (Zn, Cu, Ni) na faixa de toxidez. Para os demais tratamentos com adição de CL e LE, os teores de metais na parte aérea das plantas foram iguais ou mesmo menores aos encontrados nas plantas do tratamento testemunha, para ambos os solos.

Tabela 36. Concentrações de Pb, Zn, Cu e Ni na parte aérea das plantas de milho cultivadas em solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) dois anos após o encerramento das aplicações (médias de três repetições)

Tratamento	Pb	Zn	Cu	Ni
PVd				
TES	1,90 b	85,93 e	11,97 e	6,58 b
ADM	1,06 d	28,71 h	7,61 f	5,53 bc
CL1	1,37 c	36,80 g	8,62 f	4,87 c
CL2	1,17 cd	39,66 f	7,61 f	4,56 c
CL3	2,18 b	280,45 d	17,72 d	4,92 c
LE1	1,27 cd	359,83 c	26,52 c	5,53 bc
LE2	1,43 c	417,64 b	38,73 b	6,01 bc
LE3	20,03 a	688,81 a	79,91 a	40,03 a
LVd				
TES	1,58 b	65,69 c	14,91 b	6,67 b
ADM	1,38 bc	47,81 f	11,96 cd	5,69 bc
CL1	1,17 c	40,39 h	9,91 c	4,56 c
CL2	1,37 bc	42,75 g	9,96 c	5,07 c
CL3	1,59 b	155,90 b	12,97 c	4,56 c
LE1	1,38 bc	58,82 c	11,71 d	4,61 c
LE2	1,27 c	62,29 d	12,66 cd	4,55 c
LE3	3,69 a	834,36 a	34,70 a	14,73 a

Em cada solo, médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O maior incremento de metais pesados foi observado para os tratamentos com adição de LE, principalmente na maior dose, no qual o Zn foi o elemento mais absorvido pelas plantas de milho. Assim, o tratamento LE3 foi o que apresentou maior acúmulo de metais pesados na parte aérea das plantas de milho. Esse tratamento corresponde à dose enriquecida por metais pesados. Neste caso, o aporte total de metais pesados, para o tratamento LE3, foi (kg ha^{-1}): 280; 560; 1.000 e 70, respectivamente para Cu, Zn, Pb e Ni. Como já discutido anteriormente, a adição de sais solúveis nos tratamentos CL3 e

LE3, assim como a redução do pH do solo para esses tratamentos, possivelmente, possibilitou a maior disponibilidade desses elementos em solução e, conseqüentemente, a sua maior absorção.

i) Concentrações de metais pesados nas plantas de aveia

As concentrações de metais pesados nas plantas de aveia são apresentadas na Tabela 37. Estas mostram que houve diferenças significativas entre os tratamentos, em ambos os solos, para todos os metais estudados (Pb, Zn, Cu e Ni).

Tabela 37. Concentrações de Pb, Zn, Cu e Ni na parte aérea das plantas de aveia cultivadas em solos tratados com composto de lixo (CL) e lodo de esgoto (LE) dois anos após o encerramento das aplicações (médias de três repetições)

Tratamento	Pb	Zn	Cu	Ni
-----mg kg ⁻¹ -----				
PVd				
TES	2,20 cd	52,85 cd	2,45 b	8,45 de
ADM	2,13 d	29,80 c	1,35 d	6,54 f
CL1	2,15 d	39,65 dc	1,65 cd	7,70 e
CL2	2,40 cd	21,70 c	1,85 c	6,75 f
CL3	3,30 b	119,70 b	2,75 b	22,85 b
LE1	2,35 cd	67,35 c	2,40 b	8,95 cd
LE2	2,50 c	72,95 c	2,70 b	9,60 c
LE3	4,70 a	209,45 a	3,40 a	28,95 a

LVd				
TES	2,55 cd	73,95 c	2,25 bc	14,90 c
ADM	2,30 d	46,95 d	2,00 c	8,95 ef
CL1	2,40 cd	45,95 d	1,90 c	8,80 ef
CL2	2,70 bc	47,65 d	2,05 c	8,15 f
CL3	2,95 ab	146,95 b	2,70 ab	22,20 b
LE1	2,35 d	56,65 cd	2,00 c	9,85 d
LE2	2,45 cd	66,20 cd	2,15 c	9,60 de
LE3	3,15 a	291,00 a	2,95 a	41,00 a

Em cada solo, médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

As concentrações de metais pesados na parte aérea das plantas de aveia aumentaram em função das doses aplicadas. A maior absorção de metais pesados foi observada para os tratamentos com a maior dose do resíduo. Assim, os tratamentos CL3 e LE3, ambos enriquecidos com metais pesados, resultaram em maior concentração de metais pesados no tecido

vegetal, tanto para as plantas cultivadas no PVd como LVd. Em ambos os solos, as concentrações de Zn e Ni, para os tratamentos CL3 e LE3, encontram-se dentro da faixa de toxidez proposta por Kabata-Pendias e Pendias (1986). O Zn foi o metal pesado mais absorvido pelas plantas de aveia. Provavelmente, esse efeito tenha afetado significativamente a produção da MS e a absorção de nutrientes nos tratamentos CL3 e LE3. Para os demais tratamentos com adição de CL e LE, os teores de metais na parte aérea das plantas foram iguais ou mesmo menores do que nas plantas do tratamento testemunha, para ambos os solos.

As maiores concentrações dos metais pesados nas plantas de aveia nos tratamentos CL3 e LE3, para ambos os solos, decorre da disponibilidade e enriquecimento desses resíduos por metais pesados. Possivelmente, os efeitos dos metais pesados tenham sido amenizados com a elevação do pH do solo pela calagem, diminuindo a disponibilidade destes elementos na solução do solo e, conseqüentemente, favorecendo a absorção de nutrientes pelas plantas e a produção de MS.

6.6 Conclusões

Os resultados obtidos possibilitam concluir que:

- i) a adição de doses crescentes de lodo de esgoto no solo promove a diminuição do pH do solo ao longo do tempo;
- ii) o composto de lixo aumenta significativamente as concentrações dos nutrientes Ca, Mg e K nos dois solos estudados;
- iii) o teor de C orgânico aumenta com a adição dos resíduos orgânicos;
- iv) o composto de lixo contribui para o acúmulo de macronutrientes e aumento na produção de MS, apresentando maior efeito residual;
- v) a acidificação do solo nos tratamentos com lodo de esgoto aumenta a disponibilidade de metais pesados, promovendo a fitotoxidez de Zn, Cu e Ni na maior dose, nas plantas de milho;
- vi) o enriquecimento do lodo de esgoto e do composto de lixo com metais pesados promove concentrações fitotóxicas de Zn, Cd e Ni no tecido vegetal das plantas de aveia;
- vii) o Zn é o metal pesado mais absorvido pelas culturas estudadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOU, F.M.; EL-NENNAH, M. Effect of irrigation loamy sand soil by liquid sewage sludge on its content of some micronutrients. **Plant and Soil**, The Hauge, v.56, p. 53-57, 1980.

ABREU JUNIOR, C. H.; MURAOKA, T.; OLIVEIRA, F. C. Carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e enxofre em solos tratados com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 769-780, 2002.

ABREU JUNIOR, C.H.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; KIHIL, J. C. Uso Agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: propriedades químicas do solo e produção vegetal. In: VIDAL-TORRADO, P. et al. (Eds.) **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 4, p. 392-470, 2005.

AHNSTROM, Z. S.; PARKER, D.R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.63, p.1650-1658, 1999.

Air Pollution Abatement Review Group - APARG. **Report on the Abatement of Toxic Organic Micropollutants from Stationary Sources**, Oxfordshire, UK, 1995.

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R.R.; CAMARGO, O. A. Metais Pesados: da Cosmogênese aos Solos Brasileiros. In: VIDAL-TORRADO, P. et al (Eds.) **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005, v. 4, p. 1-42.

ALLEONI, L. R. F.; SILVEIRA, M. L. A.; CHANG, A. C. Sequential fractionation of sewage sludge and metal salt-amended Oxisols. In: SUSTAINABLE LAND APPLICATION CONFERENCE, lake Buena Vista, 2004. **Abstracts**. Lake Buena Vista, University of Florida, 2004. p. 81.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York : J. Wiley, 1990. 339 p.

ALLOWAY, B.J. The origin of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. J. (ed). **Heavy metals in soils**. 2.ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p.38- 57.

ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2.ed. London: Chapman & Hall, 1996. 395p.

ALONSO, E; VILLAR, P; SANTOS, A; APARICIO, I. Fractionation of heavy metals in sludge from anaerobic wastewater stabilization ponds in southern Spain. **Waste Management**, Padova, v.26, p.1270-1276. 2006.

ALVES, C.; FLORES, L. C.; CERQUEIRA, T. S.; TORALLES, M. B. P. Exposição ambiental a interferentes endócrinos com atividade estrogênica e sua associação com distúrbios puberais em crianças **Caderno Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.23, 1005-1014, 2007b.

