# ESPECIAÇÃO IÔNICA DE METAIS PESADOS EM LATOSSOLO VERMELHO ACRIFÉRRICO TRATADO COM BIOSSÓLIDO ORIUNDO DE BARUERI-SP APÓS REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E ÓXIDO DE FERRO

**CAMILA BEIG JORDÃO**

Engenheira Agrônoma

Orientador: Prof. Dr. **ADOLPHO JOSÉ MELFI**

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

**P I R A C I C A B A**
**Estado de São Paulo**
**Dezembro - 2002**

**ERRATA**

CAMILA BEIG JORDÃO. Especiação iônica de metais pesados em Latossolo Vermelho acriférrico tratado com biossólido oriundo de Barueri-SP após remoção de matéria orgânica e óxido de ferro.

| p. | ítem | linha | onde se lê | leia-se |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 1 | segunda | ... entre outros... | ... *Helmintos*... |
| 4 | 2.1.1 | quinze | ... lodo... | ... esgoto... |
| 4 | 2.1.1 | dezesseis | ... desidratado... | ... desaguado... |
| 8 | 2.2.2 | dez | ... características... | ... propriedades... |
| 21 | 3.2 | oitava | ...Centro Tecnológico de Saneamento Básico (CETESB). | ...Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB). |
| 21 | 3.2 | quinze | ... adubo orgânico. | ... condicionador de solo. |
| 31 | 4.2 | vinte e um | ... Figura 6... | ... Figura 8... |
| 32 | 4.2 | primeira | Figura 6... | Figura 8... |
| 33 | 4.3.1 | vinte e nove | ... uma diminuição... | ... um aumento... |
| 36 | 4.3.6 | vinte e quatro | ... a correlação foi negativa... | ... não houve diferença significativa... |
| 37 | 4.3.7 | vinte e seis | ...(baixo valor de pH). | ...(alto valor de pH). |

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

Jordão, Camila Beig
Especiação iônica de metais pesados em latossolo vermelho acriférrico tratado com biossólido oriundo de Baueri-SP após remoção de matéria orgânica e óxido de ferro / Camila Beig Jordão. - - Piracicaba, 2002.
63 p.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2003.
Bibliografia.

1. Lodo de esgoto 2. Latossolo vermelho acriférrico 3. Matéria orgânica 4. Metal pesado 5. Óxido de ferro I. Título

CDD 631.41

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Ao meu pai Alberto (in memorian) que esteve junto comigo no início desta etapa e que, com certeza, está muito feliz neste mais novo objetivo alcançado...

**Ofereço**

A minha mãe Carmem, tia Beth e irmãs Andressa e Mariana, por tudo que significam para mim...

**Dedico**

# AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Adolpho José Melfi, pela orientação dada e amizade construída;

Aos Professores Dr Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, Dr. Otávio Antonio de Camargo, Dr. Ronaldo Severiano Berton e Dr. Célia Regina Montes pelo auxílio nas análises dos resultados e, acima de tudo dedicação e amizade;

Ao Prof. José Carlos Casagrande pelo incentivo e apoio desde o início.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP, em especial aos professores Dr Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, Francisco Antonio Monteiro, Álvaro Pires da Silva e Pablo Vidal Torrado pela confiança depositada.

Ao Instituto Agronômico de Campinas, em nome de Mônica Abreu e ao Laboratório de Química Analítica do CENA-USP, em especial ao Prof. Dr. Boaventura e Sheila pela cessão do laboratório para determinação das análises de solução do solo.

Em especial às amigas Cindy, Maria Lúcia, Gilmar, Michel e Márcio, pela grande amizade e apoio em todos os momentos.

Aos amigos Adriana, Fábio, Barizon, Aline, Caio, Fernanda, Lígia, Luiza, Simão, Jorge, Marcelo, Laércio, Genelício, Lilian, Gláucia, Karina pela amizade conquistada.

Aos colegas do NUPEGEL-USP, Clotilde, Sandrinha, Vânia, Alex, Débora, Adriel, Márcia, Paulo e Felipe pela amizade adquirida;

Aos Profs. Celso Augusto Clemente, Célia Regina Montes, Pablo Vidal Torrado, Jairo Antonio Mazza, Rafael Aloisi, Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni e Jorge de Castro

Kiehl, pelo aprendizado em dois semestres no Programa de Aperfeiçoamento ao Ensino, frente às disciplinas Ciência do Solo I e II.

Aos técnicos Beth (Departamento de Solos e Nutrição de Plantas- Esalq/USP) e Sérgio (NUPEGEL/USP) pela paciência e ajuda no preparo das amostras.

**SUMÁRIO** Página

RESUMO..... viii
SUMMARY..... x
1 INTRODUÇÃO..... 1
2 REVISÃO DE LITERATURA..... 4
2.1 Biossólido..... 4
2.1.1 Definição e procedência..... 4
2.1.2 Geração do biossólido..... 5
2.2 Metais pesados..... 5
2.2.1 Geoquímica dos metais pesados..... 5
2.2.2 Biodisponibilidade de metais nos solos..... 7
2.3 Utilização agrícola de biossólido..... 10
2.4 Influência da matéria orgânica e dos óxidos de ferro na disponibilidade de metais no solo..... 10
2.5 Solos ácricos..... 12
2.5.1 Definição e ocorrência no Estado de São Paulo..... 12
2.5.2 Atributos químicos, físicos e mineralógicos..... 12
2.6 Especiação iônica da solução do solo..... 13
2.7 Limites de metais fixados pela CETESB 1999..... 14
3 MATERIAL E MÉTODOS..... 17
3.1 Solo utilizado..... 17
3.1.1 Análises químicas, físicas e mineralógicas do solo..... 18
3.1.2 Pré-Tratamento da amostra de solo..... 20
3.1.2.1 Eliminação de matéria orgânica..... 20
3.1.2.2 Deferrificação da amostra..... 20
3.2 Caracterização do biossólido utilizado..... 21
3.3 Protocolo Experimental..... 23
3.3.1 Análise das soluções contidas nas câmaras..... 25
3.3.2 Especiação iônica dos extratos contidos na Câmara..... 25
3.4 Análises Estatísticas..... 26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 27
4.1 Características químicas, físicas e mineralógicas do solo estudado..... 27
4.2 Teor de metais pesados e mineralogia do biossólido..... 31
4.3 Influência da matéria orgânica e dos óxidos de ferro no teor de metais 32

pesados em solução .....
4.3.1 Cádmio..... 33
4.3.2 Cobre ..... 34
4.3.3 Crômio..... 35
4.3.4 Manganês..... 35
4.3.5 Níquel..... 36
4.3.6 Chumbo..... 36
4.3.7 Zinco..... 37
4.4 Especiação iônica e atividade dos metais nas soluções contidas nas câmaras..... 38
4.4.1 Cádmio..... 38
4.4.2 Cobre ..... 40
4.4.3 Crômio..... 42
4.4.4 Manganês..... 44
4.4.5 Níquel..... 45
4.4.6 Chumbo..... 47
4.4.7 Zinco..... 49
5 CONCLUSÕES..... 51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 52

# ESPECIAÇÃO IÔNICA DE METAIS PESADOS EM LATOSSOLO VERMELHO ACRIFÉRRICO TRATADO COM BIOSSÓLIDO ORIUNDO DE BARUERI-SP APÓS REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E ÓXIDO DE FERRO

Autora: CAMILA BEIG JORDÃO
Orientador: Prof. Dr. ADOLPHO JOSÉ MELFI

## RESUMO

Dentre os principais resíduos produzidos em regiões urbanas destaca-se o subproduto do tratamento dos esgotos urbano-industriais, denominado lodo de esgoto (biossólido). A disposição agrícola deste biossólido pode ser uma alternativa viável quando este disponibiliza teores baixos de metais pesados em solução. O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento químico de metais pesados no Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf), isento de matéria orgânica e óxidos de ferro, após a adição de biossólido. Foram utilizados amostras em superfície (0-20 cm) e profundidade (80-120 cm), de um LVwf e submetidas ao tratamento de remoção de matéria orgânica e óxidos de ferro. O biossólido utilizado foi coletado na Estação de Tratamento de Esgoto localizada em Barueri/SP. No laboratório, as amostras de terra foram colocadas em contato com o biossólido, com auxílio da Câmara Dupla de Difusão. Desta forma foi obtida a especiação iônica e a atividade dos metais pesados nas soluções extraídas, utilizando os teores de cátions incluindo os metais presentes, ânions e carbono orgânico dissolvido, com auxílio do programa Visual MINTEQ. Os resultados obtidos permitiram concluir que a especiação de metais pesados nos extratos de solo variaram com os elementos,

predominando a forma livre, porém a atividade do íon livre em solução foi bem baixa, variando de $10^{-9}$ a $10^{-6}$ mol $L^{-1}$. A matéria orgânica e óxidos de ferro não influenciaram, em geral, a solubilização dos metais analisados na faixa de pH estudado. O biossólido industrial disponibilizou teores muito baixos de metais em solução, o que viabiliza sua utilização agrícola.

# IONIC SPECIATION OF HEAVY METALS IN ANIONIC RHODIC ACRUDOX TREATED WITH BIOSOLID OF BARUERI-SP AFTER ORGANIC MATTER AND IRON OXIDE REMOVAL

Author: CAMILA BEIG JORDÃO
Adviser: Prof. Dr. ADOLPHO JOSÉ MELFI

## SUMMARY

Among the main residues produced in urban regions the treatment by-product of the urban-industrial, named sewage-sludge (biosolid) has its importance recognezed. The agricultural disposition of this biosolid may be possible when it makes available low of heavy metals in solution. The objective of this study was to evaluate the chemical behaviour of heavy metals in an anionic Rhodic Acrudox (RA), after removal of organic matter and iron oxide after biosolid addition. Soil was sampled from the surface (0-20 cm) and from deeper layer (80-120 cm) and these samples were treated for iron oxide and organic matter removal. Biosolid was collected in the Sewage Treatment Station located at Barueri/State of São Paulo. In the laboratory, soil samples were placed together with the biosolid in a Diffusion Double Chamber. In this way were obtained the ionic speciation and heavy metal activity in the extracted solutions by using cations concentrations including the metals, anions and dissolved organic carbon, through the

concentrations including the metals, anions and dissolved organic carbon, through the program Visual MINTEQ. The results allowed to conclude that heavy metals speciation in the soil extracts varied with the elements, mostly in the free form. This free ion activity in solution was very low, varying from $10^{-9}$ to $10^{-6}$ mol $L^{-1}$. In general, the organic matter and iron oxide did not changed, dissolution the availability of the heavy metals in the range of studied pH. Industrial biosolid present made available very low concentrations of heavy metals in soil solution, witch makes possible the agricultural utilization of this residue.

