

Disponibilidade de metais de transição no solo tratado com lodo de esgoto

Ana Tereza Jordão Pigozzo¹, Marlene Aparecida Gobbi¹, Carlos Alberto Scapim²,
Ervim Lenzi^{3*}, Jorge de Lucas Junior⁴ e Carlos Cesar Breda¹

¹Pós-Graduação em Energia na Agricultura, FCA, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, São Paulo, Brasil. ²Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. ³Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. ⁴Engenharia Rural, FCAV/Unesp, Jaboticabal, São Paulo, Brasil. *Autor para correspondência.

RESUMO. Neste estudo avaliou-se a disponibilidade de metais de transição (essenciais e não) num Latossolo Vermelho distrófico (LVd) de textura média após a aplicação de lodo de esgoto. O experimento foi desenvolvido em campo num período de uma safra agrícola. O lodo de esgoto foi obtido na Sanepar (Companhia de Saneamento do Paraná). O delineamento experimental utilizado foi o de blocos casualizados em esquema de parcelas subdivididas no tempo constituídos por seis tratamentos de lodo de esgoto (0, 6, 20, 40, 60 e 80 t ha⁻¹), com 4 repetições e cinco épocas de coleta de solo (0, 30, 60, 90 e 120 dias da incorporação do lodo). O lodo de esgoto foi incorporado no horizonte arável (0-20cm). Na instalação do experimento foi aplicado calcário dolomítico. Nos períodos (dias) previstos da incorporação do lodo de esgoto foi feita a amostragem de solo para fins de avaliação dos elementos disponíveis no solo nas diferentes doses. As amostras de terra foram secadas ao ar, passadas em peneira de 2mm de abertura da malha, homogeneizadas e analisadas com relação ao nível de fertilidade. As concentrações dos elementos metálicos: Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Pb e Cr foram determinadas pelo método da absorção atômica na solução obtida com o extrator DTPA. A aplicação de lodo de esgoto causou aumento nos teores de Fe, Mn, Cu, Zn e na CTC, ao mesmo tempo em que causou diminuição no pH. As concentrações dos metais Cd, Ni, Co, Pb e Cr não foram detectadas por se encontrarem em nível inferior ao do respectivo limite de detecção do método. Os resultados mostraram que os teores de micronutrientes Fe, Mn, Cu e Zn disponíveis no solo aumentaram gradativamente com aumento das doses do lodo de esgoto aplicado e foram superiores ao tratamento testemunha.

Palavras-chave: lodo de esgoto, metais pesados, disponibilidade de nutrientes, elementos essenciais.

ABSTRACT. Transition metal availabilities in soil treated with sewage sludge. This study evaluates the transition metal availabilities when applying sewage sludge in soil. The experiment was developed under field conditions in a dystrophic red latosol of average texture. The sewage sludge was obtained at Sanepar, a state company of water treatment. The experiment used randomized blocks constituted by six treatments with sewage sludge (doses: 0, 6, 20, 40, 60 and 80 t ha⁻¹) with four repetitions and five sampling periods (0, 30, 60, 90 and 120 days after the sewage sludge incorporation). The biosolid was applied in soil by throwing and incorporated by revolving mechanically the arable layer (0-20cm). The soil received dolomite limestone in the beginning of the experiment. Soil samples were collected in the incorporation periods in order to evaluate metal elements available in the soil in different sewage sludge doses. Each sample was dried in the air and sieved in a 2mm size frame. They were homogenized and the concentrations of the elements were determined by the atomic absorption spectrometric method in the DTPA extractor solution. The application of sewage sludge showed an increase of Fe, Mn, Cu, Zn, and CTC and at the same time showed a pH reduction. The concentrations of Cd, Ni, Co, Pb and Cr were not detected, because the method detection limit was not reached. The results showed that the Fe, Mn, Cu and Zn availabilities in the soil gradually increased as increased sewage sludge doses applied and were superior to the control treatment.

Key words: sewage sludge, heavy metals, micronutrients availability, essential elements.

Introdução

A sociedade humana, entre os problemas globais que a preocupam, tem dois originados pelo crescimento demográfico. Um é a demanda de alimentos (milho,

soja, trigo) e suprimento de suas necessidades (energia, casa, roupa, estradas), que, com o passar do tempo, desgastam a terra, diminuem sua fertilidade, exportando dela macro e micronutrientes que necessitam ser

repostos, pois os seres heterotróficos, que se alimentam da biomassa produzida pelos autotróficos, entre eles o homem que está no topo da cadeia alimentar, terão uma alimentação deficiente de elementos essenciais, os nutrientes apresentarão problemas de desenvolvimento normal (Sanders, 1979). O outro é o aumento dos “lixos” ou “rejeitos” urbanos que, descartados sem prévio tratamento, comprometem o meio ambiente (IPT, 1995).

A possibilidade da solução de um ser a do outro é o desafio da pesquisa. Neste intuito, a reciclagem agrícola de resíduos urbanos domiciliares e industriais tornou-se uma alternativa do esforço da sociedade em preservar o meio ambiente e, ao mesmo tempo, dar uma solução ao problema criado pelo aumento de tais rejeitos. O esgoto domiciliar urbano é um exemplo. Em muitas cidades, é descartado no meio ambiente sem tratamento nenhum (Przybysz e Guidi, 1997). Os problemas decorrentes relacionados à saúde pública e à poluição ambiental exigem um tratamento, o qual gera outro resíduo, o lodo de esgoto, que, quando devidamente higienizado, estabilizado e seco, é denominado biossólido (Melo e Marques, 2000) e que necessita de um destino final (De Deus, 1992).