ALVES, M.C.; SUZUKI, L.G.A.; SUZUKI, L.E.A.S. Densidade do solo e infiltração de água como indicadores da qualidade física de um Latossolo Vermelho distrófico em recuperação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, p.617-625, 2007a.

ALVES, W. L.; MELO, W. J.; FERREIRA, M. E. Efeito do composto de lixo urbano em solo arenoso e em plantas de sorgo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, p.729-736, 1999.

AMAGAI, T.; TAKAHASHI, Y.; MATSUSHITA, H.; MORKNOY, D.; SUKASEM, P; TABUCANON, T. A survey on polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in soil in Chiang-Mai, Thailand. **Environment International**, Madison, v.25, n.5, p.563-572. 1999.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; GOMES, M. F.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, p. 17-21, 1997.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A.C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de Metais Pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **Revista Brasileira de Ciência Solo**, Campinas, n. 22, p. 345-353, 1998.

AMIR, S.; HAFIDI, M.; MERLINA, G.; REVEL, J. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. **Chemosphere**, Oxford, v.59, p.801–810, 2005.

ANDRADE, C. A; CERRI, C.C. Qualidade da matéria orgânica e estoques de carbono e nitrogênio em Latossolo tratado com bio sólido e cultivado com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p.803-816, 2005.

ANDRADE, C.A.; MATTIAZZO, M.E. Nitratos e metais pesados no solo e nas árvores após aplicação de bio sólido (lodo de esgoto) em plantações florestais de *Eucalyptus grandis*. **Scientia Florestalis**, Piracicaba, v.58, p.59-72, 2000.

ANGERER, et al. Biological monitoring and biochemical effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, Washington, v.70, n.6, p. 365-377. 1997.

ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com biossólidos e cultivados com milho. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.58, p.337-344, 2001.

ARAÚJO, J. C. T.; NASCIMENTO, C. W. A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa**, Viçosa, v.29, p.977-985, 2005.

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

ARUNACHALAM, J.; EMO, H.; KRASNODEBSKA, B.; MOHL, C. Sequential extraction studies on homogenized Forest soil samples. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 181, p. 147-159, 1996.

ASHWORTH, D. J; ALLOWAY, B. J. Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. **Environmental Pollution**, London, v.127, p.137 – 144, 2004.

ATAGANA, H.I. et al. Optimization of soil physical and chemical conditions for the bioremediation of creosote-contaminated soil. **Biodegradation**, Dordrecht, v.14, p. 297-307, 2003.

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de Química**: Questionando a vida moderna e o meio ambiente.3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 969p

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. 1996. Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts69.html. Acesso em: 10/02/2008.

ATSDR. **Toxicology profile for polyaromatic hydrocarbons**. Boca Raton, FL. : CRC Press, 2005. ATSDR's Toxicological Profiles on CD-ROM.

BARBOSA, G. M. C. et al. Efeito residual do lodo de esgoto na produtividade do milho safrinha. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, p.601-605, 2007.

BARBOSA, G.M.C.; TAVARES FILHO, J.; FONSECA, I.C.B. Avaliações de propriedades físicas de um Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto por dois anos consecutivos. **Sanare**, Curitiba, v.17, p.94-101, 2002.

BASSO, C.A. **Caracterização química de compostos de lixo urbano de usinas de compostagem dos municípios de São Paulo e de São José dos Campos**. Piracicaba: CENA, 2004. 104f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2004.

BASTA, N.T.; TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. **Soil Science**, Baltimore, v.156, p.195-204, 1992.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A. e CAMARGO, F. A. O. (eds). **Fundamentos da matéria orgânica: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Genesis, 1990.p.9-29, 491p.

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

BERNAL, M.P.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; PAREDES, C.; ROIG, A. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 69, p.175-189, 1998.

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

BERTONCINI, E. I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em Latossolos sucessivamente tratados com biossólido: Extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas**. 2002. 195f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2002.

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

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. de. **Lodo de esgoto na agricultura: potencial de uso e problemas**. 2005. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br>. Acesso em: 28/11/2008.

BIDDAPPA, C. C.; CHINO, M.; KUMAZAWA, K. Migration of heavy metals in two japanese soils. **Plant Soil**, The Hague, n.66, p.299-316, 1982.

BODZEK, D.; JANOSZKA, B.; DOBOSZ, C.; WARZECHA, L. Determination of polycyclic aromatic compounds and heavy metals in sludges from biological sewage treatment plants. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v.774, p.177-192, 1997.

BOEIRA, R. C. **Lodo de esgoto como fertilizante em culturas anuais: acidez do solo**. Disponível em: http://ambientes.ambientebrasil.com.br/agropecuario/artigo_agropecuario/lodo_de_esgoto_como_fertilizante_em_culturas_anuais:_acidez_do_solo.html. Acesso em: 10/02/2009.

BOEIRA, R.C. Lodos de esgoto acidificam o solo? In: REUNIÃO SULBRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 5., Florianópolis, 2004. **Anais...** Florianópolis: SBSCS-NRS, 2004. 1 CD-ROM.

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

BOSSERT, I.; BARTHA, R. The fate of petroleum in soil ecosystems. In: Atlas, biodegradation of oil sludge. **Applied & Environmental Microbiology**, Washington, v.31, p.544-550, 1984.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife, 1973. 431p. (Boletim Técnico, 30)

BREMNER, J.M.; MULVANEY, C.S. Nitrogen total. In: PAGE, A.L. (ed.) **Methods of soil analysis**. Part 2. Madison: American Society of Agronomy, 1982. p.595-624.

BROWN, N. B.; PEAKE, P. C: Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.359, p. 145-155, 2006.

BUCO, S; MORAGUES, M.; DOUMENQ, P.; NOOR, A.; MILLER, G. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil by Curie point pyrolysis coupled to gas chromatography–mass spectrometry, an alternative to conventional methods. **Journal of Chromatography A.**, Amsterdam, v. 1026, p. 223-229, 2004.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E. (ed). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, 2001. 599p.

CANTARELA, H. Calagem e adubação do milho. In: BULL, L. T.; CANTARELA, H. (Eds.). **Cultura do milho: fatores que afetam a produtividade**. SP:POTAFOS. Piracicaba: [s.n.], 1993. p.147-185.

CARLSON, C. E; MORRISON. Fractionation and toxicity of metals in sewage sludge. **Environmental techno**, New York, v.13, p.751-759, 1992

CASSOL, P.C. **Aplicação de composto de lixo e lodo de esgoto em solo**. 1987. 84f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1987.

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; CORREIA, L. M; NASCIMENTO, R. F. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p.1371-1377, 2008.

CENTRO NACIONAL DE REFERENCIA EM GESTÃO AMBIENTAL URBANA – CNRCAU. **Utilização agrícola do “resíduo orgânico” como fertilizante**. Disponível em: www.bsi.com.br/unilivre/centro/experiencias/015.html. Acesso: 04/09/2005.

CETESB. **Aplicação de biossólidos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – Critérios para projeto e operação**: manual técnico. São Paulo, 1999. 33p (P 4.230).

CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. 2005. Disponível em: http://www.cetesb.sp.br/solo/areas_contaminadas/relacao_area.asp. Acesso em: 20/03/2008.

CHANEY, R. L.; RYAN, A. J. Toxic metals and toxic organic pollutants in MSW-composts. In: HOITINK, H.A.; KEENER, H.M. (ed.) **Research results on phyto-availability, bioavailability, fate, etc.** Washington: Renaissance, 1993.

CHANG, A. C.; PAN, G.; PAGE, A.L.; ASANO, T. **Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed water and sewage sludge applications in agriculture**. Geneva : World Health Organization, 2002. 94p.

CHANG, A. T.; SOMMERFELDT, T.G.; ENTZ, T. Soil chemistry after eleven annual applications of cattle feedlot manure. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.20, p. 475-480, 1991.

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

CHAO, T.T.; ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Science of America Journal**, Madison, v.47, p.225-232, 1983.

CHENG, H.H.; MULLA, D.J. The soil environment. In: ADRIANO, D.C. et al. (Ed). **Bioremediation of contaminated soils**. Madison: ASA/CSSA/SSSA, 1999. p.1-13.

CHRYSIKOU, L.; GEMENETZIS, P.; KOURAS, A.; MANOLI, E.; TERZI, E.; SAMARA, C. Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece. **Environment International**, Madison, v.34, p. 210–225, 2008.

COLLIER, L.S; AMARAL SOBRINHO, N. M.; VELLOSO, A. C. X. Efeito do composto de resíduo sólido urbano no teor de metais pesados em solo e goiabeira. **Bragantia**, Campinas, v.63, n.3, p.415-420, 2004.

COLODRO, G.; ESPINDOLA, C.R. Alterações na fertilidade de um Latossolo degradado em resposta à aplicação de lodo de esgoto. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v.28, p.1-15, 2006.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n. 375**, de 29 de agosto de 2006. Brasília, DF, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução do CONAMA: Política do meio ambiente – Brasil**. Brasília:IBAMA, 1986. 232p. (Boletim técnico, 20).