# 1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e industrial verificado nos últimos 30 anos, ocasionou uma desordem quantitativa no que diz respeito à geração e destino de resíduos, a uma taxa de produção maior do que aquela que exprime a capacidade do ambiente em degradá-la. As exigências sociais por melhorias nas condições ambientais e, consequentemente, sanitárias, associadas à redução da disponibilidade do recurso água, intrisecamente relacionadas com as oportunidades de desenvolvimento, determinam a ampliação dos níveis de coleta e tratamento de esgotos e o conseqüente aumento na quantidade de resíduos gerados. Esta tendência mundial determina que o poder público e a iniciativa privada busquem alternativas adequadas sob o aspecto ambiental e econômico para a disposição final de resíduos.

Dentre os principais resíduos produzidos em regiões urbanas, destaca-se o subproduto do tratamento dos esgotos urbano-industriais, denominado lodo de esgoto e/ou biossólido. A disposição final deste resíduo tem gerado um problema ambiental bastante sério em regiões metropolitanas e cidades de porte médio, que implantaram sistemas de tratamento de esgoto, visando a despoluição dos rios.

As alternativas mais utilizadas para o aproveitamento e/ou disposição final do lodo de esgoto são: deposição em aterros sanitários; bombeamento para oceanos; incineração; recuperação de solos; reuso industrial (produção de agregado leve, cimento, tijolos e cerâmica) e uso agrícola. A aplicação em solos agrícolas parece ser a melhor forma de disposição do lodo de esgoto, pois este age como condicionador de solo por ser rico em matéria orgânica, e como fonte de nutrientes para as plantas é denominado biossólido. Entretanto, há necessidade de uma adequada fiscalização do biossólido e do monitoramento ambiental em relação aos riscos dessa alternativa de disposição, pois o

resíduo pode apresentar elevados teores de metais pesados e de organismos patogênicos ao homem tais como *Salmonellas*, *Streptococcus fecalis*, *Coliformes*, entre outros, que limitam seu emprego na agricultura.

A quantidade de metais no solo é dependente do material de origem, de sua gênese e morfologia e da qualidade dos insumos nele utilizados. A utilização do biossólido na agricultura tem como motivo principal a utilização do solo como meio transformador e detoxificador e o fornecimento de nutrientes para as plantas. A presença de metais pesados no biossólido pode contaminar o solo e alcançar níveis tóxicos indesejáveis para a cadeia trófica. No solo reações de adsorção, complexação, oxidação-redução e precipitação controlam a disponibilidade e solubilidade dos metais. Os metais pesados contidos no biossólido podem acumular-se no solo, serem lixiviados para o lençol freático, ou ainda, incorporados na cadeia alimentar. Dependendo de alguns atributos do solo, como teor de matéria orgânica, teor de óxidos de ferro, pH, CTC, textura, comportamento dinâmico destes metais pode ser modificado, tanto no sentido de uma maior lixiviação, como no sentido de uma mais importante retenção.

A contaminação causada por metais pesados nos solos tratados com biossólido tem sido avaliada pela concentração total desses metais no solo. No entanto, o fato do metal estar presente no solo não significa que esteja numa forma prontamente assimilável pelas plantas. Portanto, para se conhecer o comportamento no solo é necessário determinar a especiação iônica de determinado metal presente no biossólido, e se o mesmo está sendo disponibilizado do resíduo para solução e para o solo.

Uma das formas de se estudar o comportamento dos metais pesados contidos em biossólido em laboratório é a utilização de câmaras de difusão (Berton et al., 1999). A utilização permite avaliar a dinâmica dos metais pesados no sistema solo-biossólido e solução-biossólido. Pode-se, desta forma, obter a especiação iônica e, avaliar se o metal está sendo disponibilizado para o solo e solução.

Neste contexto, pesquisas mais detalhadas sobre os impactos causados pela adição de biossólidos ao solo são de extrema importância. Poderão ser obtidas variáveis que contribuam para regulamentar o uso do biossólido em áreas agrícolas brasileiras, já que são escassos os dados que informam sobre a dose e a freqüência de aplicação, em solos

tropicais altamente intemperizados, visando, assim, aumentar os benefícios e minimizar os possíveis efeitos adversos desta prática.

Este trabalho tem como objetivos principais:

a) Estudar o comportamento químico de metais pesados no Latossolo Vermelho acriférrico bruto, solo agrícola de grande representatividade no Estado de São Paulo;

b) Estudar o comportamento químico dos metais pesados no Latossolo Vermelho acriférrico com adição de biossólido e avaliar o efeito da matéria orgânica e dos óxidos de ferro na disponibilidade dos metais.

Para o presente estudo formulou-se a seguinte hipótese: "Se os metais pesados presentes no biossólido forem liberados na solução do solo em teores totais e atividade baixa, provavelmente, a curto prazo, o biossólido poderá ser usado como uma fonte de nutrientes e condicionador do solo".

# 2 REVISÃO DE LITERATURA

## 2.1 Biossólido

### 2.1.1 Definição e procedência

A WEF (Water Environment Federation – 1993), sugere o termo " biossólido" para designar o lodo produzido pelos sistemas de tratamento biológicos de esgotos, desde que seu destino final tenha uma finalidade útil. O termo biossólido é reservado para um produto estabilizado, caso contrário são empregados os termos: torta, lodo ou sólidos. Trata-se de um material heterogêneo, cuja composição depende do tipo de tratamento sofrido pelo esgoto e das características das fontes geradoras, ou seja, origem doméstica ou industrial. O biossólido é o resíduo que se obtém após o tratamento das águas servidas (esgotos) com a finalidade de torná-las menos poluídas e permitir seu retorno ao ambiente, sem que sejam agentes de poluição. Quando devidamente higienizado, estabilizado e seco, o lodo de esgoto recebe o nome de biossólido (Melo et al., 2001). A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) estabelece que o termo deve referir-se exclusivamente ao lodo resultante do sistema de tratamento biológico de despejos líquidos sanitários com características tais que atenda às exigências da Norma 4.230/99 para uma utilização segura na agricultura (CETESB, 1999)

O lodo chega na estação de tratamento na forma líquida e por remoção do excesso de água transforma-se em material desidratado denominado torta com 60 a 70% de umidade. A produção de biossólido, por habitante, é cerca de 30 a 50 g na base de material seco, média de 40 g. Se 50 % do biossólido do pais fossem transformados em adubo, tem-se cerca de 5.000 t $dia^{-1}$ de composto com 40% de umidade.

### 2.1.2 Geração do biossólido

A etapa inicial de controle de poluição das águas se preocupa normalmente com o tratamento dos esgotos, deixando em segundo plano a solução do problema do lodo gerado no tratamento da fase líquida. A maior preocupação com esse lodo se restringe à sua estabilização e desidratação para se atingir um teor de sólidos no lodo na faixa de 15 a 40%, visando quase que exclusivamente a sua retirada da área da estação de tratamento de esgoto (ETE) por caminhões, porém sem uma definição clara de seu destino final. Atualmente, a melhor forma de disposição deste lodo tem sido em áreas agrícolas.

O tratamento do esgoto sanitário implica na remoção de matéria orgânica e inorgânica em suspensão e dissolvida do esgoto. De uma maneira geral segue-se uma seqüência de processos:

- Remoção de sólidos grosseiros e areias;
- Remoção de sólidos sedimentáveis;
- Remoção de sólidos em suspensão e de matéria coloidal;
- Remoção de matéria orgânica biodegradável - Tratamentos biológicos (aeróbicos e anaeróbicos);

Em relação ao tratamento da fase sólida de lodo de ETEs, as etapas que ocupam papel de destaque são: condicionamento e desaguamento. São nestas etapas do tratamento que o volume de lodo diminui consideravelmente, tornando-o de mais fácil manuseio e diminuindo os custos de transporte até a disposição final. Também a estabilização e higienização do lodo merecem consideração, especialmente em função de sua disposição final. A presença de contaminantes químicos no esgoto está diretamente ligada ao recebimento de efluentes industriais na rede coletora.

## 2.2 Metais pesados

### 2.2.1 Geoquímica dos metais pesados

O termo "metais pesados" refere-se aos elementos químicos de alta densidade (maior que 5 g $cm^{-3}$), com número atômico acima de 20 e com caráter eletropositivo dos

metais (Raij, 1991; Malavolta, 1994). Do ponto de vista ambiental, o metal pesado pode ser entendido como aquele metal que, em determinadas concentrações e tempo de exposição, oferece risco à saúde humana e ao ambiente, prejudicando a atividade dos organismos vivos (Silva et al., 2001).

Os principais elementos químicos enquadrados neste conceito são: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Estes elementos não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente, apresentam-se em baixas concentrações nos solos (elementos-traço, cuja concentração é, geralmente, expressa em ppm ou ppb), associados a outros elementos químicos, formando minerais em rochas.

Entre os metais pesados, merecem destaque Cd e Pb por serem altamente tóxicos às plantas e animais, podendo se acumular na cadeia alimentar, e também Cu, Fe, Ni e Zn por serem nutrientes de plantas (Raij, 1991 e Silva et al, 2001).