O lodo de esgoto é, geralmente, rico em matéria orgânica, macro e micronutrientes, o que sugere a possibilidade de seu uso na agricultura como fertilizante e condicionador do solo (McBride, 1995). Porém, o lodo de esgoto não-higienizado apresenta o problema de patógenos que podem conduzir a doenças e a epidemias e a um comprometimento do meio ambiente; mesmo tratado, o lodo pode apresentar riscos associados ao conteúdo de metais pesados (Andreoli e Fernandes, 1997). Dependendo de sua composição, pode ter características que venham limitar seu emprego na agricultura.

A disponibilidade dos íons metálicos, entre eles os nutrientes, na solução do solo depende de uma série de fatores, tais como: pH, CTC, temperatura, teor de matéria orgânica, textura e composição argilosa do solo, aeração, competição por outros cátions pelos sítios de absorção, entre outros (Hooda e Alloway, 1996).

Observa-se que, antes da aplicação de um lodo de esgoto em um solo qualquer, existem cuidados a serem tomados. Por exemplo, a aplicação do lodo de esgoto em um solo de região tropical, mais quente, diferencia-se da aplicação em solos de regiões temperadas. A maior parte dos solos de regiões tropicais se caracteriza por serem solos ácidos, com baixa CTC e baixos teores de matéria orgânica, características favoráveis à liberação dos íons metálicos na solução do solo e conseqüente disponibilidade para as plantas.

A reciclagem agrícola de lodos de esgoto apresenta restrições que necessitam de maiores conhecimentos obtidos da pesquisa, levando em consideração, entre outros parâmetros, o prazo e as condições de campo, pois o lodo de esgoto

desempenha, simultaneamente, papel de fonte e agente imobilizador dos metais no solo e tem apresentado diferentes tipos de respostas.

No intuito de verificar parâmetros na reciclagem agrícola de lodo de esgoto, o presente estudo objetivou a avaliação das variações de pH, CTC e os teores disponíveis dos elementos essenciais Fe, Mn, Cu e Zn e dos não-essenciais Cd, Cr, Ni, Co e Pb em solo que recebeu diferentes quantidades de lodo de esgoto.

Material e métodos

Características gerais do local, do solo e do lodo

O experimento foi conduzido em campo, na Fazenda Experimental da Universidade Estadual de Maringá, localizada no distrito de Iguatemi, município de Maringá, Estado do Paraná. As coordenadas geográficas do local são as seguintes: 23° 25'00" de latitude sul; 51° 25'00"W – GR de longitude; 555m acima do nível do mar e relevo de formas levemente onduladas.

O solo utilizado no experimento pertence ao grande grupo do Latossolo Vermelho distrófico com textura argilosa média. Os teores de areia fina, areia grossa, silte e argila foram respectivamente: 570, 280, 20 e 130g kg⁻¹.

O lodo de esgoto utilizado no experimento foi obtido junto à Estação de Tratamento de Esgoto, ETE-01, da Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar), Regional de Maringá, Estado do Paraná. O lodo de esgoto maturado e estocado ao tempo, no ato da coleta, estava sólido com sua umidade natural e sem adição de cal. Foi transportado por caminhão basculante até o local do experimento, onde foi coletada uma amostra composta e representativa do mesmo para determinar a sua umidade e fazer a caracterização química.

Para a determinação da umidade, foram retiradas três alíquotas de massa conhecida e secadas em estufa a 65°C até peso constante. Pelas diferenças das massas foi determinada a umidade do material, que permitiu calcular as quantidades de lodo de esgoto úmido necessários a ser em distribuídos em cada unidade experimental, para se obter as doses correspondentes aos diferentes tratamentos aplicados ao solo (Andreoli e Bonnet, 1998).

Para a determinação do pH, foram tomadas alíquotas de 10g de lodo de esgoto recém-coletado “in natura”, obedecendo-se à técnica descrita por Andreoli e Bonnet (1998).

Para a caracterização química do lodo de esgoto, as alíquotas secadas para determinação da umidade foram misturadas, moídas, homogeneizadas, peneiradas e a amostra resultante levada à massa constante. Dessa amostra, para a determinação dos metais (nutrientes e não-nutrientes), alíquotas de 0,5000g foram decompostas por via úmida com a mistura nitro-perclórica, em bloco digestor, e, pelo

método da absorção atômica, modalidade chama, determinaram-se as concentrações dos metais (Welz e Sperling, 1999). Para a determinação do nitrogênio, N, utilizou-se o método de Kjeldahl e para a matéria orgânica, MO, o método gravimétrico da decomposição térmica da mesma (Horwitz, 1980). Os resultados encontram-se na Tabela 1. A Tabela 2 apresenta os resultados para os metais pesados que foram objeto de análise.

Tabela 1. Valores médios dos parâmetros da caracterização química do lodo de esgoto utilizado no experimento, associados à fertilidade do solo (p).