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses.** New York: VCH Publishers, 1996. 573p.

CORREA, R. S.; WHITE, R. E.; WEATHERLEY, A. J. Modelagem do risco de lixiviação de nitrato em dois solos tratados com cinco diferentes biossólidos. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, p.619-626, 2005.

COSTA, N. C. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul.** 2005. 110f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

CRAVO, M.S. **Composto de lixo urbano como fonte de nutrientes e metais pesados para alface.** 1995. 148f. Tese (Doutorado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 1995. 148p.

CRISTALE, J; SILVA, F. S; MARCHI, M.R.R. Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico. **Eclética Química**, São Paulo, v.33, n.33, p.69-78, 2008.

D'AGOSTINHO, A; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, 657-661, 2006.

DABESTANI, R.; IVANOV, I. N. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Photochemistry and Photobiology**, New York, v. 70, p. 10-34, 1999.

DE MARIA, I.C.; KOCSSIS, M.A.; DECHEN, S.C.F. Agregação do solo em área que recebeu lodo de esgoto. **Bragantia**, Campinas, v.66, p.291-298, 2007.

DIBBLE, J.T.; BARTHA, R. Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. **Applied & Environmental Microbiology**, Washington, v. 31, p. 544-550, 1979.

DMAE – **Departamento Municipal de água e esgoto.** Disponível em: www.portoalegre.rs.gov.br. Acesso em: 10/12/2009.

DMLU – **Departamento Municipal de Limpeza Urbana.** Disponível em: www.portoalegre.rs.gov.br. Acesso em: 10/12/2009.

DOONG, R.; CHANG, S.; SUN, Y. Solid phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water sample. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 879, p.177-188, 2000.

DYNIA, J.F.; SOUZA, M.D.; BOEIRA, R.C. Lixiviação de nitrato em Latossolo cultivado com milho após aplicações sucessivas de lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.41, p.855-862, 2006.

ECHEVERRIA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARAN, C. Competitive. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 101, p.275-284, 1998.

ELLIOT, H. A.; LIBERRATY, M. R.; HUANG, C. P. Effect of iron oxide removal on heavy metal sorption by acid subsoils. **Water, Air, Soil, Pollution**, Dordrecht, v. 37, p. 379-389. 1986.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412p.

EPSTEIN, E.; TAYLOR, J.M.; CHANEY, R.L. Effects of sewage sludge and sludge compost applied to soil on some soil physical and chemical properties. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.5, p.422- 426, 1976.

ESCOSTEGUY, P. A.V; PARCHEN, C. A. P.; SELBACH, P. A. Bactérias enteropatogênicas em composto de lixo domiciliar, solo e planta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.17, p.366-369,1993.

ESSINGTON, M. E.; MATTIGOD, S. V. Trace element solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil. **Soil Science of America Journal**, Madison, v. 55, p. 350-356,1991.

ESSINGTON, M.E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. Boca Raton : CRC Press, 2004. 534p.

EUROPEAN UNION. **Working Document Sludge**. Bruselas : Third Draft, 2000. 100p.

FAGERIA, N.K.; BALIGAR, V.C.; JONES, C.A. Rice. In: FAGERIA, N.K.; BALIGAR, V.C.; JONES, C.A. **Growth and mineral nutrition of field crops**. 2.ed. New York : M. Dekker, 1997. p.283-343.

FERREIRA, M.E.; CRUZ, M. C.P. Estudo do efeito de vermicomposto sobre a absorção de nutrientes e produção de matéria seca pelo milho e propriedades do solo. **Científica**, Belém, v.20, p.217-227, 1992.

FRANCO, A. **Cana-de-açúcar cultivada em solo adubado com lodo de esgoto e vinhaça: nitrogênio no sistema solo planta, produtividade e características tecnológicas**. 2003. 90f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2003.

GAIVIZZO, L.H.B. **Fracionamento e mobilidade de metais pesados em solo com descarte de lodo industrial**. 2001. 123 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

GALDOS, M. V.; MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em um latossolo vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 569-577, 2004.

GERRITSE, R. G.; VRIESEMA, R.; DALENBERG, J. W.; ROOS, H. P. **Effect of Sewage Sludge on Trace Element Mobility in Soils** *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.11, p.359-364, 1982.

GHISELL, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, p, 695-706, 2007.

GOMES, P.C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho-amarelo**. 1996. 161f. Tese (Doutorado em Solos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

GROSSI, M. G. L. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usina de compostagem brasileira de lixo doméstico através da determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas**. 1993. 222f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

GUEDES, M. C; ANDRADE, C. A.; POGGIANI, F; MATTIAZZO, M. E. Propriedades químicas do solo e nutrição do eucalipto em função da aplicação de lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.30, p.267-280, 2006.

GUILHERME, L. R. G. Solos: causa da baixa fertilidade. *DBO Agrotecnologia*, São Paulo, v. 2, n. 6, p. 6-7, 2005.

GUILHERME, L. R. G.; ANDERSON, S. J. Copper Sorption kinetics in two oxide-rich soils (Oxisols): effect of phosphate pretreatment. In: E. A. JENNE.(Org.). **Adsorption of metal by geomedia: variables, mechanisms and model applications**. San Diego: Academic Presss, 1998. p. 209-228.

GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. Elemento-traço: os metais pesados no solo. *DBO Agrotecnologia*, São Paulo, v. 2, n. 5, p. 20-21, 2005.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. *Tópicos em Ciência do Solo*, Viçosa, v. 4, p. 345-390, 2005.

HAMBRICK, G. A.; DELAUNE, R. D.; PATRICK, W. H. Effect of estuarine sediment pH and oxidation-reduction potential on microbial hydrocarbon degradation. *Environmental Microbiology*, Bedford, v. 54, p. 2549-2555, 1980.

HARTER, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 47, p.47-51, 1983.

HARTER, R. D.; NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Advances in Agronomy*., Madison, v.55, p.219-263, 2002.

HAYES, K.F.; TRAINA, S.J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P.M. (Ed.) **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison : Soil Science Society, 1998. p.45-84. (SSSA Special Publication, 52)

HE, X et al. Comparasion of extractants for available sludge-borne metals – a residual study. *Water Air and Soil Pollution*, New York, v.57, n.8, p.913-922, 1992.

HELLFERICH, F. **Ion-Exchange**. New York : MacGraw-Hill, 1962.

HERNANDEZ, T.; GARCIA, C.; COSTA, F.; VALERO, J.A.; AYUSO, M. Utilización de residuos urbanos como fertilizantes orgánicos. **Suelo Planta**, Madrid, v.2, p.373-383, 1992.

HORTENSTINE, C.C.; ROTHWELL, D.F. Use of municipal compost in reclamation of phosphate-mining sand tailings. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.1, p. 415-418, 1972.

HSIEH, Y.P.; DOUGLAS, L.A.; MOTTO, H, L. Modeling sewage sludge decomposition in soil: 1. Organic carbon transformation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.10, n.1, p.54-59, 1981.

HUE, N. V. Correcting soil acidity of a highly weathered ultisol with chicken manure and sewage sludge. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 23, n. 3/4, p. 241-264, 1992.

IARC - International Agency for Research on Cancer. **Complete List of Agents, Mixtures and Exposures Evaluated and Their Classification**. 2002. Disponível em: www.iarc.fr. Acesso em: 10/02/2008.

IBGE. **Pesquisa nacional de saneamento básico, 2000**. Disponível em: www.ibge.net/home/default.php. Acesso em: 13/03/2006.

IBGE. **Pesquisa nacional de saneamento básico, 2005**. Disponível em: www.ibge.net/home/default.php. Acesso em: 13/06/2007.

ILLER, A. V.; WALTER, I.; CUEVAS, G.; CALA, V. Biosolid and municipal solid waste effects on physical and chemical properties of degraded soil. **Agrochimica**, Rome, v.43, p.176-186, 1999.

INDA JUNIOR, A.V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, p.1139-1147, 2003.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ - IAP. **Utilização agrícola de lodo de ETE**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/corama/processos/CB5F6214/IAP-Normalodo-121203>. Acesso em: 04/05/06.

INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA – IPT/CETESB. **Aproveitamento do "resíduo orgânico" como fertilizante**. São Paulo, 1983. v.2

IVANISSEVICH, A.; FERNANDES, T. Descaminhos de nosso lixo. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v.36, n. 221, p. 58-62. 2004.

JACQUES, R. J. S. **Biorremediação de antraceno, fenantreno e pireno em um argissolo**. 2005. 172f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

JAMES, R. O.; HEALY, T. W. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface, Part I, II and III. **Journal Colloid Interface Science**. New York, v.40, p. 42-52, 53-64, 65-81.1972.

Jl, G.L.; LI, H.Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. p. 65-79.