A maioria dos metais pesados têm efeito cumulativo no solo (Alloway, 1990). Os metais pesados originários da atividade industrial podem estar presentes nos biossólidos, pois as Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) recebem os esgotos sanitários, que se compõem de esgoto doméstico, água de infiltração e esgoto industrial. Para a região metropolitana de São Paulo, a presença de metais pesados é o principal agente contaminante dos biossólidos. Além disso, a sua utilização causa alterações na comunidade de organismos do solo, nas propriedades físico-químicas dos solos e também na decomposição de matéria orgânica, entre outras. Portanto, em todo e qualquer estudo envolvendo o uso de biossólido na agricultura, há necessidade de se conhecer o que ocorre com essas características, pois elas desempenham um papel fundamental na vida dos organismos do solo e no funcionamento do agroecossistema (Tsutya, 2000).

O uso de altas dosagens de biossólidos contendo altos níveis de metais pesados podem intensificar os riscos de acumulação do ecossistema (Polo et al, 1999). As descargas industriais são as que mais contribuem com a quantidade de metais pesados, variando de acordo com o sistema de coleta, com a localização geográfica e com os processos de tratamento na origem (Matthews, 1984).

### 2.2.2 Biodisponibilidade de metais nos solos

No solo, geralmente, os metais fixam-se mais intensamente na camada superficial (0-20 cm), que apresenta maior índice de fertilidade e é a mais influenciada pelas práticas agrícolas (Matthews, 1984; Mc Grath et al., 1994). Chang et al. (1984), em estudos com solo Typic Haloxeralf (arenoso-siltoso) e Xerollic Calciothid (siltoso) tratados com sucessivas aplicações de biossólido de Los Angeles, observaram que mais de 90% do Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn acumularam-se na profundidade de 0-15 cm, e notou-se pouco movimento de metais abaixo de 30 cm de profundidade.

A mobilidade e o potencial de biodisponibilidade dos metais são avaliadas por sua solubilidade e forma geoquímica, e geralmente seguem a ordem: Pb>Cd>Cr>Zn. Num experimento em colunas utilizando oito solos, tratados com biossólidos, Camobreco et al. (1996) examinaram a mobilidade de Cd, Zn, Cu e Pb. Destes, Cu e Pb formaram complexos fortes com a superfície. Nestas condições experimentais em colunas de solos, foram considerados móveis (especialmente quando aplicados via lodo de esgoto), exceto, talvez em solos muito ácidos ou com textura grosseira. Entretanto, Matos et al. (1996), em pesquisas em solos brasileiros (Latossolo Vermelho - LV) tratados com efluentes, identificaram a seguinte seqüência de mobilidade nos três horizontes (A, B e C) do solo: Zn>Cd>Pb>Cu. Já Mc Bride (1995), em estudos utilizando colunas de solo, assumiram que metais tais como: Cd, Zn, Cu, Ni, Cr e Pb, adicionados via biossólidos aos solos, são imóveis no manejo de solos agricultáveis. Para Morera et al. (2001), avaliando a mobilidade de metais num biossólido industrial, obtiveram a seguinte sequência: Zn=Cd=Ni>Pb>Cu.

Distribuições de metais, entre suas várias formas específicas, são baseadas em suas propriedades químicas e nas características do solo (Soon and Bates, 1982). Em nove solos americanos contaminados sob diversas fontes de poluentes, entre eles fertilizantes; pesticidas e atividade industrial, identificou-se a seguinte sequência de mobilidade: Zn > Cu > Cd > Ni. Neste estudo o Zn foi o metal mais biodisponível e o Cd e o Ni apareceram em baixas concnetrações na solução (Ma & Rao, 1997).

Em estudos realizados em solos contaminados com metais pesados do Parque Nacional Doñana, Espanha, Ramos et al. (1994), sugeriram uma ordem de mobilidade

de metais: Cd, Zn > Pb, Cu em experimentos com fracionamento químico. Dos elementos estudados, o Cd foi prontamente solubilizado, fazendo dele um elemento potencialmente biodisponível.

O grau de mobilidade, atividade e biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos depende de atributos e fatores como pH, temperatura, potencial redox, CTC, competição com outros metais, ligação com ânions e a composição e força iônica da solução do solo (Oliveira, 1996). A mobilidade de formas organicamente complexadas pode explicar a migração de frações substanciais de metais pesados da superfície do solo por várias décadas (McBride et al., 1997b).

O pH é uma das características do solo que mais afeta a solubilidade, e portanto a mobilidade desses elementos, embora ela dependa da forma que os metais se encontram no solo. A medida que o pH aumenta, a biodisponibilidade de Cd, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn diminui, enquanto que As, Mo e Se tornam-se mais solúveis (Berton, 2000).

Em estudo realizado por Oliveira (1995), a adição de biossólido aos solos (Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico) promoveu o aumento da concentração dos metais Cd, Cu, Cr, Ni e Zn; entretanto, evidências do aumento da fitodisponibilidade desses metais só foram observadas quando a dose aplicada foi equivalente a 150 Mg $ha^{-1}$.

Paganini (1997), em estudos realizados em Washington, indicaram que a maior parte do Pb disposto no solo permanece nos primeiros 15 cm de profundidade na forma não trocável. Segundo Matos et al. (2001), em experimento utilizando Latossolo e Ultissol, relatam que o Pb é altamente imóvel, o Zn tem adsorção não específica na superfície dos colóides do solo (adsorção eletrostática), portanto, juntamente com o Cd, possuem uma mobilidade muito alta no solo. O Cu, por ter uma forte interação com a matéria orgânica contida no solo é o mais adsorvido aos colóides do solo, possuindo uma baixa mobilidade no perfil do solo.

O cádmio existe unicamente na forma bivalente, 2+, e não forma compostos alquilados estáveis ou outros compostos metálicos orgânicos de toxicidade comprovada (Silva et al., 2001). É o metal mais preocupante, pois ocorre principalmente na forma livre e, portanto mais biodisponível às plantas (Candelaria & Chang, 1997). Quando o Cd é introduzido ao solo na forma de lodo, a maioria do Cd (73 a 98%) permanece no

lodo e somente pequenas quantidades de Cd são transferidas do lodo para a solução (Candelaria & Chang, 1997).

Os efeitos tóxicos do Zn e Cu, pela adição de biossólidos contaminados com estes elementos potencialmente tóxicos, são reduzidos em solos com pH maior que 6,5, bem como em solos com textura fina e com teor elevado de matéria orgânica. O cobre é menos prontamente deslocado para a planta do que o zinco, e pode ser acumulado em altas concentrações nas raízes. O Cu, na forma orgânica, move-se vagarosamente no solo e permanece na superfície do mesmo (Silva et al., 2001).

A solubilidade do Cu é controlada por reações de adsorção/ dessorção, precipitação e complexação. Estas interações influenciam a partição do metal nas fases líquidas e sólidas do solo e são responsáveis pela sua mobilidade e biodisponibilidade no sistema. As reações de adsorção que ocorrem na interface sólido-líquido são um importante mecanismo para controle de atividade de metais pesados na solução do solo (McBride et al., 1997a; Salam & Helmke, 1998).

Em solos da Polônia contaminados com Cu, Pb e Zn , a distribuição de metais pesados foram dependentes do conteúdo total de metais e textura do solo. A mobilidade dos metais nestes solos contaminados foi aumentada com o aumento de seu teor total e diminuída com o aumento do teor de argila no solo (Kabala & Singh, 2001).

Ainda que existam muitas incertezas sobre a especificidade dos mecanismos de absorção dos metais pesados, sobretudo daqueles não essenciais, geralmente o teor e o acúmulo do elemento nos tecidos são funções de sua disponibilidade na solução do solo, e os teores nas raízes e parte aérea aumentam com a elevação da concentração de metais na solução do solo (Gussarswson et al., 1995). É fundamental se conhecer a quantidade e a espécie química dos elementos potencialmente tóxicos que estão sendo incorporados ao solo através do biossólido para poder-se limitar a taxa de aplicação desse resíduo, e prevenir a ocorrência de qualquer problema futuro.

## 2.3 Utilização agrícola de biossólido

Os biossólidos contém em sua composição química uma série de compostos que são benéficos ao solo, melhorando seus atributos, assim como as plantas, servindo de nutrientes. Eles são ricos em compostos orgânicos e minerais que exercem papel fundamental na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo. A matéria orgânica humificada contida nos biossólidos pode melhorar a capacidade de armazenamento e de infiltração da água no solo, aumentando a resistência dos agregados e reduzindo a erosão (Melo & Marques, 2000). Bettiol et al. (1983) e Iller et al. (1999) relataramm que a matéria orgânica contida no biossólido diminui a densidade das partículas do solo, melhorando, assim, o grau de agregação do solo.

A adição de biossólido eleva o pH, CTC, V%, CE e teores de C, P e Ca no solo (Berton, 1989; Bertoncini, 1997). Em solos ácidos (Latossolo e Podzólico distrófico) a adição de biossólido eleva o pH (proporcional à dose aplicada de lodo de esgoto), pois este é rico em Ca , Mg e possui alta CTC (Cavallaro et al., 1993). Vários estudos tem mostrado que com o aumento do pH, a biodisponibilidade de vários metais (Zn, Cu, Pb, Mn, Ni, Cd, Cr, Co) diminui e a adsorção específica de metais pesados e por óxidos é aumentada (Berton, 1989; Cavallaro et al., 1993; Camobreco et al., 1996; Matos, 2001).

## 2.4 Influência da matéria orgânica e dos óxidos de ferro na disponibilidade de metais no solo

Os metais pesados aparecem, de maneira geral, adsorvidos especificamente, aos óxidos de Fe, Mn e frações orgânicas, ou seja, há formação de complexos de elevada estabilidade com grupos funcionais das superfícies (Emmerich et al, 1982; Alloway, 1990; Camobreco et al., 1996; Sauvé et al, 2000). Segundo McBride (1995), a dissolução e conseqüentemente, a mobilidade e a biodisponibilidade de metais adicionados com o biossólido são controlados, principalmente, pela matéria orgânica e óxidos que agem como os principais adsorbantes e podem prevenir a excessiva movimentação de metais pesados.

A formação de complexos metálicos com compostos orgânicos, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos, diminui a disponibilidade e toxidez de metais pesados para as plantas e reduz sua mobilidade no solo (Miyazawa, et al., 1999). Sobrinho et al. (1997) num estudo com fracionamento de metais pesados, em solos (PV) tratados com resíduo siderúrgico, relataram a importância de óxidos de Fe e Al na retenção de metais por adsorção específica e, ou, co-precipitação.