Resíduo	N	C	MO	C:N	Mn	Cu	Zn	Fe	pH(σ)
	← mg kg ⁻¹ →				← mg kg ⁻¹ →				
Lodo de esgoto	37,0	264,0	405,0	7:1	274,10	480,0	1.320,0	42.800,0	4,68

(p) – As análises foram realizadas no Laboratório de Agroquímica e Meio Ambiente da UEM. (σ) - Os valores de pH foram medidos no material original e os demais expressos no material seco a 65°C. MO – Matéria Orgânica.

Tabela 2. Concentração de metais pesados sem caráter essencial para as plantas no lodo de esgoto utilizado nos tratamentos do solo (p).

Resíduo	Cd	Ni	Cr	Co	Pb
	← (µg g ⁻¹) →				
Lodo de esgoto	2,80	88,00	72,50	72,50	492,00

(p) – As análises foram realizadas no Laboratório de Agroquímica e Meio Ambiente da UEM.

Determinação do limite de detecção do método analítico da absorção atômica

O limite de detecção de um método analítico é a concentração mínima do analito ou concentração limite do analito (c_L), ou massa mínima do analito (m_L) que pode ser detectada gerando um sinal analítico com determinado nível de confiança estatística. A Equação [01] dá a expressão de sua determinação experimental (Long e Winefordner, 1983; Analytical Methods Committee, 1987; Welz e Sperling, 1999).

$$c_L = (\partial c / \partial A) \cdot k \cdot \sigma_b \quad (01)$$

Em que: $\partial c / \partial A$ = inverso da sensibilidade do método (sensibilidade, $S = \partial A / \partial c$) valor obtido da curva analítica do método; em que, A = absorvância lida e c = concentração do padrão correspondente; k = constante assumindo os valores 1, 2, 3, ..., correspondendo ao nível de confiança estatístico; σ_b = desvio padrão das leituras de pelo menos 10 soluções branco do método,

Tabela 3. Caracterização química do solo utilizado no experimento

Solo (0-20 cm)	pH	CaCl ₂	P	S	N	C	Ca	Mg	K	H ⁺ +Al ³⁺	CTC	SB	C:N	V%
	← mg dm ⁻³ →			← g kg ⁻¹ →			← cmol _c kg ⁻¹ →							
LVd	5,0	1,8	6,6	0,6	7,6	3,58	0,88	0,08	3,42	7,96	4,54	12:1	57,0	

LVd - Latossolo Vermelho distrófico; [H⁺ + Al³⁺] – acidez potencial; CTC – Capacidade de Troca Catiônica. Os resultados tabelados são médias de análises feitas com duas repetições.

Análise dos teores totais de metais no solo: a determinação dos “teores totais” dos metais no solo foi realizada pela leitura das respectivas concentrações, pela técnica da absorção atômica na solução obtida da decomposição das amostras por via

preparadas separadamente.

A determinação do limite de detecção método é necessária para ter a segurança de que os valores medidos não sejam fruto dos sinais do ruído do instrumento.

Montagem do experimento

O experimento, realizado em campo, foi conduzido no delineamento em blocos ao acaso em parcelas subdivididas com quatro repetições. Nas parcelas, foram sorteados as doses de lodo de esgoto (0, 6, 20, 40, 60, 80 t ha⁻¹). Nas subparcelas, os tempos de amostragem (0, 30, 60, 90 e 120 dias). Cada bloco foi constituído de seis unidades experimentais. As subparcelas foram constituídas de cinco fileiras de 23m de comprimento espaçadas de 1,0m e 0,20m entre as plantas, totalizando uma área bruta de 115m². A área útil foi constituída de 3 fileiras de 20m, totalizando 60m².

O lodo de esgoto foi aplicado superficialmente na área e o espalhamento foi realizado a lanço manualmente com auxílio de pás e enxadas e a incorporação foi feita por gradagem, num perfil aproximado de 0-20cm de profundidade.

Coleta, preparação e análise das amostras de solo

Aos 0, 30, 60, 90 e 120 dias da incorporação do lodo de esgoto foram feitas as coletas das amostras de solo de cada uma das 6 unidades experimentais, correspondentes aos 5 tratamentos mais a testemunha, de cada bloco casualizado, na camada 0–20 cm de profundidade, originando, para cada unidade experimental, uma amostra composta de 4 amostras simples. As amostras compostas coletadas foram devidamente identificadas, secadas ao ar, tamisadas em peneiras de polipropileno com malha de 2mm de diâmetro, homogeneizadas e estocadas como TFSA (Terra Fina Seca ao Ar).

Análise de caracterização do solo: as amostras de TFSA foram submetidas à análise de rotina para determinar os parâmetros clássicos: pH, acidez potencial e a concentração de C, N, P, K, Ca, Mg e S, segundo as técnicas descritas em Iapar (1992). Os resultados para as amostras de solo sem tratamento, para o tempo 0 (zero) da incorporação, encontram-se na Tabela 3.

úmida utilizando-se a mistura de HNO₃ e HClO₄ (Horwitz, 1980).

Análise dos teores disponíveis de metais no solo: a determinação dos “teores solúveis” de metais, isto é, disponíveis para as plantas na solução solo foi

realizada pela leitura das respectivas concentrações dos metais pela técnica da absorção atômica, na solução obtida na extração de 20,0000g de TFSA com 40mL da mistura extratora formada com DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético) 0,005mol L⁻¹ + TEA (trietanolamina) 0,1mol L⁻¹ + CaCl₂ 0,01mol L⁻¹ corrigida à pH 7,3 (Lindsay e Norwell, 1974). A Tabela 4 apresenta os teores médios de três repetições analíticas para os micronutrientes.