JONES, K. C.; VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. **Environmental Pollution**, New York, v. 100, p. 209-221, 1999.

JONKER, T.; KOELMANS, A. Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and Sediment: Solvent Evaluation and Implications for Sorption Mechanism. **Environmental Science Technology**, Amsterdam, n.36, p.4107-4113. 2002.

KABALA, C.; SING, B.R. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter, **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.30, p.485-492, 2001.

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

KABATA-PENDIAS, A; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 1986. 365p.

KAYALI-SAYADI, M. N.; RUBIO-BARROSO, S.; DÍAZ-DÍAZ, C. A.; POLO-DÍEZ, L. M. Rapid determination of PAHs in soil samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Madison, v. 368, p. 1618-2650, 2000.

KENNISH, M. J. **Pollution impacts on marine biotic communities**. Boca Raton, FL. : CRC Press, 1997. 524p.

KHAN, D. H.; FRANKLAND, B. Effects of cadmium and lead on radish plants with particular reference to movement of metals through soil profile and plant. **Plant Soil**, The Hague, n.70, p.335-345, 1983.

KIEHL, E.J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba : Ceres, 1985. 492p.

KING, L. D.; MORRIS, H. D. Land disposal of liquid sewage sludge: II The effect on soil pH, manganese, zinc, and growth and chemical composition of rye (*Secale cereal L.*). **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.1, n.4, p.425-429, 1972.

KRAY, C.H. **Resposta das plantas e modificações das propriedades do solo pela aplicação de resíduos urbanos**. 2005. 161f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

KRIIPSALU, M; MARQUES, M; W. HOGGLAND, W.; NAMMARI, D. R. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of oily sludge. **Environmental Technology**, Vol. 29., p 43-53. 2008.

Laird, D.A.; B.L. Sawhney. Reactions of pesticides with soil minerals. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D. (ed.). **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison, WI : SSSA, 2002. p. 765–793 (SSSA Book Ser. 7).

LARINI, L. **Fundamentos de toxicologia**. 2. ed. São Paulo : Manole, 1993. 230p.

LEVI-MINZI, R.; RIFFALDI, R.; SAVIOZZI, A. Carbon mineralization in soil amended with different organic materials. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 31, p. 325-335, 1990.

LI, Z.; SHUMAN, L.M. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, p. 656-666, 1996.

LICHTFOUSE, E.; SAPPIN-DIDIER, V.; DENAIX, L.; CARIA, G.; METZGER, L.; AMELLAL-NASSR, L. N.; SCHMIDT, J. A 25-year record of polycyclic hydrocarbons in soil amended with sewage sludge. **Environmental Chemistry Letters**, Dijon Cedex, v. 3, p.140-144, 2005.

LOGAN, T.J.; CHANEY, R. L. M. In: PAGE, A.L.; GEASON, T. L.; SMITH, J. E.ISKANDAR, J. R.; SOMMERS, L.E. (eds).**Utilization of municipal wastewater and sludge on land**. Riverside: University of California, 1983. p. 235-326.

LOMBAS-GARCIA, E.; GANS, O.; KRŠKA, R.; GRASSERBAUER, M. Supercritical fluid extraction versus ultrasonic extraction for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons from reference sediments. **International journal of environmental analytical chemistry**, Madison, v. 72, p. 289-300, 1998.

LONG, L. G.; WINWFORDER, J. D. Limit of detection: A Closer at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, Oxford, v.55, n.7, p.712-724. 1983.

LOPES, J. C. et al. Produção de alface com doses de lodo de esgoto. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.23, n.1, p.143-147, 2005.

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

LUO, Y. M; CHRISTIE, P. Choice of extraction technique for soil reducible trace metals determines the subsequent oxidisable metal fraction in sequential extraction schemes. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.72, p.59-75, 1998.

LUTHY, R. G. et al. Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents, **Environmental Science & Technology**, Madison, v. 31, p. 3341-3347, 1997.

IYENGAR, S.S.; MARTENS, D.C.; MILLER W.P. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.45, p.735-739, 1981.

MA, L. Q.; RAO, G. N. Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc in Contaminated Soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p.259-264.1997

MA, L.L.; CHU, S.G.; WANG, X.T; CHENG, H.X; LIU, X.F; XU, X.B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soils from outskirts of Beijing, China. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, p. 1355-1363. 2005.

MACDONALD, R. W et al. Contaminants in the Canadian arctic: 5 years of progress in understanding source, occurrence and pathways. **The science of the total environment**, Amsterdam, 254, p.93-234. 2000.

MACNICOL, R.D.; BECKETT, P.H.T. Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. **Plant and Soil**, The Hague, n.85, p.107-129, 1985.

MADER NETTO, O.S.; ANDREOLI, C.V.; CARNEIRO, C.; TAMANINI, C.R.; FRANÇA, M. Estudo das variações de pH no lodo caçado em função de diferentes dosagens de óxido de cálcio e teores de umidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., Joinville, 2003. **Anais...**Joinville:SBESA, 2003, v.1, p.1-4.

MAGESAN, G.N.; WANG, H. Application of municipal and industrial residuals in New Zealand forests: an overview. **Australian Journal of Soil Research**, Adelaide, n.41, p. 557–569. 2003.

MALISZEWSKA-KORDYBACH, B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. **Applied Geochemistry**, Madison, v. 11, p. 121–127, 1996.

MANOLI, E.; SAMARA, C. Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment plant. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 8, p.176–187, 1999.

MARTINÉZ, C.E.; McBRIDE, M.B. Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. **Environmental Science and Technology**, Oxford, v.32, p.743-748, 1998.

MARTINS, A. L. C; BATAGLIA, O. C.; CAMARGO, O. A. Copper, nickel and zinc phytoavailability in an oxisol amended with sewage sludge and liming. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.60, p.747-754, 2003.

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

MATTIAZZO, M.E.; ANDRADE, C.A. Aplicabilidade do biossólido em plantações florestais. IV. Lixiviação de N inorgânico e toxicidade de metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A (Eds). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 203-213.

MAZUR, N.; SANTOS, G. A.; VELLOSO, A.C.X Efeito do composto de resíduo urbano na disponibilidade de fósforo em solos ácidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.7, p. 153-1569, 1983.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Science**, Baltimore, v.10, p.1-47, 1989.

McBRIDE, M.B.; BLASIAK, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. **Soil Science Society of American Journal**, Madison v. 43, p.866-870, 1979.

MCGROWIN, A. E.; ADOM, K. K.; OBUBUAFO, A. K. Screening of compost for PAHs and pesticides using static subcritical water extraction. **Chemosphere**, Oxford, v. 45, p. 857-864, 2001.

McLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. **Behavior of metals in soils**. Washington: USEPA, 1992. p.25. (Ground Water Issue, EPA/540/S-92/018).

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.C. Iron oxide removal from soil and clay by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAY MINERALS, 7., New York, 1960. **Anais...** New York:NCCM, 1960, v.1, p.1-4.

MELO, E. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; SANTOS, A. C. Q.; SILVA, A. S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v.23, n.3, p.776-784, 2008.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A.(Eds.) **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p.109-141.

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

MENZIE, C.H.; POTOCKI, B.B.; SANODONATO, J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. **Environmental Science and Technology**, Oxford, v. 26, p. 1278–1284, 1992.

MILLER, W. P; MARTENS, D. C.; ZELANZNY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.50, p.598-601, 1986.

MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACIÓN. **Registro Nacional de Lodos**. Espanha, 2003. Disponível em: www.marm.es. Acesso em:10/10/2008.

MISSIO, E. **Avaliação da disponibilidade de alguns metais pesados para as plantas**.1996. 120 f. Tese (Doutorado - Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

MOREDA, J.M; ARRANZ, A.; BETOÑO, S. F.; CID, A.; ARRANZ, J.F. Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge. **Science of the Total Environment**, Washington, v. 220 : p. 33–43, 1998.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, José O . **Microbiologia e Bioquímica do solo**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2006. v. 1, 729 p.

MORILLO, E. et al. Characterization and Sources of PAHs and Potentially Toxic Metals in Urban Environments of Sevilla (Southern Spain). **Water, Air and Soil Pollution**, New York, v.187, p.41-51, 2008.

MOSSOP, K.F.; DAVIDSON, C.M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, n.478, p.111–118, 2003.

MULCHI, C. L.; ADAMU, C. A.; BELL, P. F; CHANEY, R. L. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils: I. comparison of extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 22, p. 919-941, 1991

NAHAS, E. A. Produtividade das culturas e a preservação do ambiente pelo uso de resíduos agrícolas. In: GIANELLO, C. (Ed). **Produzir sem degradar**. Porto Alegre: UFRGS, 1993. p.111-140.

NAM, K. et al. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene. **Environmental Science and Technology**, Oxford, v.32, p.23, v.23, p.3785-3788, 1998.