Os efeitos tóxicos causados pelo biossólido podem ser amenizados pela matéria orgânica, pois esta diminui a biodisponibilidade dos metais (Cameron et al., 1997). Em regiões de clima tropical e subtropical, onde a matéria orgânica adquire papel fundamental na CTC, o uso de biossólido na agricultura torna-se ainda mais atrativo . Elementos como N, P, Ca, Mg, S, Zn, Fe, Cu, Mn, entre outros, encontram-se em quantidades variáveis no biossólido, dependendo da origem e do processo de produção, porém, às vezes, essas quantidades podem ser suficientes para atender às necessidades das plantas. O biossólido contribui significamente para o aumento do teor de C-orgânico. Entre as frações orgânicas, a humina é a predominante na matéria orgânica do solo, vindo a seguir as frações C-ácido fúlvico e C-ácido húmico (Melo et al., 1994). O movimento de metais é limitado pela formação de complexos entre metais e ácidos fúlvicos. A quantidade de metais complexados por ácidos solúveis pode aumentar o pH de solos arenosos (Brown et al., 1997).

A maior parte do metal dissolvido é encontrado em complexos organo-metal (mais de 98% do Cd dissolvido é encontrado na matéria orgânica dissolvida em solução do solo não acidificada). Quando uma parte importante do metal em solução é complexado pela matéria orgânica dissolvida, algum fator que influencia a solubilidade da matéria orgânica também pode afetar a solubilidade do metal (Harter & Naidu, 1995).

Embora a matéria orgânica se decomponha rapidamente, na região Bedfordshire - Inglaterra, Mc Grath, et al. (2000) constataram que 15% da matéria orgânica do biossólido, ainda permanece no solo decorridos 23 anos de aplicações.

Mais especificamente, o Cu tem afinidade por certos grupos funcionais na superfície dos colóides do solo e podem ser complexados por frações orgânicas e inorgânicas. Óxidos de Fe, Al e Mn e grupos funcionais da matéria orgânica são comumente

envolvidos nos fenômenos de adsorção deste metal. O Cu forma moléculas estáveis (complexos de esfera interna) com a superfície do solo, o qual resulta numa adsorção específica de alta estabilidade (Sparks, 1995, Polo et al, 1999).

Em Latossolos ácricos, a adsorção de Cu foi pequena nos horizontes subsuperficiais, ocasionada pelo baixo teor de matéria orgânica e presença de carga positiva em profundidade, indicando que o conteúdo de argila não interferiu na retenção de Cu. Outro mecanismo envolvido, neste estudo, foi a repulsão entre as cargas positivas do colóide e do Cu existente (Silveira et al., 2002).

## 2.5 Solos Ácricos

### 2.5.1 Definição e ocorrência no Estado de São Paulo

Os solos ácricos tem $CTC_{efetiva}$ ($Ca^{2+}$ + $Mg^{2+}$ + $K^{+}$ + $Na^{+}$ + $Al^{3+}$) menor do que 15 $mmol_c$ $kg^{-1}$ de argila e pH medido em KCl 1,0 mol $L^{-1}$ maior ou igual a 5,0, ou ΔpH ($pH_{KCl}$ - $pH_{H_2O}$) positivo ou nulo (Embrapa, 1999). Mais freqüentes em regiões próximas ao Equador, dominam vasta região do Norte paulista, onde são intensamente agricultados. Oliveira & Prado (1987) contabilizaram 74.264,5 ha ou 26% do total da quadrícula de Ribeirão Preto como solos ácricos (isolados ou associados), predominando Latossolos Vermelhos. Na região de Guaíra, registraram 95.200 ha de solos ácricos, correspondendo a Latossolos Vermelhos acriférrico e Latossolo Amarelo ácrico (Oliveira & Prado, 1987).

### 2.5.2 Atributos químicos, físicos e mineralógicos

O processo mais importante de formação do solo ácrico é a dessilicatização intensa, com resultante acúmulo de sesquióxidos insolúveis (Uehara, 1988). Nestes solos ácricos, predominam os óxidos cristalinos de ferro (hematita), junto com gibbsita, caulinita, quartzo e vermiculita com polímero de hidroxila entrecamadas (Alleoni, 1992).

No horizonte B de solos ácricos, a diferença entre Ponto de carga zero (PCZ) e o pH é bastante pequena (Alleoni, 1992). A proximidade desses valores acontece porque os

óxidos, que se acumulam após a intensa dessilicatização, apresentam altos índices de Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN), entre 7,5 e 9,0 (Bell & Gillman, 1978). Em muitos casos, o valor de PCZ supera o de pH, conferindo um balanço positivo de carga ao complexo de troca do solo, que passa a atuar predominantemente como trocador de ânions (Alleoni, 1992). O fenômeno de reversão de carga ocorre quase sempre em profundidades maiores que 50 cm, pois, nessa condição, a matéria orgânica, cujo PESN é bastante baixo (= 2,0), praticamente não atua (Uehara, 1988).

## 2.6 Especiação Iônica da solução do solo

Formas geoquímicas de metais pesados no solo afetam suas solubilidades, os quais influenciam diretamente sua biodisponibilidade (Xian, 1987). Portanto, a determinação do conteúdo total de metais pesados é insuficiente para avaliar o impacto ambiental de solos e sedimentos contaminados (Salomons & Forstner, 1980), por causa da sua forma química que determina o comportamento do metal no ambiente e sua capacidade de remobilização.

A contaminação causada por metais pesados nos solos tratados com biossólido tem sido avaliada pela concentração total desses metais no solo. No entanto, o fato do metal estar presente no solo não significa que esteja numa forma prontamente assimilável pelas plantas. Portanto, para se conhecer a contaminação do solo é necessário determinar a especiação iônica de determinado metal presente no biossólido e se o mesmo está sendo disponibilizado do resíduo para o solo e/ou solução.

O termo especiação iônica, em geral, é empregado para indicar a distribuição dos elementos em suas várias formas químicas e físicas e possíveis estados de oxidação. Essa distribuição, portanto, inclui íons livres, complexos, pares iônicos e quelatos em solução e em suas fases sólidas amorfas ou cristalinas, as quais influenciam a reatividade, mobilidade e a disponibilidade dos elementos (Berton, 2000).

A atividade do metal livre na solução do solo determina a disponibilidade do metal no solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Esta atividade em solução é controlada pela forma química e solubilidade dos metais introduzidos no solo. A atividade para o metal

Cd em solução são normalmente baixas ( $\leq 10^{-8}$ a $10^{-9}$ mol $L^{-1}$), dificultando a medição (McBride, 1995).

As atividades dos principais metais adicionados via biossólido, de uma solução do solo, podem ser estimadas pelo programa de especiação de equilíbrio químico , VMinteq.

## 2.7 Limites de metais fixados pela CETESB 1999

De acordo com Page et al. (1987), citado por Oliveira (2000), dois aspectos são relevantes no comportamento dos metais adicionados no sistema solo-planta via biossólidos: o primeiro é que o biossólido desempenha o papel de fonte e de agente imobilizador dos metais pesados no solo; o segundo é que a absorção de metais pesados pelas plantas em função das taxas de aplicação do resíduo tem apresentado diferentes tipos de respostas, incluindo comportamentos lineares, assintóticos, respostas negativas ou simplesmente nenhum tipo de resposta.

Com base em observações de dados referentes à adição de biossólidos e consequentemente, a absorção de metais pesados por diversas culturas, criou-se a "teoria do platô". De acordo com esta teoria, a capacidade de adsorção específica dos metais pesados adicionados ao solo via biossólido persistirá enquanto esses elementos estiverem no solo sugerindo portanto, que os metais não permaneceriam em formas prontamente disponíveis às plantas e que o resíduo, que é a fonte de contaminação de metais pesados, tem em sua carga orgânica uma forma de aumentar a capacidade dos solos em reter esses elementos, porém permanecerão nestes níveis após a interrupção de sucessivas aplicações de resíduo (Chang et al., 1997, Logan et al., 1997, citados por Oliveira, 2000).

Contrariamente, desenvolveu-se a hipótese da "bomba relógio", na qual McBride (1995) argumentou que a lenta degradação da matéria orgânica do lodo poderia liberar metais em formas mais solúveis. Dessa forma, a capacidade do solo em adsorver metais pesados é aumentada pela matéria orgânica adicionada via biossólido. No entanto, com o

tempo seguido da interrupção das aplicações, esta capacidade tende a voltar ao seu valor original, disponibilizando os metais pesados.

Geralmente, as legislações são formuladas com base nos teores totais de metais no composto produzido, não levando em conta a sua distribuição química e mobilidade (Matthews, 1984).

Devido aos problemas ambientais que podem ser causados pelo uso de biossólidos, em relação aos metais pesados, a CETESB elaborou critérios de uso agrícola para biossólidos no Estado de São Paulo, com base nas normas da Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos (EPA). A EPA determina as quantidades máximas de metais pesados que podem estar presentes no biossólido e, em função desses teores, podem ser calculadas doses e freqüência de aplicação deste material. Definiram-se então os limites nos quais os biossólidos podem ser dispostos ou utilizados beneficamente. De acordo com a P 4.230 (CETESB, 1999) os limites aceitáveis (concentração máxima permitida no biossólido - base seca, em mg $kg^{-1}$) de metais para a aplicação em solo agrícola são: As: 75; Cd: 85; Cu: 4300; Pb: 840; Hg: 57; Mo: 75; Ni: 420; Se: 100; Zn: 7500.

Países como Estados Unidos e do oeste da Europa fixaram limites na adição de metais via biossólido aplicados na agricultura, tais como concentração de metais no biossólido; quantidade total de metais que podem ser adicionados; máxima concentração de metais no solo, aos quais são permitidos a prática agrícola depois de aplicações de biossólido (McGrath et al., 1994).

Em algumas regiões americanas onde os solos são ácidos, os limites de metais estabelecidos pela EPA têm sido questionados, em razão da possibilidade de os metais estarem mais fitodisponíveis e sujeitos a lixiviação (Chang et al., 1987).