Tabela 4. Valores médios dos teores de Fe, Mn, Cu e Zn extraídos pelo extrator DTPA-TEA obtidos pela média dos resultados analíticos das 5 amostras compostas de terra coletada nos períodos de 0, 30, 60, 90 e 120 dias da incorporação do biossólido, em função das doses crescentes de lodo de esgoto

Ano agrícola	Micronutrientes	Doses de lodo de esgoto t ha ⁻¹					CDD (r ²)	
		0	6	20	40	60		80
2000-01	Ferro (mg kg ⁻¹)	27,06	35,91	51,85	71,45	85,62	94,32	0,97
2000-01	Manganês (mg kg ⁻¹)	17,88	18,80	19,82	21,96	25,84	28,28	0,88
2000-01	Cobre (mg kg ⁻¹)	0,82	1,23	1,89	2,21	2,77	3,12	0,92
2000-01	Zinco (mg kg ⁻¹)	0,74	1,13	3,78	5,62	7,12	8,19	0,95

CDD – Coeficiente de determinação, r².

Análise estatística

Para a análise em parcelas subdivididas no tempo, adotou-se o modelo convencional. Para a análise de regressão, adotou-se a metodologia de superfície de resposta, a partir do modelo polinomial quadrático com duas variáveis independentes, conforme equação [02] (Regazzi e Campos, 1988).

$$Y_i = B_0 + B_1N_i + B_2T_i + B_3N_i^2 + B_4N_iT_i + B_5N_iT_i + E_i \quad (02)$$

Em que: Y_i = variáveis respostas; N_i = níveis de lodo de esgoto (biossólido); T_i = níveis de tempo; E_i = erro aleatório; B_i com i = 0,1,2, ...,5 = parâmetros a serem estimados.

A partir do modelo completo apresentado acima, a escolha da equação que melhor se ajustou aos dados baseou-se no coeficiente de determinação, representado por r², na significância do coeficiente de regressão pelo teste “t” de Student (até 10% de probabilidade) e pela análise de resíduos.

Resultados e discussão

CTC e pH

Pela análise de regressão, observa-se que o fator dose de lodo de esgoto aplicado tem efeito significativo sobre a CTC do solo. O aumento da CTC em função das doses do resíduo apresentou comportamento linear dentro das amostragens, conforme Figura 1. O comportamento da variável estudada apresentou tendência linear, em que foram acrescentadas ao solo 0,0272cmol_c dm⁻³ a cada dose de 1 t ha⁻¹ do resíduo aplicado. Vários estudos têm constatado aumentos da CTC em função da aplicação do lodo de esgoto (Melo *et al.*, 1994, Cavallaro *et al.*, 1993). Estes autores observaram um aumento crescente da CTC em função da aplicação de lodo de esgoto em doses que variaram de 0 a 240 t ha⁻¹ (base seca). Seu aumento tem lógica, pois a matéria

orgânica apresenta sedes, chamadas também de sítios ativos, que possuem a capacidade de ligar e trocar íons, dependendo do pH. Entre essas sedes têm-se, por exemplo, grupos carboxílicos, fenólicos, carbonílicos, alcoólicos, amínicos, entre outros, que são diretamente proporcionais à quantidade de matéria orgânica.

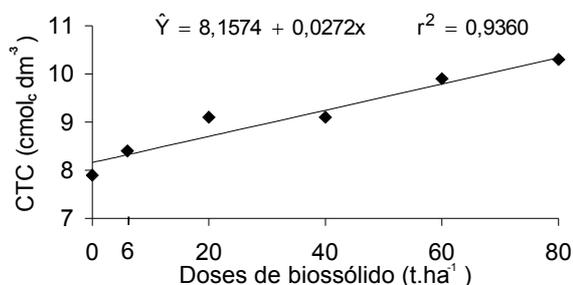


Figura 1. Capacidade de troca catiônica (CTC) do solo no decorrer dos anos agrícolas 2000-01, em função de doses crescentes de lodo de esgoto.

Os resultados da aplicação de doses crescentes de lodo de esgoto sobre o pH do solo mostraram efeito significativo, Figura 2, mas não foi possível ajustar o modelo de regressão adequado. O pH aumentou até o nível de 6t ha⁻¹ e estabilizou no decorrer da safra, mantendo-se bem próximo do original. Acredita-se que a mineralização do material e os produtos formados tenham influenciado esse patamar.

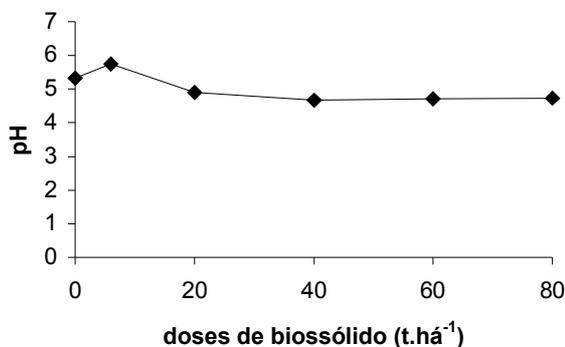


Figura 2. Valores médios no pH no solo no decorrer do ano agrícola em função de doses crescentes de lodo de esgoto.