NAPOLA, A.; PIZZIGALLO, M. D. R; DI LEO, P.; SPAGNUOLO, M.; RUGGIERO, P. Mechano chemical approach to remove phenanthrene from a contaminated soil. **Chemosphere**, Oxford, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 27/11/2007.

NARDIN, G.; CHABRIER, J. P. Franche Comte region, city of Besançon. In: MATTHEWS, P. (Ed). **A global atlas of wastewater sludge and biosolids use and disposal**. London: IAWQ, 1997. p. 65-69.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH-NIOSH. **Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC**: method 5506. NIOSH manual of analytical methods (NMAM). 4th ed. New York: NIOSH, 1998.

NIELSEN, T.; JSGENSEN, H. E; LARSEN, J.C.; POULSEN, M. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: Occurrence, sources and health effects. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, n.189, p.41-49. 1996.

NIZZETTO, L. et al. PAHs in air and seawater along a North-South Atlantic transect: Trends, processes and possible sources. **Environmental Science and Technology**, Oxford, v.42, n.5, p. 1580-1585, 2008.

NOBLE, A.D.; HUGHES, J.C. Sequential fractionation of chromium and nickel from some serpentinite-derived soils from the ears ten Transvaal. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 22, p. 1963-1973, 1991.

OLESZCZUK, P. Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge-amended soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 65, p. 1616-1626, 2006.

OLESZCZUK, P.; BARAN, S. Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage Sludge-Amended Soil, **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 36, p. 1083 – 1097, 2005.

OLIVEIRA, C. de. **Avaliação do potencial de contaminação de dois solos agrícolas com lodo de esgoto enriquecido com cádmio, chumbo e zinco**. 1998. 201 f. Dissertação (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ABREU JÚNIOR, C. H. Fitodisponibilidade e teores de metais pesados em um Latossolo Amarelo Distrófico e em plantas de cana-de-açúcar adubadas com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 26, p. 737-746, 2002.

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

OLIVEIRA, F.C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 247f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2000.

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

PARAÍBA, L. C.; SAITO, M. L. Distribuição ambiental de poluentes orgânicos encontrados em lodos de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, p.853-860, 2005.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of America Chemistry Society**, Madison, v. 85, p.3533-3539, 1963.

PENA, M.T.; CASAIS, M.C; MEJUTO, M.C.; CELA, R. Optimization of the matrix solid-phase dispersion sample preparation procedure for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Comparison with microwave-assisted extraction. **Journal of Chromatography A.**, Amsterdam, v. 1165, p. 32-38, 2007.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica. **Química Nova**, São Paulo, v.23, p.265-273, 2000.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton : Lewis Publishers, 1994. 313p.

PIETZ, R. I. et al. Application of sewage sludge and other amendments to coal refuse material; III. Effects on percolate water composition. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.18, p.174-179, 1989.

PINHEIRO, C. H. R. **Zn, Ni, Cu, Fe e S em lodos de esgoto: comportamento químico, adsorção e proposta de tratamento**. 2007. 220f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

PINO, V; AYALA, J. H.; AFONSO, A. M. ; GONZÁLEZ, V. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by high-performance liquid chromatography after microwave-assisted extraction with micellar media, **Journal of Chromatography A.**, Amsterdam, v. 869, p. 515–522, 2000.

PIRES, A. M. M. Uso agrícola do lodo de esgoto: aspectos legais. **O Regional**, Santo Antônio da Posse, 16 dezembro 2005. Opinião, p.3.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E. **Avaliação da Viabilidade do Uso de Resíduos na Agricultura**. Jaguariúna : Embrapa Meio Ambiente, 2008.(Circular Técnica 19)

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E. Biosolids conditioning and the availability of Cu and Zn for rice. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.60, n.1, p.161-166.2003

POLGLASE, P.J.; MYERS, B.J. Tree plantations for recycling effluent and biosolids in Australia. In: ELBRIDGE, K.G.; CROWE, M.P.; OLD, K.M. (Eds.) **Environment management: The role of eucalypts and others fast growing species**. Melbourn : CSIRO, 1995. p.100-109.

POMBO, L.C.A. **Absorção de metais pesados por plantas e métodos de avaliação da disponibilidade de Cd no solo**. 1992. 84f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992.

QUIAN, J. et al. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. **Environmental Pollution**, New York, v. 91, p. 309-315, 1996.

RANGEL, O. J. P; SILVA, C. A.; GUIMARÃES, P. T. G. Estoque e frações da matéria orgânica de Latossolo cultivado com cafeeiro em diferentes espaçamentos de plantio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, p.1341-1353, 2007.

RATTNER, H. **Liderança para uma sociedade sustentável**. São Paulo: Nobel, 1999.

RAY,S; KHILLARE, P.S.; AGARWAL,T; SHRIDHAR,V. Assessment of PAHs in soil around the International Airport in Delhi, India. **Journal of Hazardous Materials**,New York, v.156, p.9-16, 2008.

REIS, T.C. **Distribuição e biodisponibilidade do níquel aplicado ao solo como NiCl₂ e biossólido**. 2002. 102 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola de Agronomia “Luis de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

RIBEIRO FILHO, M.R. et al. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 453-464, 1999.

ROCHA, G. N.; GONÇALVES, J. L. M.; MOURA, I. M. Mudanças da fertilidade do solo e crescimento de um povoamento de *Eucalyptus grandis* fertilizado com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, p.623-639, 2004.

ROCHA, R.E.M.; PIMENTEL, M.S.; ZAGO, V.C.P.; RUMJANEK, N.G.; DE-POLLI, H. Avaliação de biossólido de águas servidas domiciliares como adubo em couve. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.38, p.1435-1441, 2003.

RODRIGUES, A.L.M. et al. Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos de curtume. In: CONGRESSO DA UNIÃO INTERNACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO, 22., Porto Alegre, 1993. [Anais...]. Porto Alegre, 1993. 24 p.

ROSATO, Y. B. Biodegradação do Petróleo. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (Orgs). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA-CNPMA, 1997. p.307-334.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soil-plant systems. In: ROSS, S. M. (Ed.) **Toxic metals in soil-plant system**. Chichester: John Wiley, 1994. p. 63-152.

RUDD,T.; CAMPBELL, J. A.; LESTER, J. N. The use of model compounds to elucidate metal forms in sewage sludge. **Environmental Poll. Ser. A**, v.50, p.225-242, 1988.

SANCHEZ, A.G.; MOYANO, A.; MUNEZ, C. Forms of cadmium, lead and zinc in polluted mining soils and uptake by plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Madrid, v. 30, p. 1385-1402, 1999.

SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; MIGUEL, E; TADEO, J. L. Rapid method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils by sonication-assisted extraction in small columns. **Journal of Separation Science**, Oxford, v. 29, p. 2166-2172, 2006.

SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná. **Manual técnico para utilização agrícola do lodo de esgoto no Paraná**. Curitiba: Sanepar, 1997. 96p.

SANTANA, G. P. **Elemento-traço ou metal Pesado?**.2008. Disponível em: http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Elemento_metal_pesado/Elemento_metal_pesado.html. Acesso em: 10/02/2009.

SANTODONATO, J. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: relationship to carcinogenicity. **Chemosphere**, Oxford, v.34, n.4, p.835-848, 1997.

SANTOS, H.F.; GUIMARÃES, M.O.; GIUSTI, P.E.A. Uso de lodo de ETEs em reflorestamentos. In: ENCONTRO TÉCNICO DA ASSOCIAÇÃO DE ENGENHEIROS DA SABESP, São Paulo, 1997. **Anais...** São Paulo, 1997. p.1-23.

SANTOS, R.H.S.; SILVA, F.; CASALI, V.W.D.; CONDE, A.R. Efeito residual da adubação com composto orgânico sobre o crescimento e produção de alface. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v. 36, n. 11, p. 1395-1398, 2001.

SBCS/CQFS. **Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 3 ed. Porto Alegre:CQFS/Núcleo Regional Sul, 2004. 400p.

SCHNITZER, M. Reaction between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. **Soil Science Society American**, Madison, v.33, p. 75–81. 1996.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch photochemische extraction mit saurer ammoniumoxalate-lösung, **Zeitung Pflanzenernähr dung Bodenkontrolle**, Alemanha, v. 105 p. 194-202, 1964.

SCOLMEISTER, D. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 1999. 78f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

SHANON, R. R.D.; WHITE, J. R. The selectivity sequential extraxtion procedure for the determination of iron hydroxides and sulfites in lake sediments. **Biogeochemistry**, New York, v. 14, p. 1936-208, 1991.

SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, n. 56, p.415-423, 1992.

SHOBER, A.L.; STEHOUWER, R.C.; MACNEAL, K.E. On-farm assessment of biosolids effects on soil and crop tissue quality. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.32, p873-1880. 2003.

SHU, Y. Y.; LAO, R. C.; CHIU, C. H.; TURLE, R. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment reference materials by microwave-assisted extraction, **Chemosphere**, Oxford, v. 41, p. 1709–1716, 2000.