Os limites fixados pelos EUA e pela Europa tem sido questionados pela CETESB, pela diferença dos nossos solos em relação aos argilominerais, acidez, mineralogia essencialmente oxídica e condições edafoclimáticas. Neste contexto, um estudo mais

detalhado nas nossas condições se faz preciso para a obtenção de uma norma própria brasileira.

# 3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido no laboratório de Química do Solo do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", ESALQ/USP em Piracicaba/SP e Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera – NUPEGEL/USP.

## 3.1 Caracterização do solo utilizado

O solo utilizado foi um Latossolo Vermelho acriférrico, cujas amostras foram coletadas no município de Guaíra-SP, no horizonte superficial de 0 a 20 cm e no horizonte subsuperficial de 80 a 120 cm, para posterior avaliação do efeito no comportamento dos metais. A profundidade de 0 a 20 cm foi escolhida com o objetivo de representar as condições nas quais o biossólido é adicionado ao solo através de práticas agrícolas e a profundidade de 80 a 120 cm, pois representa a melhor expressão do horizonte B e por possuir carga líquida positiva. O solo apresentava um alto teor de ferro e existia uma diferença de cargas entre superfície e profundidade. As amostras de solo coletadas foram secas ao ar, passadas em peneira de malha de 2 mm, colocadas em sacos plásticos e armazenadas em laboratório.

### 3.1.1 Análises químicas, físicas e mineralógicas dos solos

Os solos foram caracterizados conforme métodos citados por Camargo et al. (1986).

➢ **Análises químicas**

. Carbono orgânico (g $kg^{-1}$): oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

. pH em $CaCl_2$: relação solo-solução 1:2,5.

. Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN): titulação com $H^+$ e $OH^-$ a três diferentes concentrações de KCl (0,001; 0,01 e 0,1 mol $L^{-1}$ ), sendo o PESN o valor de pH no ponto de intersecção das curvas de titulação.

. Cátions trocáveis (Ca, Mg e K): extração dos elementos trocáveis com resina trocadora de íons e posterior leitura no espectofotômetro de absorção atômica (cálcio e magnésio) e fotômetro de chama (potássio).

. Ferro livre: em meio tamponado com bicarbonato de sódio, pH 7.3, alumínio foi reduzido pelo ditionito de sódio e complexado pelo citrato de sódio, permanecendo em solução.

. Teores de óxidos (Al, Fe, Si e Ti): obtidos pelo ataque com ácido sulfúrico.

. $CTC_{calculada}$ com acetato de amônio 1mol $L^{-1}$ a pH 7,0.

. $CTC_{determinada}$: método onde adicionam-se solução de $BaCl_2$ e Mg $SO_4$ na amostra de solo. A partir de volumes e concentrações definidas determinam-se CTC (através da leitura de $Mg^{2+}$) e CTA (através da leitura de Cl).

. Saturação por bases: através de cálculo matemático:

$$V\% = (Ca + Mg + K/CTC_{pH7,0}) \times 100$$

.Os índices do intemperismo Ki e Kr determinados pelas relações moleculares $SiO_2/Al_2O_3$ e $SiO_2/ Al_2O_3 + Fe_2O_3$, respectivamente.

➢ **Análises físicas**

. Análise granulométrica: realizada pelo método do densímetro.

. Argila dispersa em água.

. Superfície Específica (SE): método de Heilman et al. (1965), baseado na retenção do éter monoetílico do etilenoglicol (EMEG), com as modificações propostas por Cihacek & Bremner (1979) e Ratner Zomar et al. (1983).

- **Análise mineralógica qualitativa**

Foi utilizado difração de raios X na fração argila previamente tratada para eliminação de matéria orgânica e dos óxidos de ferro, onde foram realizadas determinações qualitativas nas amostras saturadas com $Mg^{2+}$, glicoladas e nas saturadas com $K^{+}$, submetidas a t° ambiente, 110, 350 e 550°C, para redução do espaçamento basal. A fração silte foi deferrificada, eliminada a matéria orgânica e finamente moída, onde foi espalhada sobre uma lâminula de vidro e depois analisada no Difratômetro de Raios X Marca Philips, Modelo PW3710/X'PERT, ânodo de cobre (radiação Cu-Kα), com tensão de operação de 40 kV e corrente de 40 mA. As varreduras para as amostras da fração argila foram obtidas de 3° a 65° 2θ, com passo de 0,02° 2θ, com tempo de leitura de 1s por passo. Para amostra total as varreduras foram obtidas de 3° a 90° 2θ, com passo de 0,02° 2θ, com tempo de leitura de 1s por passo.

- **Análise mineralógica qualitativa e quantitativa**

Como determinação de análise mineralógica qualitativa e semi-quantitativa foi utilizada a técnica do ATD (Análise Termo Diferencial) /ATG (Análise Termo Gravitacional). O equipamento utilizado foi um DTG-60H da Shimadzu, no qual as medidas foram realizadas com uma razão de aquecimento de 10°C $min^{-1}$, com fluxo de nitrogênio de 50 mL $min^{-1}$. O ATD corresponde a medida da mudança de energia de acordo com a mudança de fase de minerais, a medida que o aquecimento progride, mede a diferença de temperatura da amostra com um material inerte $Al_2O_3$. O diferencial de temperatura entre os dois componentes ($Al_2O_3$ e amostra) é registrado em um gráfico de acordo com o tempo e o aumento da temperatura. Já o ATG, normalmente, envolve o registro automático do peso a medida que a temperatura aumenta gradativamente.

### 3.1.2 Pré-tratamento da amostra de solo

#### 3.1.2.1 Eliminação de matéria orgânica

Dez gramas de solo foram pesados em um béquer de 600 mL. Adicionaram-se 20 mL de água oxigenada 30% que reagiu por 20 minutos ou até o término da reação. Como ocorreu efervescência muito forte utilizaram-se jatos de álcool etílico.

Após 20 minutos, ou após término da reação, a amostra foi levada para placa aquecedora a 70°C, misturada e digerida até que o volume permanecesse 1:1. Terminando a reação a amostra foi retirada da placa aquecedora e esfriada. Transferiu-se o conteúdo do béquer para tubos de centrífuga de 100 mL juntamente com NaOAc, onde a amostra foi lavada e centrifugada 2 vezes removendo, assim, os cátions liberados. Em seguida, os tubos foram lavados uma vez com etanol e uma vez com acetona, centrifugando e sifonando o sobrenadante.

#### 3.1.2.2 Deferrificação da amostra

Foi obtida após o processo de remoção da matéria orgânica, com a retirada do ferro da amostra. A amostra foi colocada no tubo de centrífuga onde adicionou-se 40 mL de citrato de sódio + 5 mL de solução de bicarbonato de sódio. Em seguida, as amostras foram submetidas a um banho-maria a 75°C. Adicionou-se 1 g de ditionito de sódio, agitou-se por 1 minuto e depois por 15 minutos espaçadamente. A adição do ditionito e as respectivas agitações foram repetidas por três vezes. A amostra foi, então, retirada do banho-maria e adicionada 10 mL da solução de NaCl + 10 mL de Acetona, agitou- se e centrifugou-se por 5 minutos a 2400rpm. O sobrenadante foi retirado e observado a coloração do solo: caso a amostra permanecesse com a cor bruna avermelhada era preciso repetir o processo desde a adição de 40 mL de citrato de sódio. Caso contrário, se a amostra estivesse com a coloração cinza ou esbranquiçada era efetivada a lavagem final com NaCl, juntando 100 mL aos decantados.

## 3.2 Caracterização do biossólido utilizado

O biossólido utilizado foi coletado na Estação de Tratamento de Esgoto localizada em Barueri/SP, da Companhia de Saneamento Básico de São Paulo - SABESP, em maio de 2001. Nesta Estação, o biossólido é resultante do tratamento dos esgotos pelo processo de lodos ativados convencionais com aeração por ar difuso e digestão anaeróbia dos lodos primários e secundários. O lodo de Barueri é classificado como "tipo B" segundo critério da EPA (1993), o que significa que a concentração de coliformes fecais no resíduo é inferior a 2.000.000 NMP $g^{-1}$ de sólidos totais, fixados pelo Centro Tecnológico de Saneamento Básico (CETESB, 1999). Antigamente, para se adquirir uma concentração de coliformes fecais inferior a este valor, utilizava-se cal. Atualmente esta etapa foi substituída pela adição de polieletrólitos, que tem como função maximizar o processo de prensagem. Neste caso, o pH do biossólido obtido normalmente encontra-se por volta de 6,0. Decidiu-se no presente estudo utilizar o biossólido atual, com polieletrólitos, uma vez que esta fase de tratamento já está sendo utilizada em Barueri e em outras ETEs como a de Franca, que já comercializa seu biossólido como adubo orgânico. A caracterização do biossólido pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1. Características físicas e químicas do biossólido proveniente de Barueri-SP.

| Parâmetro | Unidade | Biossólido Barueri |
|---|---|---|
| C org | g $Kg^{-1}$ | 373,5 |
| P | | 25,4 |
| K | | 1,0 |
| Na | | 0,25 |
| N-Kjedahl | | 40,7 |
| S | | 13,6 |
| Ca | | 25,3 |
| Mg | | 4,3 |
| Al | | 18,2 |
| Fe | | 32,0 |
| N-amoniacal | mg $Kg^{-1}$ | 1912,15 |
| N-nítrico | | 32,2 |
| As | | < 0,01 |
| B | | 9,5 |
| Cd | | 10,9 |
| Cu | | 879,5 |
| Cr | | 791,8 |
| Hg | | < 0,01 |
| Mn | | 266,2 |
| Mo | | < 0,01 |
| Ni | | 395,1 |
| Pb | | 206,1 |
| Se | | < 0,01 |
| Zn | | 2827,3 |
| pH | | 8,7 |
| Umidade | % | 72,3 |
| Sólidos Voláteis | | 60,0 |

### 3.3 Protocolo Experimental

No laboratório, as amostras de terra foram colocadas em contato com o biossólido, com auxílio de um equipamento designado Câmara Dupla de Difusão (Figuras 1, 2 e 3).