O efeito do resíduo sobre o pH do solo tende a diminuir com o tempo, sugerindo que a nitrificação, fenômeno responsável pelo decréscimo do pH, foi paralisada pela acidez do meio. Logan *et al.* (1997) observaram decréscimo no valor de pH para as menores doses de lodo 7,5 e 15 t ha⁻¹, em solo derivado de rochas calcárias no primeiro ano de aplicação do lodo não tratado com cal. Os autores atribuíram a acidificação às reações de nitrificação do nitrogênio amoniacal e a elevação do pH nas maiores doses às reações envolvidas na degradação da carga orgânica do resíduo. Oliveira (2000) e Bertoni e Mattiazzi (1999) constataram acréscimos nos valores

de pH com a adição de doses crescentes de biossólido. Esses pesquisadores atribuíram a elevação do pH à alcalinidade do material utilizado. A discrepância desses resultados deve estar associada às diferentes características dos lodos de esgoto utilizados nos diferentes experimentos.

**Metais pesados (elementos não essenciais):
Cd, Cr, Ni, Co e Pb**

Esses metais pesados, conforme Tabela 2, mediante o método da absorção atômica, modalidade chama, foram encontrados no lodo de esgoto ao se fazer a decomposição total da amostra com a mistura nítrico-perclórica, porém ao se fazer a extração do solo contendo o lodo de esgoto nas doses 0, 6, 20, 40, 60, 80 t ha⁻¹ correspondente aos diferentes tratamentos, com o extrator DTPA-TEA, os mesmos não foram detectados, isto é, suas concentrações estavam abaixo do limite de detecção do método usado.

Oliveira (1995) e Bertocini (1997) também não constataram a remoção do Cr pela solução extratora do DTPA. Trabalhando com um Latossolo Roxo e um Latossolo Vermelho tratados com diferentes doses de lodo, totalizando 388 t ha⁻¹ (base seca), Anjos (1999) constatou que os teores de Cd e Pb, avaliados pelo extrator DTPA-TEA, estavam abaixo do limite de detecção do método utilizado. Oliveira (2000) trabalhando em condições de campo, avaliando a fitodisponibilidade de metais pesados em um Latossolo Vermelho tratado com 33, 66 e 99 t ha⁻¹ de lodo de esgoto (base seca), no primeiro ano e com 37, 74 e 110 t ha⁻¹ (base seca) no segundo ano, constatou que os teores de Cd, Cr e Pb, avaliados com três extratores, entre eles o DTPA-TEA, estiveram abaixo do limite de detecção do método analítico. Em um Argissolo Vermelho tratado com 0, 10, 20, 30, 40 e 50 t ha⁻¹ de lodo de esgoto (base seca), em casa de vegetação, Simonete (2001) verificou que os teores de Cd, Ni, Pb e Cr extraídos com solução extratora de DTPA-TEA também se apresentavam, para todos os tratamentos, abaixo do limite de detecção do método.

Avaliação do teor disponível de micronutrientes no solo

As quantidades de Fe, Mn, Cu e Zn removidas das amostras de solo com a solução extratora foram crescentes em função das doses aplicadas de lodo de esgoto e ocorreram na seguinte seqüência: Fe²⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺, refletindo os teores presentes no lodo de esgoto (42.800, 1.320, 480mg kg⁻¹, respectivamente) e as respectivas doses que foram incorporadas no solo, Tabela 4. Isso pode ser explicado pelas concentrações desses metais no resíduo. Foram observados acréscimos médios dos teores de micronutrientes disponíveis em relação à testemunha, variando da menor para a maior dose aplicada na safra, para o Fe de 33% a 249% e o Zn de 53% a

1007%, respectivamente, Tabela 4. Esse fato também foi observado por Simonete (2001) que, aplicando lodo de esgoto em solo cultivado com milho, em casa de vegetação, encontrou maior acréscimo para teores de ferro e zinco. Oliveira (2000), aplicando lodo de esgoto em solo cultivado com cana-de-açúcar, encontrou maior acréscimo para teores de zinco, em relação a outros metais, atribuindo o acréscimo à elevada quantidade do metal no resíduo. No entanto, nesse contexto, o cobre também contribuiu com esses acréscimos, variando de 50% a 280%, respectivamente, atribuindo-se o acréscimo do metal à elevada quantidade do mesmo no lodo de esgoto, Tabela 1. Considerando-se as quantidades aplicadas desses metais no solo no ano agrícola (1ª safra), é possível estimar que a extração média de Fe, Mn, Cu, e Zn nos tratamentos com doses de lodo de esgoto foi 6%, 99%, 20%, 17%, respectivamente, para o extrator DTPA, como observado na Tabela 4.

Quanto ao manganês, a solução de DTPA extraiu 99%, respectivamente, das quantidades adicionadas via resíduo. Em relação à remoção de Mn, Anjos (1999) constatou, ao se comparar os teores desse metal nos tratamentos com e sem lodo de esgoto, uma diferença significativa com o extrator DTPA pH 7,3, sendo que os menores teores de Mn foram extraídos dos tratamentos que receberam biossólido. Esse comportamento também foi observado por Silva (1995) e pode estar relacionado ao pH final desses tratamentos, o qual foi superior (pH 7,4) ao dos tratamentos testemunha (pH 4,8). Oliveira (1995), trabalhando com Areia quartzosa e um Latossolo Roxo, com níveis de pH ajustados para 3,9 e 4,9, e posteriormente tratados com 0; 13,5; 29,7 e 40,5 t ha⁻¹, constatou que as soluções de HCl 0,1mol L⁻¹ e DTPA extraíram quantidades maiores de Mn do que aquelas adicionadas no solo via lodo de esgoto. Valores de pH altos favorecem a formação de complexos orgânicos mais estáveis. A atividade dos microrganismos que oxidam o manganês solúvel a formas indisponíveis, atinge o máximo próximo de valores de pH 7,0 (Tisdale *et al.*, 1985).