SILVA, F. C. **Uso agrônômico de “resíduos orgânicos”: efeito em fertilidade do solo e qualidade de cana-de-açúcar**. 1995. 170 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 1995.

SILVA, F. C. **Uso agronômico de resíduo orgânico**: efeitos em fertilidade do solo e qualidade da cana-de-açúcar. Piracicaba:ESALQ.1995. 170f. (Tese de Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 1995.

SILVA, F. C.; BERTON, R. S.; CHITOLINA, J. C.; BALESTEIRO, S. D. **Agropecuária**: Uso agrícola do composto de lixo no estado de São Paulo: recomendações técnicas. Campinas : MAPA : EMBRAPA, 2002a. 17p. (Circular Técnica)

SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E.; BERTON, R.S.; ZOTELLI, H.B.; PEIXE, C.A.; MENDONÇA, E. Cana-de-açúcar cultivada em solo adubado com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.33, p.1-8, 1998.

SILVEIRA, M. L.A.; CHANG, A. C.; ALLEONI, L.R.F. Effect of pH and Cd distribution in Oxisols amended with biosolid. In: ASA/CSSA/SSSA ANNUAL MEETING, Denver, 2003. **Proceedings**. Denver, 2003. 338p.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido**. 2002. 166 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2002.

SIMEONI, L. A. et al. Effect of a small-scale composting of sewage sludge on heavy metal availability to plants. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.13, p.264-268,1984.

SISINNO, C. L. S.; ANNIBAL, I; PEREIRA NETTO, D.; REGO, E. C. P.; LIMA, G. S. V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.19, p.671-676, 2003.

SMITH, K.E.C. et al. Behavior of sewage sludge-derived PAHs on pasture. **Environmental Science and Technology**, Oxford, v. 35, p.2141–2150, 2001.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.3, p.324-330, 2001.

SOLÍS, G.; ALONSO, E.; RIESCO, P. Distribution of metal extractable fractions during anaerobic sludge treatment in southern Spain WWTPs. **Water, Air, and Soil Pollution**, Oxford, 140, 139-156. 2002.

SOMARÉ, M.; TACK, F.M.G.; VERLOO, M.G. Distribution and availability of iron, manganese, zinc, and copper in four tropical agricultural soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.34, p.1023-1038, 2003.

SOUZA, P. A. et al. Características químicas de folhas de alface cultivada sob efeito residual da adubação com composto orgânico. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.23, n.3, 2005.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. p.23-51.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 234 p.

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

STEVENS, J.L. et al. PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in U.K. sewage sludge: survey results and implications. **Environmental Science and Technology**, Oxford, v.37, p.462-467, 2003.

STRECK, E. V. et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2 ed. Porto Alegre: EMATER/RS-ASCAR, 2008. 107p.

SZOLAR, O. H. J.; ROST, H.; BRAUN, R.; LOIBNER, A. P. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: minimizing sample pretreatment using automated soxhlet with ethyl acetate as extraction solvent. **Analytical Chemistry**, Oxford, v. 74, p. 2379-2385, 2002.

TEDESCO, M. J.; SELBACH, P.A.; GIANELLO, C.; CAMARGO, F. A. de O. Resíduos orgânicos no solo e os impactos no ambiente. In: SANTOS, G. A. ; CAMARGO, F. A. O. (Eds). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 159-196.

TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solos, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995. 174 p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-elements. **Environmental Technology**, London, n. 15, p. 844-851, 1979.

TESTER, C. F. Organic amendment effects on physical and chemical properties of a sandy soil. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.54, p.827-831, 1990.

TOURAUD, E.; CRONE, M.; THOMAS, O. Rapid Diagnosis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Contaminated Soils with the Use of Ultraviolet Detection. **Field Analytical chemistry and technology**, New York, v. 2, p. 221-229, 1998.

TRINDADE, A. V.; VILDOSO, C. I. A.; MUCHOVEJ, R. M. C.; COSTA, L.M. Interação de composto de lixo urbano e fungos micorrízicos na nutrição e crescimento do milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.20, p.199-208, 1996.

TSUTIYA et al. **Biossólidos na agricultura**. 2.ed. São Paulo: ABES/SP, 2002. 468p.

TSUTIYA, M.T. Alternativas de disposição final de biossólidos. In: TSUTIYA, M.T.(Ed.) **Biossólido na agricultura**. São Paulo : SABESP, 2001. p. 133-180.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Environmental regulations and technology: use and disposal of municipal wastewater sludge.** Washington: Federal Register, 1984. EPA 625/10-84-003. p.15-16.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Office of Pollution Prevention and Toxics. **Background report on fertilizer use, contaminants and regulations.** Washington, 1999. EPA, 747-R-98-003. 359p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Polycyclic organic matter.** 2002. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/polycycl.html>. Acesso em: 10/02/2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Sampling and analysis procedures for screening of industrial effluents for priority pollutants.** Cincinnati: Environment Monitoring and Support Laboratory, 1977. Colocar na ordem alfabética tbm, entrar pela identificação por extenso...

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Standards for the use and disposal of sewage sludge.** Washington, 1993. (Code of Federal Regulations 40 CFR Part 503). Colocar na ordem com a entrada anterior...

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Standards for the use and disposal of sewage sludge.** Washington, 1996. (Code of Federal Regulations 40 CFR Part 503).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluating solid wastes.** Washington, DC, 1986.

URE, A. M.; DAVIDSON, C.M. **Chemical Speciation in the Environment.** 2 ed. Oxford : Blackwell Scientific Publications, 2002. p. 451.

VERSTRAETE, W. et al. Modelling of the breakdown and the mobilization of hydrocarbons in unsaturated soil layers. In: INTERNATIONAL BIODEGRADATION SYMPOSIUM, 3., London, 1976. **Proceedings...** London: Applied Science Publishers, 1976. v.1, p.99-112.

VICTORIA, R. L.; PICCOLO, M. C.; VARGAS, A. A. T. O ciclo do nitrogênio. In: CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. (Coord.). **Microbiologia do solo.** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p. 105-120.

VIDIGAL, S.M.; RIBEIRO, A.C.; CASALI, V.W.D.; FONTES, L.E.F. Resposta da alface (*Lactuca sativa* L.) ao efeito residual da adubação orgânica II – ensaio de casa de vegetação (b). **Revista Ceres**, Viçosa, v.42, n.239, p.89-97, 1995.

VIEIRA, R. F.; CARDOSO, A. A. Variações nos teores de nitrogênio mineral em solo suplementado com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária**, Brasília, v. 38, p. 867-874, 2003.

VO-DINH, J. F.; CAMPIGLIA, A. D. Monitoring and characterization of polyaromatic compounds in the environment, **Talanta**, Oxford, v.47, p. 943–969, 1998.

WANG, W.; MENG, B.; LU, X.; LIU, Y.; TAO, S. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, v.2, p.211–222, 2007.

WELCH, J. E.; LUND, L. J. Zinc movement in sewage-sludge treated soils as influenced by soil properties, irrigation water quality, and soil moisture level. **Soil Science**, Baltimore, v.147, n. 3, p.208-214, 1989.

WHO - World Health Organization. **Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. Geneva:World Health Organization, 1998. IPCS - International Programme on Chemical Safety.

WIKIPÉDIA. Antropogênese. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Antropog%C3%A9nese>. Acesso: 13/03/2009.

WILCKE, W., AMELUNG, W., KRAUSS, M., MARTIUS, C., BANDEIRA, A., GARCIA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil Organic, **Geochemistry**, v.34, n.10, p.1405-1417. 2003.

WILLIAMS, D.E.; VLAMIS, J.; PUKITE, A.H.; COREY, J.E. Metal movement in sludge treated soils after six years of sludge addition: Ni, Co, Fe, Mn, Cr and Hg. **Soil Science**, Baltimore, v.140, n.3, p.208-214, 1985.

WRI – World Resources Institute. **World Resources 2000-2001: people and ecosystems: the fraying web of life**. Washington: United Nations Development Programme : United Nations Environment Programme : World Bank, 2000.

XIN, T.H.; TRAINA, S.J.; LOGAN, T.J. Chemical properties of municipal solid waste compost. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.21, p.318- 329, 1992.

XUE, W. L.; WARSHAWSKY, D. Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA Damage: a review. **Toxicology Applied Pharmacology**, Oxford, n.206, p.73-93, 2004.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH ratios as Indicators of PAH Source and Composition, **Organic Geochemistry**, Washington, v.33, p.489-515. 2002.

ZHU, L.-Z.; WANG, J. PAHs pollution from traffic sources in air of Hangzhou, China: Trend and influencing factors. **Journal of Environmental Sciences**, New York, v.17, n.3, p. 365-370, 2005.

ZONTA, E.P.; MACHADO, A.A. **SANEST – Sistema de análise estatística para microcomputadores**. Pelotas: DMEC/IFM/UFPel, 1984. 138p.