Dois gramas de terra fina seca em estufa foram colocados em uma das unidades da câmara enquanto na outra foi adicionado o biossólido. Ambas as unidades encontram-se separadas por uma membrana com poros de diâmetro 0,4 μm, seletiva a passagem de íons. A quantidade de biossólido escolhida foi baseada na dose máxima (relação solo:biossólido 1:1) permitida pela legislação americana, considerando-se o metal que estivesse presente em concentração mais elevada no resíduo. As câmaras foram preenchidas com soluções eletrolíticas 0,005 mol $L^{-1}$ $Ca(NO_3)_2$ + 0,003 mol $L^{-1}$ $CaSO_4$, através das quais os metais, na sua forma iônica, puderam difundir-se de um dos lados da câmara para o outro. Os conteúdos das câmaras foram agitados, com auxílio de agitadores mecânicos até que fosse atingido o equilíbrio determinado pela condutividade elétrica das soluções em ambas as unidades da câmara. Estudos preliminares, com o solo estudado, demonstraram que esse tempo de equilíbrio varia de três a cinco dias. Após o equilíbrio, amostras da solução eletrolítica do solo e do biossólido foram coletadas. As soluções eletrolíticas foram filtradas em filtros Milipore de poros com diâmetro 0,45 μm e 0,22 μm para análises dos elementos e filtradas em filtro de microfibra de vidro Whatman com diâmetro de 25mm para análise de Carbono Orgânico Dissolvido (COD).

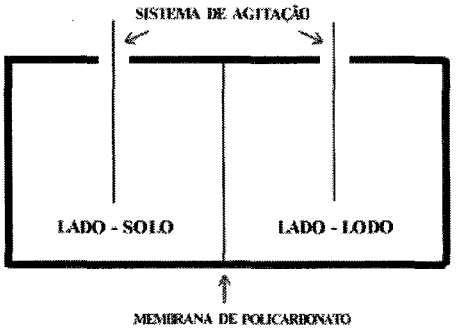


Figura 1 - Representação esquemática unitária da membrana dupla de difusão.

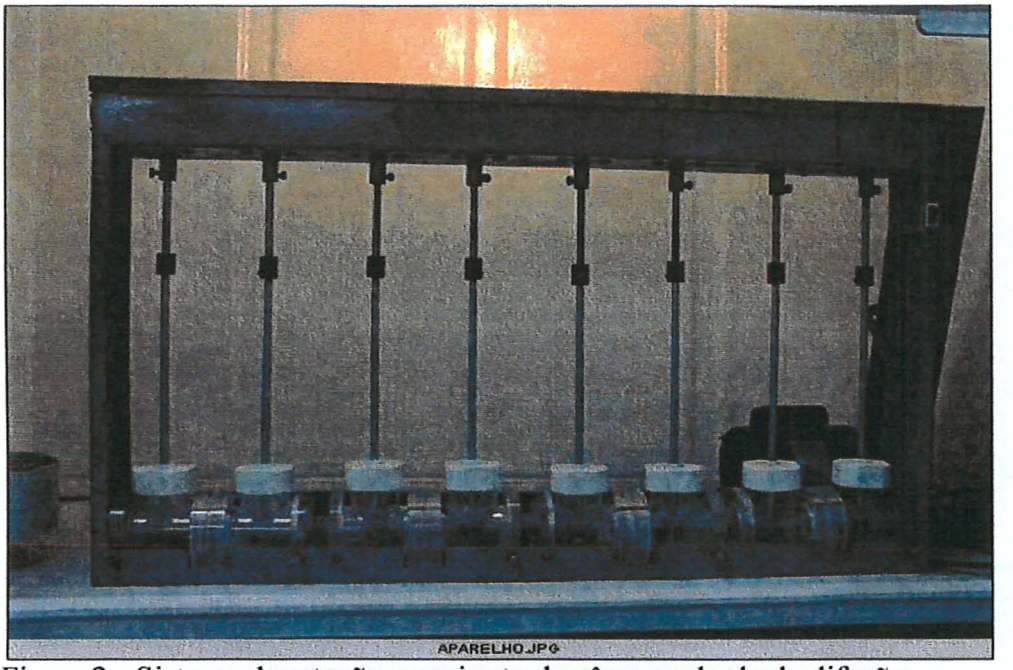


Figura 2 - Sistema de rotação e conjunto de câmaras dupla de difusão.

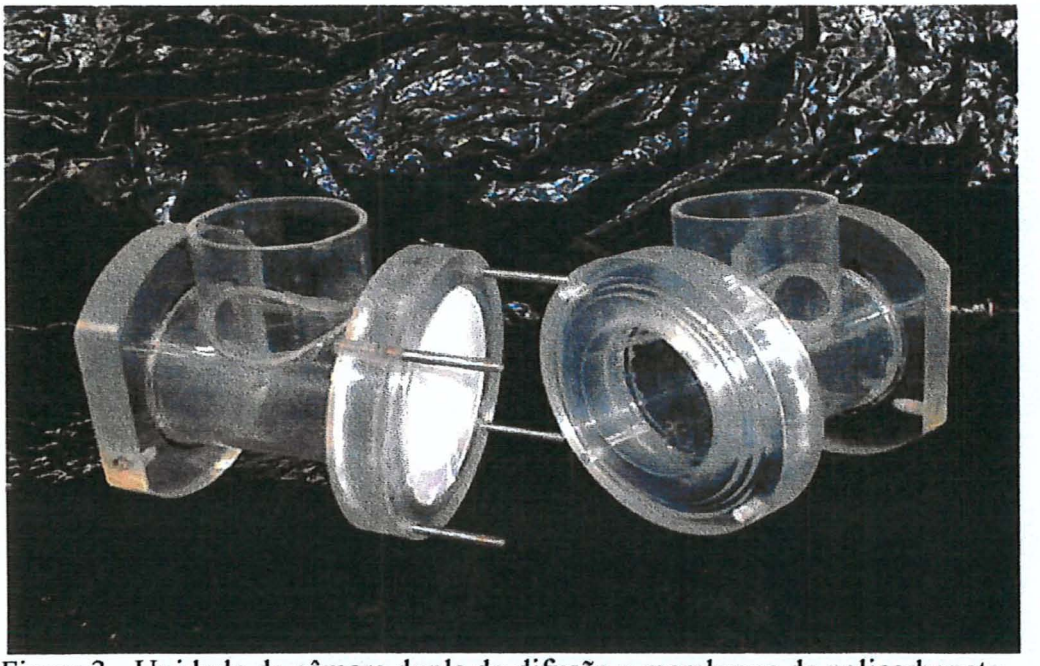

Figura 3 - Unidade da câmara dupla de difusão e membrana de policarbonato.

### 3.3.1 Análise das soluções contidas nas câmaras

Nas soluções contidas nas câmaras foram analisados cátions e ânions. Os cátions ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$) incluindo os metais ($Cd^{2+}$, Cr, $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Zn^{2+}$) , P e S foram analisados por espectrofotômetro com plasma Jobim Yvon acoplado (ICP-AES, "inductively coupled plasma"). Nesta determinação, os átomos são elevados do estado fundamental a um estado excitado de mais alta energia. O ICP é a fonte de excitação mais efetiva para fins analíticos e é multielementar.

O $Na^+$ e o $K^+$ foram analisados por espectrofotometria de emissão em chama (FES). O FES utiliza uma chama na etapa de atomização (conversão das moléculas em átomos), o qual os átomos se excitam do estado fundamental para estado de maior energia e liberam um sinal. Já $NO_3^-$, $Cl^-$ e $NH_4^+$ foram analisados através do espectrofotômetro FEMTO-432 acoplado ao sistema FIA (Flow Injection Analysis).Em pontos definidos do sistema FIA, soluções reagentes são introduzidas e se misturam, possibilitando reações químicas com a amostra à medida em que esta vai sendo transportada até o detector. Possui uma maior precisão dos resultados e freqüência analítica, menor contaminação e geração de resíduos.

### 3.3.2 Especiação iônica dos extratos contidos na Câmara

A especiação iônica da solução do solo foi realizada com os cátions incluindo os metais presentes ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $Na^+$, $Cd^{2+}$, $Cr^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Zn^{2+}$), ânions ($SO_4^{2}$, $Cl^-$, $NO_3^-$ e $PO_4^{3}$) e carbono orgânico dissolvido (COD).

As concentrações dos metais e ânions em solução foram utilizadas para o cálculo das espécies livres e complexadas e atividade dos metais pesados, com auxílio do programa Visual MINTEQ A2 versão 4.0 (USEPA, 1999).

Esquema do experimento para especiação iônica, com quatro repetições cada:

| Tratamentos | Componentes |
|---|---|
| 1 | Solo |
| 2 | Solo + biossólido |
| 3 | Solo isento de matéria orgânica + biossólido |
| 4 | Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + biossólido |
| 5 | Biossólido |

### 3.4 Análises estatísticas

O tratamento estatístico consistiu, primeiramente, em submeter os dados obtidos das diferentes variáveis estudadas à analise de variância, conforme esquema apresentado no Quadro1.

Quadro 1 - Esquema de análise de variância utilizado para os atributos avaliados.

| C. Variação | GL | SQ | QM | F |
|---|---|---|---|---|
| **Tratamentos** | 4 | SQtrat | QM trat | F trat. |
| **Resíduos** | 15 | SQRes | QM Res | |
| **Total** | 19 | SQ total | QM | |

Os efeitos da matéria orgânica do solo e do teor de óxido de ferro do solo sobre a especiação química de metais pesados na fase líquida, resultante da mistura de solos com biossólidos, foram analisados na forma de delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições para cada tratamento (total de 5 tratamentos). Os dados foram analisados através do programa estatístico SAS (Statistical Analysis System).

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 Características químicas, físicas e mineralógicas do solo estudado

A fertilidade natural do solo é bastante baixa (Tabela 2). Isto pode ser verificado no teor baixo de bases, alta saturação por alumínio e baixa CTC nas duas profundidades do solo estudado. O Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN) para subsuperfície foi maior se comparado ao pH do solo, evidenciando a presença de cargas positivas em profundidade, característica marcante de solos altamente intemperizados como os ácricos.