Resultados satisfatórios para DTPA-TEA e Mehlich-3, na previsão da disponibilidade de Cu e Zn para as plantas cultivadas em solos acrescidos de lodo de esgoto, têm sido encontrados por diversos autores (Mulchi *et al.*, 1991; Anjos, 1999; Oliveira, 2000) podendo, entretanto, existir variações no comportamento dos extratores em função das espécies de plantas consideradas (Roca e Pomares, 1991).

Os teores de Fe, Mn, Cu e Zn, removidos dos solos pelo extrator, foram significativamente influenciados pelas doses e tempos, sem interação significativas, proporcionando aumentos desses metais em função do tempo e das doses de lodo (Figuras 3, 4, 5 e 6). O pH afeta a solubilidade dos compostos de ferro. Segundo Pigozzo *et al.* (2000), os valores médios de ferro no material seco de

diferentes resíduos revelaram maior potencial em função do nutriente e do pH do solo, pois em solos ácidos a disponibilidade do ferro é maior do que em pH elevado. A redução de até 0,5 unidade de pH pode ser significativa na disponibilidade de metais em solo (Hooda e Alloway, 1996). Isso explica o aumento da disponibilidade do metal Fe, com o decréscimo do pH, obtido neste trabalho.

O manganês apresentou tendência linear crescente na sua disponibilidade pelo solo, proporcionando aumentos em seus teores nas camadas de incorporação de doses crescentes de lodo de esgoto e o tempo de amostragem, (Figura 4). A disponibilidade de Mn no solo depende principalmente do pH, do potencial de oxirredução, da matéria orgânica e do equilíbrio com outros cátions. A calagem induz a oxidação do Mn^{2+} a um estado de maior valência e menor solubilidade, pela elevação do pH. A complexação com a matéria orgânica pode também explicar a diminuição na disponibilidade do elemento pela a calagem (Borkert *et al.*, 2001).

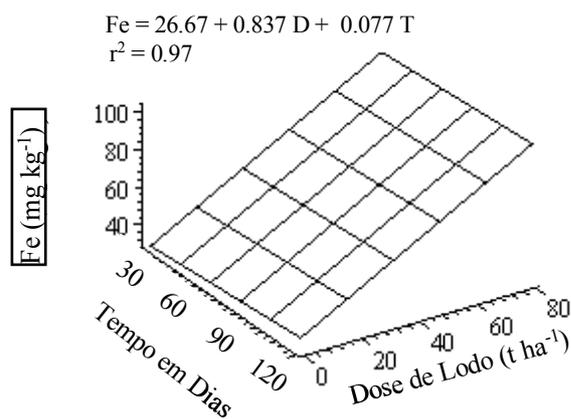


Figura 3. Variação nos teores médios de Fe removidos pelo extrator DTPA pH 7,3 em função das doses de lodo e do tempo.

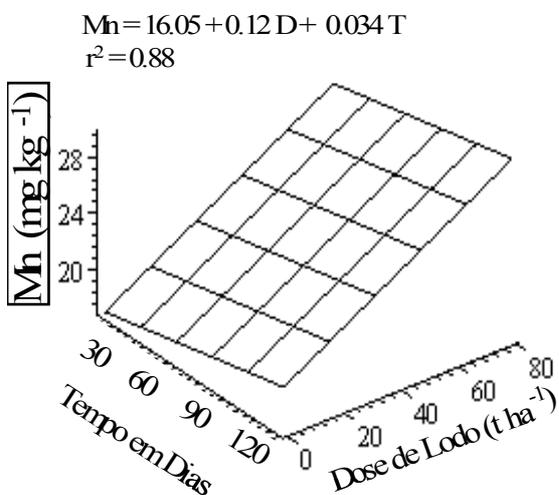


Figura 4. Variação nos teores médios de Mn removidos pelo extrator DTPA pH 7,3 em função das doses de lodo e do tempo.

Verificou-se que a disponibilidade de cobre pelo solo, por meio da análise de variância, apresentou efeitos significativos com os fatores doses de lodo de esgoto e épocas de amostragem, não havendo interação entre esses fatores (Figura 5). O aumento do teor em função das doses do resíduo e do tempo de amostragens seguiu um comportamento linear. A ligação principal do cobre com a matéria orgânica está nos ácidos húmicos e fúlvicos, os quais provavelmente formam complexos estáveis com o cobre. Conforme Mattiazzo-Prezzotto (1994) o cobre, em alguns solos está associado a materiais orgânicos insolúveis e, nessa forma, apresenta pequena mobilidade. A força de ligação do cobre com os ácidos húmicos diminui com o aumento da quantidade aplicada do cobre (Goodman e Cheshire, 1976); aumenta com o aumento do grau de humificação (Stevenson e Fitch, 1981) e com o pH (Yonebayashi *et al.*, 1994). Contudo, nem todo o cobre orgânico do solo está na forma insolúvel (Stevenson e Fitch, 1981). Conforme McLaren e Crawford (1973), o cobre da solução do solo disponível para as plantas é reabastecido pelas formas fracamente associadas à matéria orgânica. Em condições de campo, após quinze anos de aplicação de lodo, McBride *et al.* (1997) verificaram que parte do cobre solúvel aparecia na forma organicamente complexada. A disponibilidade do cobre é afetada pelo pH do solo, tendendo a diminuir com a sua elevação. Redente e Richards (1997) verificaram que, em solos ricos em cobre, a calagem diminuiu a disponibilidade desse elemento.