ZORPAS, A. A.; CONSTANTINIDES, T.; VLYSSIDES, A.G.; HARALAMBOUS, I.; LOIZIDOU, M. Heavy metal uptake by natural zeolite and metal partitioning in sewage sludge compost. **Bioresource Technology**, New York, v. 72, p.113–119. 2000.

ZORPAS, A. A.; INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. Heavy metals fractionation before, during and after composting of sewage sludge with natural zeolite. **Waste Management**, Madison, v. 28, p. 2054–2060, 2008.

8. APÊNDICES

APÊNDICE 1. Tratamentos e doses de materiais orgânicos e fertilizantes adicionados aos solos

Tratamentos	1ª etapa					2ª etapa			
	Resíduo ⁽¹⁾	Calcário	N (uréia)	P ₂ O ₅ (SFT)	K ₂ O (KCl)	Resíduo	N (uréia)	P ₂ O ₅ (SFT)	K ₂ O (KCl)
	t ha ⁻¹		kg ha ⁻¹			t ha ⁻¹		kg ha ⁻¹	
Solo PVd									
TES	---	---	---	---	---	---	---	---	---
ADM	---	2,30	160	130	100	---	80	100	120
CL1	23,70	1,73	---	42	---	11,85	---	100	---
CL2	35,56	1,00	---	---	---	17,77	---	100	---
CL3	71,10	---	---	---	---	35,55	---	---	---
LE1	9,28	2,88	---	75	52	4,64	---	100	60
LE2	13,92	2,73	---	50	26	6,96	---	100	30
LE3	27,83	2,25	---	---	---	13,92	---	---	---
Solo LVd									
TES	---	---	---	---	---	---	---	---	---
ADM	---	4,20	160	130	100	---	80	100	120
CL1	23,70	2,73	---	42	---	11,85	---	100	---
CL2	35,56	2,00	---	---	---	17,77	---	100	---
CL3	71,10	---	---	---	---	35,55	---	---	---
LE1	9,28	3,88	---	75	52	4,64	---	100	60
LE2	13,92	3,73	---	50	26	6,96	---	100	30
LE3	27,83	3,25	---	---	---	13,92	---	---	---
Tratamentos	3ª etapa				4ª etapa				
	Resíduo ⁽¹⁾	N (uréia)	P ₂ O ₅ (SFT)	K ₂ O (KCl)	Resíduo	N (uréia)	P ₂ O ₅ (SFT)	K ₂ O (KCl)	
	t ha ⁻¹		kg ha ⁻¹		t ha ⁻¹		kg ha ⁻¹		
Solo PVd									
TES	---	---	---	---	---	---	---	---	
ADM	---	160	80	100	---	80	100	120	
CL1	28,44	---	80	---	14,22	---	100	---	
CL2	42,64	---	80	---	21,32	---	100	---	
CL3	85,30	---	80	---	42,64	---	---	---	
LE1	11,60	---	80	52	5,80	---	100	60	
LE2	17,40	---	80	26	8,70	---	100	30	
LE3	34,78	---	80	---	17,39	---	---	---	
Solo LVd									
TES	---	---	---	---	---	---	---	---	
ADM	---	160	80	100	---	80	100	120	
CL1	28,44	---	80	---	14,22	---	100	---	
CL2	42,64	---	80	---	21,32	---	100	---	
CL3	85,30	---	80	---	42,64	---	---	---	
LE1	11,60	---	80	52	5,80	---	100	60	
LE2	17,40	---	80	26	8,70	---	100	30	
LE3	34,78	---	80	---	17,39	---	---	---	

⁽¹⁾ Base seca

APÊNDICE 2. Quantidades totais de metais pesados adicionado em ambos os solos via resíduos e sais solúveis após as quatro etapas do experimento

Tratamentos	Kg ha ⁻¹			
	Cu	Zn	Ni	Pb
TES	---	---	---	---
ADM	ND	ND	ND	ND
CL1	5,2	14,6	2,0	2,6
CL2	7,8	22,0	3,0	3,8
CL3	280,0	560,0	70,0	1000,0
LE1	44,6	28,9	0,8	3,2
LE2	66,8	43,3	1,2	4,7
LE3	280,0	560,0	70,0	1000,0

ND: não determinado.

APÊNDICE 3. Concentrações individuais nas frações estudadas e respectivos somatórios de Pb, Zn, Cu e Ni nos resíduos lodo de esgoto (LE) e composto de lixo (CL)

Metais	FS	FT	FMO	FOFeMC	FOFeC	FR	ΣF
----- mg kg ⁻¹ -----							
LE							
Pb	Nd	6,0	34,0	8,0	Nd	2,6	50,6
Zn	56,7	57,2	361,0	65,7	21,7	19,1	581,4
Cu	Nd	26,0	219,0	20,0	8,0	4,8	277,8
Ni	Nd	6,5	11,0	Nd	Nd	1,2	18,7
CL							
Pb	Nd	3,0	36,0	8,0	Nd	2,6	49,6
Zn	9,3	9,8	165,3	18,7	11,7	15,2	230,0
Cu	Nd	3,0	75,0	25,0	8,0	8,1	119,1
Ni	Nd	3,0	12,5	6,0	Nd	1,9	23,4

¹FS-fração solúvel; FT-fração trocável; FMO-fração matéria orgânica; FOFeMC-fração óxido de Fe mal-cristalizado; FOFeC-fração óxido de Fe cristalino; FR-fração residual; ΣF-somatório das frações; nd-não detectado.

APÊNDICE 4. Concentrações individuais nas frações estudadas e respectivos somatórios de Pb, Zn, Cu e Ni para os tratamentos com composto de lixo e lodo de esgoto, para o PVd

Tratamentos	Frações						ΣFrações
	FS	FT	FMO	FOFeMC	FOFeC	FR	
-----mg kg ⁻¹ -----							
Zn							
TES	0,98	0,78	2,54	0,96	1,43	1,52	8,22
CL1	0,75	1,73	6,46	2,26	3,36	3,03	17,59
CL2	0,69	1,41	5,67	1,85	2,78	4,33	16,74
CL3	5,49	15,52	120,60	13,22	14,63	20,08	189,55
LE1	1,31	2,15	4,23	5,39	2,62	2,06	17,76
LE2	1,71	2,24	3,75	5,56	2,35	2,55	18,16
LE3	39,81	34,96	21,60	24,48	10,86	17,02	148,73
Pb							
TES	nd	0,04	2,50	nd	nd	5,10	7,64
CL1	nd	0,03	4,29	0,44	nd	3,81	8,57
CL2	nd	0,04	4,67	0,55	nd	4,76	10,01
CL3	1,08	0,26	289,79	17,33	nd	18,75	327,20
LE1	nd	0,03	3,14	0,42	nd	3,62	7,22
LE2	nd	0,04	4,78	1,32	nd	5,71	11,86
LE3	3,14	2,49	175,64	31,36	nd	27,14	239,77
Cu							
TES	nd	0,47	1,73	nd	0,42	1,02	3,63
CL1	nd	0,80	2,74	nd	nd	1,72	5,26
CL2	nd	0,80	2,86	nd	nd	1,73	5,39
CL3	5,28	1,67	78,75	7,78	5,00	2,70	101,17
LE1	1,11	2,50	11,53	nd	1,11	2,69	18,94
LE2	1,71	3,29	12,56	3,42	1,95	2,37	25,30
LE3	8,89	13,33	34,44	12,22	3,89	2,70	75,47
Ni							
TES	nd	0,18	0,79	nd	nd	0,72	1,70
CL1	nd	0,23	0,58	nd	nd	0,55	1,36
CL2	nd	0,17	0,51	nd	nd	0,49	1,18
CL3	nd	10,00	13,61	nd	nd	18,73	42,34
LE1	nd	0,35	0,81	nd	nd	1,19	2,36
LE2	nd	0,47	1,03	nd	nd	1,00	2,51
LE3	nd	8,62	12,25	nd	nd	10,89	31,76

¹FS-fração solúvel; FT-fração trocável; FMO-fração matéria orgânica; FOFeMC-fração óxido de Fe mal-cristalizado; FOFeC-fração óxido de Fe cristalino; FR-fração residual; ΣF-somatório das frações; nd-não detectado.