Em relação as propriedades físicas, utilizando o triângulo de classes texturais, estabeleceu-se a textura do solo, nas duas profundidades, como muito argilosa. Os valores de superfície específica foram baixos, o que está de acordo com a composição mineralógica apresentada pelo solo.

Tabela 2. Principais características químicas e físicas do Latossolo Vermelho acriférrico.

| Prof | pH | MO | P | K | Ca | Mg | Al | H+Al | SB | Tcalc. | Tdet | V | m |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (m) | ($CaCl_2$) | g $kg^{-1}$ | mg $kg^{-1}$ | mmol$_c$ $kg^{-1}$ | | | | | | | | % | |
| 0-0,2 | 5,6 | 17,94 | 36 | 4,4 | 13 | 4 | 13 | 93 | 21,4 | 114,4 | 115,8 | 19 | 38 |
| 0,8-1,2 | 5,4 | 7,73 | 8 | 0,5 | 6 | 1 | 1 | 55 | 7,5 | 62,5 | 63,3 | 12 | 12 |

| Prof | PESN | SE | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | MnO | Ki | Kr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (m) | | $m^2$ $g^{-1}$ | g $kg^{-1}$ | | | | | | |
| 0-0,2 | 3,3 | 40,2 | 109 | 249,4 | 326 | 47,5 | 2,2 | 0,74 | 0,40 |
| 0,8-1,2 | 6,3 | 42,0 | 131 | 264,6 | 340 | 51,2 | 2,0 | 0,84 | 0,46 |

| Prof | Areia | | | | | | Silte | Argila | | C. Text |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (m) | MG | G | M | F | MF | TOT | | TOT | Água | |
| | g $kg^{-1}$ | | | | | | | | | |
| 0-0,2 | 0 | 0 | 10 | 50 | 80 | 140 | 170 | 690 | 20 | m. arg. |
| 0,8-1,2 | 0 | 0 | 20 | 70 | 80 | 170 | 220 | 610 | 20 | m. arg. |

MG: muito grossa; G: grossa; M: média; F: fina; MF: muito fina; TOT: total; C. Text: classe Textural

A análise mineralógica da fração argila obtida por difração de raios-X (Figuras 4 e 5) evidencia a presença de caulinita, gibbsita. Análises semi-quantitativas obtidas por ATD/ATG permitiram determinar as quantidades aproximadas de caulinita e gibbsita existentes na fração argila. Para o horizonte de superfície a caulinita responde por 37% do total da fração argila e a gibbsita por 28% (Figura 6). Já no horizonte de sub-superfície a caulinita perfaz 32%, enquanto que a gibbsita corresponde a 27% (Figura 7). Nos dois horizontes estudados, em amostras totais, os óxidos de ferro são os minerais mais bem representados, seguidos de caulinita e gibbsita.

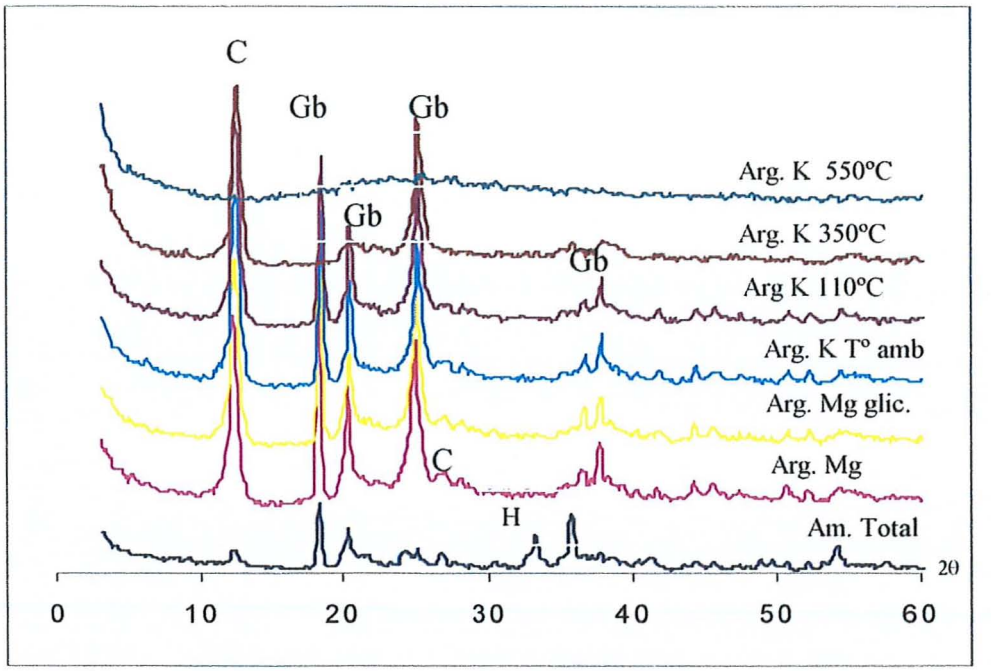


Figura 4 – Difratograma de raio-X da amostra total e da fração argila deferrificada do horizonte superficial do Latossolo Vermelho acriférrico (C= caulinita; Gb=gibbsita e H=hematita).

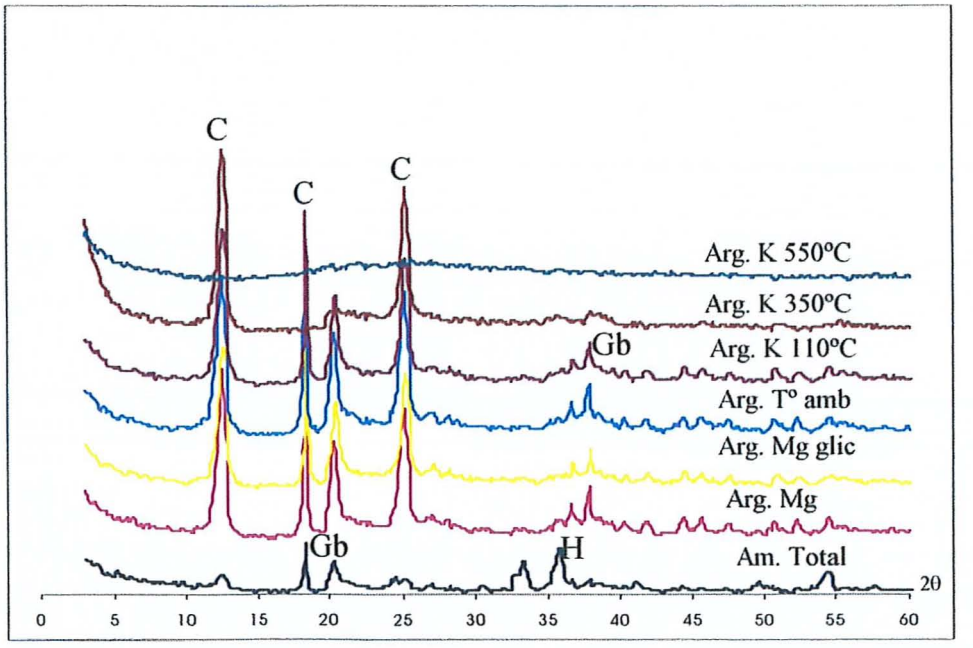


Figura 5 – Difratograma de raio-X da amostra total e da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do Latossolo Vermelho acriférrico (C= caulinita; Gb=gibbsita e H=hematita).

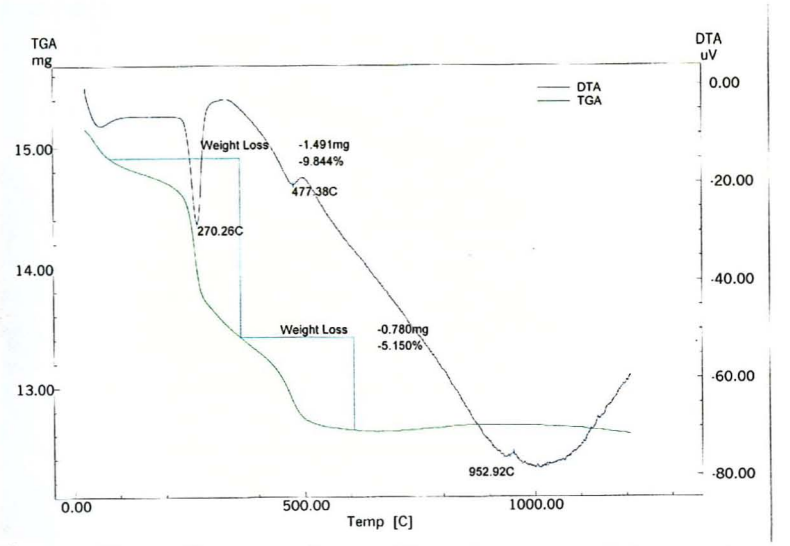


Figura 6 – Curvas de análise térmica diferencial e gravitacional em amostra total de superfície de um Latossolo Vermelho acriférrico.

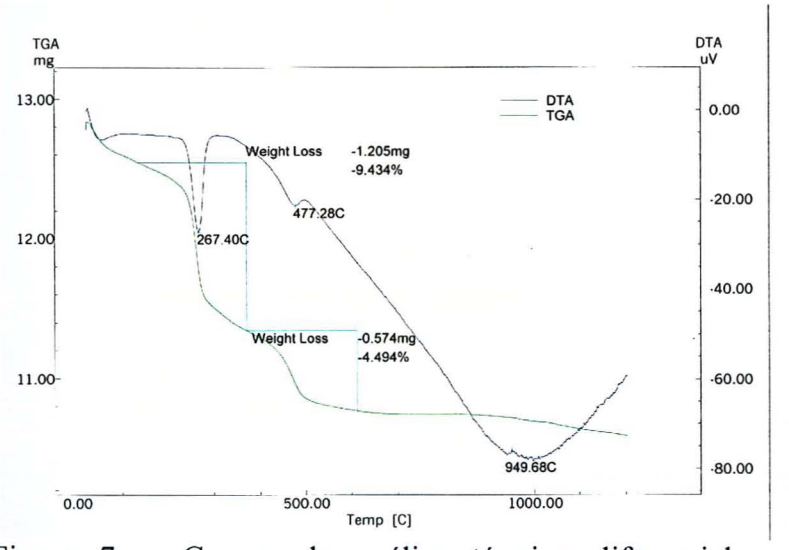


Figura 7 – Curvas de análise térmica diferencial e gravitacional em amostra total de subsuperfície de um Latossolo Vermelho acriférrico.