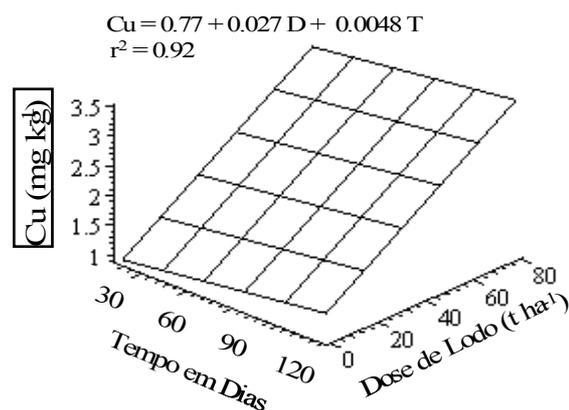


Figura 5. Variação nos teores médios de Cu removidos do solo pelo extrator DTPA pH 7,3 em função das doses de lodo e do tempo.

No caso do Zinco verifica-se, pela análise de variância, que o metal apresentou tendência linear crescente entre o tempo e as doses de lodo de esgoto aplicado ao solo (Figura 6). A disponibilidade do elemento foi maior com o decréscimo do pH. Observa-

se um decréscimo na disponibilidade desse elemento quando o pH aumenta (Matos *et al.*, 1996). No entanto, Machado e Pavan (1987) avaliaram a adsorção de zinco em solos do Paraná com diferentes valores de pH e concluíram que a capacidade máxima de adsorção dos solos e a energia de ligação entre o solo e o íon zinco aumentaram com a elevação do pH e essa adsorção foi correlacionada significativamente com o pH e com a CTC.

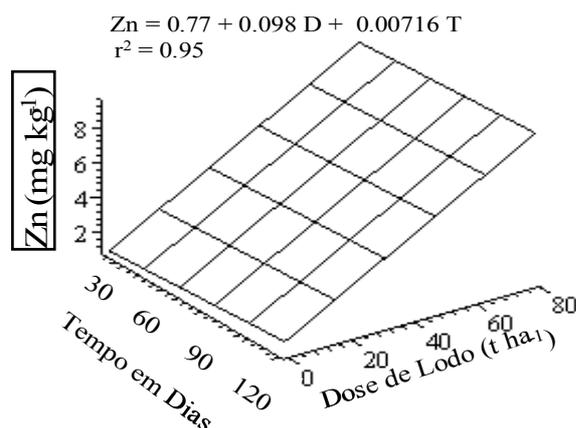


Figura 6. Variação nos teores médios de Zn removidos do solo pelo extrator DTPA pH 7,3 em função das doses de lodo e do tempo.

Em solos do Estado de São Paulo, Cunha *et al.* (1994) concluíram que o pH e a CTC do solo foram as propriedades que melhor explicaram a adsorção máxima do zinco adsorvido à fração orgânica, via aumento da CTC e especialmente a fração residual. A adição de biossólido resultou em aumentos significativos de Zn (nos três anos de avaliação), sendo detectados por todos os métodos de extração utilizados, dentre eles DTPA em pH 7,3 (Roca e Pomares, 1991).

Conclusão

Pelos resultados obtidos e discussões apresentadas conclui-se:

1. A aplicação do lodo de esgoto no solo proporcionou: aumento da CTC do solo, e o pH manteve-se bem próximo do original.
2. Os teores de metais no solo aumentaram gradativamente ao aumento das doses do lodo de esgoto aplicado.
3. O efeito da aplicação do lodo de esgoto pode ser considerado como fonte de metais essenciais no solo, com proporções adequadas de micronutrientes catiônicos.
4. Os metais pesados não essenciais às plantas apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção do método analítico.

Referências

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE Recommendations for definition, estimation and use of the detection limit. *Analyst*, London, v. 112, p.199-204, 1987.

ANDREOLI, C.V.; BONNET, B.R.P. [Editores] *Manual de métodos para análises microbiológicas e parasitológicas em reciclagem agrícola de lodo de esgoto*. Curitiba, PR: Companhia de Saneamento do Paraná – Sanepar, 1998.

ANDREOLI, C.V.; FERNANDES, F. Principais fatores limitantes – metais pesados e patógenos – para o uso agrícola do lodo de esgotos no Paraná. *Sanare*, Curitiba, v. 7, n.7, p.68-72, 1997.

ANJOS, A.R. M. *Lixiviação de espécies químicas em Latossolos sucessivamente tratados com biossólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho*. 1999. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

BERTONCINI, E.I. *Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto*. 1997. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 1997.

BERTONCINI, E.I.; MATIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. *R. Bras. Cienc. Solo*, Campinas, v.23, n.3, p.737-744, 1999.