APÊNDICE 5. Concentrações individuais nas frações estudadas e respectivos somatórios de Pb, Zn, Cu e Ni para os tratamentos com composto de lixo e lodo de esgoto, para o LVd

Tratamentos	Frações						ΣFrações
	FS	FT	FMO	FOFeMC	FOFeC	FR	
-----mg kg ⁻¹ -----							
Zn							
TES	1,89	2,19	5,91	4,43	10,76	23,86	49,05
CL1	1,59	1,65	10,97	6,99	11,64	27,20	60,04
CL2	1,14	1,67	14,22	8,38	13,08	28,52	67,01
CL3	9,33	7,71	140,63	36,19	23,62	53,58	271,07
LE1	1,40	2,67	11,71	7,11	13,46	26,14	62,49
LE2	1,78	4,10	15,49	8,00	13,46	31,11	73,93
LE3	27,15	60,03	55,90	24,15	23,41	45,29	235,94
Pb							
TES	nd	0,25	12,99	nd	nd	13,79	27,03
CL1	nd	0,32	16,96	nd	nd	21,76	39,05
CL2	nd	0,36	16,96	nd	nd	18,65	35,97
CL3	nd	0,67	246,11	133,33	40,00	38,46	458,57
LE1	nd	0,40	17,30	nd	nd	21,39	39,10
LE2	nd	0,58	24,36	nd	nd	31,11	56,05
LE3	nd	0,87	250,62	169,54	22,11	42,53	485,68
Cu							
TES	nd	1,07	13,72	7,67	9,68	18,27	50,41
CL1	nd	1,52	17,02	10,09	10,09	20,38	59,10
CL2	nd	1,43	17,77	10,02	10,02	21,61	60,85
CL3	1,11	2,09	76,39	31,11	12,78	22,46	145,94
LE1	nd	1,66	25,97	12,22	13,33	22,46	75,63
LE2	nd	1,49	33,19	16,11	6,44	25,16	82,39
LE3	1,77	5,97	80,09	40,71	17,11	25,75	171,40
Ni							
TES	4,45	4,50	7,95	0,56	2,79	22,46	42,71
CL1	3,23	6,06	12,19	1,85	3,04	14,16	40,53
CL2	2,95	5,04	10,86	0,56	3,91	22,48	45,80
CL3	5,23	6,48	14,58	3,85	5,16	25,88	61,19
LE1	2,29	5,62	10,46	1,68	4,45	22,51	46,99
LE2	3,07	5,72	10,90	1,15	4,56	19,17	44,58
LE3	5,19	12,81	12,66	4,45	7,24	26,25	68,60

¹FS-fração solúvel; FT-fração trocável; FMO-fração matéria orgânica; FOFeMC-fração óxido de Fe mal-cristalizado; FOFeC-fração óxido de Fe cristalino; FR-fração residual; ΣF-somatório das frações; nd-não detectado.

APÊNDICE 6. Fator mobilidade dos metais Pb, Zn, Cu e Ni para os tratamentos com composto de lixo e lodo de esgoto, para o LVd e PVd

Tratamentos	Solos	
	LVd	PVd
----- % -----		
Zn		
TES	8,31	21,46
CL1	5,39	14,05
CL2	4,19	12,58
CL3	6,29	11,08
LE1	6,50	19,48
LE2	7,94	21,79
LE3	36,95	50,27
Média	10,17	20,99
----- Pb -----		
TES	0,93	0,52
CL1	0,83	0,39
CL2	1,00	0,39
CL3	0,15	0,41
LE1	1,03	0,46
LE2	1,04	0,36
LE3	0,18	2,35
Média	0,76	0,67
----- Cu -----		
TES	2,13	12,84
CL1	2,57	15,22
CL2	2,35	14,83
CL3	2,19	6,86
LE1	2,19	19,06
LE2	1,81	19,75
LE3	4,51	29,44
Média	2,52	16,64
----- Ni -----		
TES	20,95	10,61
CL1	22,92	16,91
CL2	17,45	14,45
CL3	19,14	23,62
LE1	16,82	14,97
LE2	19,72	18,75
LE3	26,24	27,13
Média	20,18	17,76

APÊNDICE 7. Concentrações individuais e soma dos HAPs para o lodo de esgoto (LE) e composto de lixo (CL)

Resíduos	Naf	Aceftl	Aceft + Fluor	Fen	Antr	Flu	Pir	BaA	Cri	B[b]F	B[k]F	B[a]P	D[ah]A	B[ghi]P	Ind	ΣHAPs
$\mu\text{g kg}^{-1}$																
LE	102,2±2	5,1±2	5,1±18	23,3±4	4,4±14	21,4±1	27,6±7	37,0±10	17,7±18	10,4±2	5,3±3	24,3±1	3,2±5	12,9±2	0,6±3	300±3
CL	10,3±0,9	0,5±5	2,5±0,8	9,9±8	2,4±0,1	6,7±3	1,3±1	19,3±0,1	19,4±0,7	8,1±0,3	3,4±2	9,8±1	3,8±2	7,5±2	0,4±4	105±0,8

APÊNDICE 8. Concentrações individuais e soma dos HAPs nos tratamentos para o PVd

Trat	Naf	Aceftl	Aceft + Fluor	Fen	Antr	Flu	Pir	BaA	Cri	B[b]F	B[k]F	B[a]P	D[ah]A	B[ghi]P	Ind	ΣHAPs
$\mu\text{g kg}^{-1}$																
TES	2,94±10	<LOQ	1,13±7	2,56±10	0,89±3	1,42±4	4,11±11	0,94±4	6,04±13	0,99±11	0,77±4	0,87±7	0,86±4	0,76±9	<LOQ	24,44±7
CL1	2,59±4	<LOQ	1,24±12	2,11±9	0,88±12	1,53±4	3,11±11	1,07±11	4,74±3	1,12±2	0,79±7	0,92±7	0,85±11	1,06±9	0,04±2	22,17±4
CL2	6,93±12	0,35±2	1,16±9	2,64±6	0,87±2	1,37±11	3,95±6	1,29±9	5,73±6	1,10±7	0,80±5	0,95±5	0,81±10	0,91±8	<LOQ	28,89±2
CL3	7,53±8	0,38±1	1,64±6	5,12±2	0,98±2	2,35±7	10,29±9	1,20±11	12,61±4	1,43±8	0,84±10	1,53±10	0,97±11	1,19±5	0,04±2	48,09±2
LE1	4,99±14	0,25±2	1,13±7	2,56±9	0,90±1	1,77±7	5,38±10	1,49±6	7,70±10	1,51±4	0,96±8	2,03±6	0,84±1	1,40±3	0,05±3	32,96±1
LE2	3,24±8	<LOQ	1,13±13	3,08±8	0,89±1	3,99±9	5,01±10	1,16±10	7,31±10	1,65±9	0,91±7	1,76±5	0,95±3	1,53±2	0,05±4	32,82±5
LE3	8,75±7	0,44±4	1,25±10	2,99±1	0,91±2	2,44±6	6,13±10	2,07±3	6,88±7	1,91±8	1,18±5	2,57±4	1,00±13	2,01±2	0,07±3	40,59±2

APÊNDICE 9. Concentrações individuais e soma dos HAPs nos tratamentos para o LVd

Trat	Naf	Aceftl	Aceft + Fluor	Fen	Antr	Flu	Pir	BaA	Cri	B[b]F	B[k]F	B[a]P	D[ah]A	B[ghi]P	Ind	ΣHAPs
$\mu\text{g kg}^{-1}$																
TES	1,69±7	<LOQ	1,43±8	4,63±6	0,89±3	1,92±7	7,28±7	1,23±9	8,84±6	1,04±1	0,77±3	0,94±6	0,73±3	0,89±3	<LOQ	32,48±1
CL1	2,59±7	0,26±3	1,05±8	3,44±10	0,88±1	1,67±5	6,15±11	1,35±8	8,45±10	1,15±8	0,81±6	1,03±13	0,83±8	1,05±8	0,04±3	30,75±3
CL2	2,94±10	0,29±5	0,98±5	3,21±5	0,89±2	2,47±8	4,86±10	1,26±6	6,63±5	1,15±7	0,81±4	0,93±8	0,80±6	1,06±3	0,04±4	28,32±2
CL3	1,65±10	<LOQ	0,94±4	3,04±4	0,86±2	1,66±6	3,78±3	1,22±12	5,92±9	1,27±11	0,83±2	1,27±5	0,74±2	1,26±2	0,04±2	24,65±1
LE1	2,46±3	0,25±5	1,02±11	5,43±4	0,90±2	2,14±10	6,64±3	1,25±7	5,45±4	1,64±3	1,00±3	2,17±6	0,69±2	1,55±10	0,05±3	32,63±1
LE2	1,33±4	<LOQ	0,99±9	4,62±6	0,92±7	2,33±10	5,71±2	1,35±5	8,26±11	1,62±11	0,94±11	2,49±9	0,75±2	1,83±5	0,06±1	33,35±4
LE3	4,13±4	0,41±3	1,10±8	3,81±12	0,91±3	2,89±10	6,28±8	1,64±11	8,02±6	2,19±7	1,30±10	3,13±9	0,81±7	2,47±7	0,08±2	39,14±3

APÊNDICE 10. Teor de N total na camada superficial do solo (0-20 cm) com aplicação de doses de composto de lixo (CL) e de lodo de esgoto (LE) nos solos PVd e LVd

Tratamentos	Solos	
	PVd	LVd
	----- g kg ⁻¹ -----	
TES	0,45	1,45
ADM	0,35	1,30
CL1	0,50	1,60
CL2	0,60	1,70
CL3	0,70	2,25
LE1	0,45	1,65
LE2	0,55	1,65
LE3	0,80	2,05