BORKERT, C.M. *et al.* Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: ferro e manganês. In: *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal, SP: CNPq/ Fapesp/Potafos, 2001. p. 151-185.

CAVALLARO, N. *et al.* Sewage effects on chemical properties of acid soils. *Soil Sci.*, Baltimore, v.156, n.2, p.63-70, 1993.

CUNHA,R.C.A. *et al.* Retenção de Zn em solos paulistas. *Bragantia*, Campinas, v.53, p.291-301, 1994.

DE DEUS, A.B.S. *Avaliação sanitária e ambiental de lodos de ETEs*. 1992. Dissertação de Mestrado - Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, UFRS, Porto Alegre, 1992.

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

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

HORWITZ, W. (Ed.). *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 13. ed. Washington: Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 1980.

IAPAR, INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. *Manual de análise química de solo e controle de qualidade*. Londrina: Iapar, 1992.

IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) *Lixo Municipal – Manual de gerenciamento integrado*. 2. ed. São Paulo: Páginas and Letras – Editora e Gráfica Ltda., 1995.

LINDSAY, W.L.; NORWELL, W.A. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, v.26, n.2, p.534-550, 1974.

LOGAN, T.J. *et al.* Field Assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. *J. Environ.*

- Qual.*, Madison, v.26, n.2, p.534-550, 1997.
- LONG, G.L.; WINEFORDNER, J.D. Limit of detection – a closer look at the IUPAC definition. *An. Chem.*, Washington, DC, v.55, n.7, p.712A-724A, 1983.
- MACHADO, P.L.O.A.; PAVAN, M.A. Adsorção de zinco para alguns solos do Paraná. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, Campinas, v.11, p.253-297, 1987.
- MATOS, A.T. *et al.* Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, Campinas, v.20, p.379-386, 1996.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. *Comportamento do cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH*. 1994. Tese (Livre Docência). Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.
- McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agriculture use of sludge: are USEPA regulations protective? *J. Environ. Qual.*, Madison, v.24, n.1, p.5-18, 1995.
- McBRIDE, M.B. *et al.* Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Sci.*, Baltimore, v.162, n.7, p.487-500, 1997.
- McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.*, Oxford, v.24, p.172-181, 1973.
- MELO, W.J.; MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETIOL, W.; CAMARGO, O. *Impacto ambiental do uso de lodo de esgoto*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 109-141.
- MELO, W.J. *et al.* Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações na matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana-de-açúcar. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, Campinas, v.18, p.449-455, 1994.
- MULCHI, C.L. *et al.* Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils - I. Comparison of extractants. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, New York, v.22, n.9-10, p.919-941, 1991.
- OLIVEIRA, F.C. *Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto*. 1995. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.
- OLIVEIRA, F.C. *Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo num Latossolo Vermelho Amarelo cultivado com cana-de-açúcar*. 2000. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.
- PIGOZZO, A.T.J. *et al.* Effects of the application of sewage sludge and fowl manure on soils of Paraná State in maize plants (*Zea mays* L.) as a micro-nutrients source. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, Curitiba, v.43, n.2, p.151-157, 2000.
- PRZYBYSZ, L.C.B.; GUIDI, E. Uso adequado dos sistemas de coleta e tratamento de esgotos domésticos - enfoque ambiental. *Sanare*, Curitiba, v.7, n.7, p.20-23, 1997.
- REDETE, E.F.; RICHARD, A.J.L. Effects of lime and fertilizer amendments on plant growth in smelter impacted soils in Montana. *Arid Soil Res. Rehabil.*, London, v.11, p.353-366, 1997.
- REGAZZI, A.T.; CAMPOS, H. A decomposição da soma de Quadrados do Resíduo (a) numa análise de Variância de Ensaios em parcelas subdivididas, no caso em que nem todos os tratamentos principais têm Tratamentos Secundários. *Rev. Ceres*, Viçosa, v.35, n.199, p.283-296, 1988.
- ROCA, J.; POMARES, F. Prediction of available heavy metals by six chemical extractants in a sewage sludge-amended soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, New York, v.22, n.19-20, p.2129-2136, 1991.
- SANDERS, H.J. Nutrition & Health. *Chem. Eng. News*, New York, v.57, n.13, p.27-46, 1979.
- SILVA, F.C. *Uso agronômico de lodo de esgoto: efeitos em fertilidade do solo e qualidade da cana-de-açúcar*. 1995. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.
- SIMONETE, M.A. *Alterações nas propriedades químicas de um argissolo adubado com lodo de esgoto e desenvolvimento e acúmulo de nutrientes em plantas de milho*. 2001. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.
- STEVENSON, F.J.; FITCH, A. Reactions with organic matter. In: LONEGRAN, J. F., ROBSON, A. D. (Ed.). *Copper in soils and plants*. Sydney: Academic Press, 1981. p. 69-96.
- TISDALE, S.L. *et al.* *Quantitative chemical analysis*. London: Macmillan, 1985.
- WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic absorption spectrometry*. 3. rev. ed. Weinheim (Germany): VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1999.
- YONEBAYASHI, K. *et al.* Distribution of heavy-metals among different bonding forms in tropical peat soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, Binkyo-Ku, v.40, p.425-434, 1994.

Received on February 09, 2004.

Accepted on September 22, 2004.