## 4.2 Teor de metais pesados e mineralogia do biossólido

A Tabela 3 mostra uma comparação entre o teor de metais pesados no biossólido de Barueri utilizado no experimento e os limites estipulados pela Portaria da CETESB (1999). Nota-se que o teor de metais pesados no biossólido encontra-se bem abaixo do permitido pela Portaria, com exceção feita pelo Ni, cujo teor se aproxima ao fixado pela CETESB (1999).

Tabela 3. Comparação entre os limites para metais pesados no uso agrícola de biossólido fixados pela Portaria da CETESB/1999 e a coleta em maio de 2001 do biossólido de Barueri utilizado no experimento.

| **Metal Pesado** | **Conc. Máx. permitida no biossólido (base-seca)/CETESB-1999** | **Biossólido Barueri** |
|---|---|---|
| | mg $Kg^{-1}$ | |
| As | 75,0 | < 0,01 |
| Cd | 85,0 | 10,9 |
| Cu | 4300,0 | 879,5 |
| Cr | - | 791,8 |
| Hg | 57,0 | < 0,01 |
| Mo | 75,0 | < 0,01 |
| Ni | 420,0 | 395,1 |
| Pb | 840,0 | 206,1 |
| Se | 100,0 | < 0,01 |
| Zn | 7500,0 | 2827,3 |

A análise mineralógica do biossólido obtida por difração de raios-X (Figura 6) evidencia a presença de quartzo e caulinita como minerais predominantes.

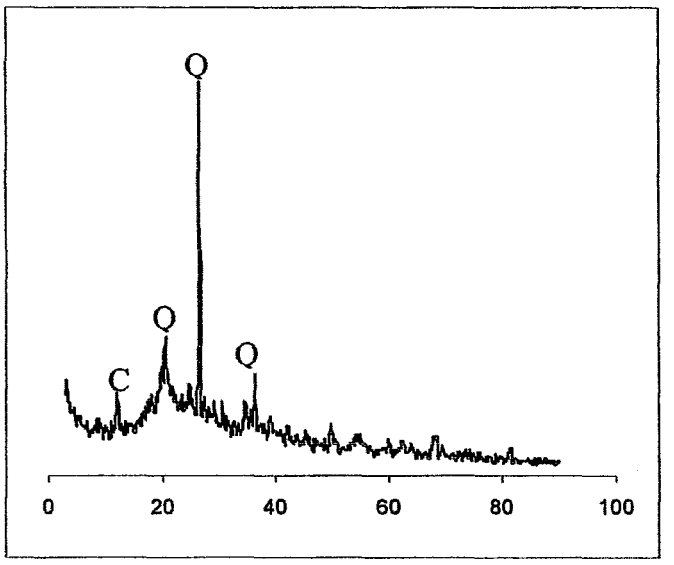


Figura 6 - Difratograma de raio-x da amostra de biossólido (C= caulinita; Q=quartzo).

**4.3 Influência da matéria orgânica e dos óxidos de ferro no teor total de metais pesados em solução.**

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos em solução (Tabela 4), após equilíbrio na Câmara Dupla de Difusão, sob diversos tratamentos. As análise de variância foi realizada segundo esquema fatorial 5 x 4 (tratamentos x repetições) para cada metal e profundidade. Os tratamentos foram enumerados de 1 a 5, sendo que, as comparações foram realizadas somente para os tratamentos que receberam adição de biossólido, isto é tratamentos 2 a 5.

Tabela 4. Teor total e coeficiente de variação (CV) de metais em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio de solo-subsuperfície e biossólido na Câmara Dupla de Difusão.

| Trat | pH | Cd | Cu | Cr | Mn | Ni | Pb | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ---------- | ---------- | ---------- | mg $L^{-1}$ | ---------- | ---------- | ---------- |
| ---------- | ---------- | ---------- | ---------- | ---------- | Superfície | ---------- | ---------- | ---------- |
| 1 | 6,3 | 0,006 (a) | 0,011 (c) | 0,005 (a) | 0,44 (bc) | 0,06 (c) | 0,02 (a) | 0,16 (a) |
| 2 | 6,7 | 0,006 (a) | 0,114 (ab) | 0,008 (a) | 0,53 (ab) | 0,33 (a) | 0,01 (a) | 0,28 (a) |
| 3 | 6,7 | 0,040 (a) | 0,106 (b) | 0,019 (a) | 0,68 (a) | 0,27 (ab) | 0,04 (a) | 0,24 (a) |
| 4 | 7,0 | 0,009 (a) | 0,39 (a) | 0,022 (a) | 0,35 (bc) | 0,24 (b) | 0,07 (a) | 0,13 (a) |
| 5 | 7,2 | 0,012 (a) | 0,127 (a) | 0,012 (a) | 0,31 (c) | 0,33 (a) | 0,07 (a) | 0,20 (a) |
| CV (%) | | 81,22 | 9,24 | 95,80 | 17,39 | 14,65 | 80,63 | 36,15 |
| ---------- | ---------- | ---------- | ---------- | ---------- | Subsuperfície | ---------- | ---------- | ---------- |
| 1 | 6,6 | 0,008 (b) | 0,001 (b) | 0,024 (ab) | 0,44 (bc) | 0,01 (c) | 0,16 (a) | 0,00 (b) |
| 2 | 6,8 | 0,011 (ab) | 0,099 (ab) | 0,020 (ab) | 0,75 (a) | 0,19 (b) | 0,06 (a) | 0,09 (ab) |
| 3 | 6,9 | 0,014 (ab) | 0,131 (a) | 0,018 (ab) | 0,65 (ab) | 0,26 (ab) | 0,12 (a) | 0,15 (a) |
| 4 | 6,9 | 0,027 (a) | 0,465 (a) | 0,049 (a) | 0,44 (bc) | 0,28 (ab) | 0,09 (a) | 0,11 (ab) |
| 5 | 7,2 | 0,012 (b) | 0,127 (a) | 0,012 (b) | 0,31 (c) | 0,33 (a) | 0,07 (a) | 0,20 (a) |
| CV(%) | | 58,26 | 40,41 | 67,33 | 23,41 | 25,93 | 82,70 | 58,12 |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.; letras entre parênteses comparam os tratamentos para cada elemento, em cada profundidade pelo Teste Tukey a 5 %.

### 4.3.1 Cádmio.

No horizonte superficial e subsuperficial do Latossolo Vermelho acriférrico (Tabela 4), nota-se que não houve diferença significativa a 5% entre os tratamentos estudados. Segundo Christensen (1984) e Erikson (1989), pHs de solo elevados contribuíram para uma diminuição de Cd adsorvido. O teor de matéria orgânica

(Tratamento 3) não interferiu na dinâmica do Cd em solução do solo quando comparados ao Tratamento 2 (solo bruto / Biossólido), no pH estudado. Os coeficientes de variação, para os dois horizontes, foram elevados devido ao baixo teor de Cd adicionado via-biossólido, acarretando uma baixíssima concentração em solução, na faixa de pH estudada (6,3 a 7,2). Segundo Candelaria & Chang (1997), sugeriram que a maioria do Cd introduzido ao solo na forma de lodo permanece no próprio lodo (73 a 98%) e somente uma pequena parte é disponibilizada em solução. Entretanto, é necessário ressaltar que a aplicação de biossólido deve ser monitorada, pois o Cd tem grande mobilidade no ambiente, e é o metal mais biodisponível, em comparação aos metais também fornecidos via-biossólido (Tyler et al., 1989).

### 4.3.2 Cobre

Não houve diferença significativa do ponto de vista estatístico (5% de probabilidade) no que se refere a disponibilização de Cu em solução. Tanto em amostra de solo superficial como em subsuperficial (Tabela 4), observa-se que a isenção de matéria orgânica e óxidos de Fe não influenciaram no Cu disponibilizado. Os resultados de matéria orgânica (Tratamento 3) não estão de acordo com Sparks (1995), Paganini (1997) e Polo et al (1999), onde afirmaram que o Cu possui uma alta afinidade pela matéria orgânica na formação de complexos estáveis e que com a remoção destes compostos orgânicos, provavelmente a disponibilização do Cu em solução teria sido maior. Neste caso, isto pode ser explicado pela qualidade da matéria orgânica do solo ou mesmo pelo baixo teor de matéria orgânica deste solo (McBride, 1999), por se tratar de um solo ácrico. Assim como para a matéria orgânica, nos dois horizontes estudados, a remoção dos óxidos de Fe, não disponibilizou altos teores de Cu para a solução. Estes dados não são semelhantes dos encontrados por McLaren, et al. (1981) em estudos sobre adsorção de Cu em solo, onde os óxidos de Fe são os maiores controladores na adsorção do Cu. O coeficiente de variação para a amostra superficial foi baixo, devido as leituras de Cu em solução, apesar de serem baixas, eram próximas umas das outras. Já para

profundidade o coeficiente aumentou ocasionado pelo baixo teor encontrado em solução devido a baixa concentração de Cu no biossólido e a faixa de pH (6,3 a 7,2) utilizada.

### 4.3.3 Crômio

Os teores de Cr presentes nos cinco tratamentos envolvendo amostra de solo superficial e subsuperficial são apresentados na Tabela 4. O exame desta tabela e figura mostra que não houve, estatisticamente, diferença significativa a 5% de probabilidade entre os tratamentos, em especial ao tratamento 3 (isenção de matéria orgânica do solo) e 4 (solo isento de matéria orgânica e óxidos de Fe) no pH estudado. Concluindo que para o Cr, provavelmente, estes atributos não são parâmetros a serem considerados na sua disponibilização na solução do solo. Na faixa de pH estudada, o coeficiente de variação encontrado foi relativamente elevado para as duas profundidades do solo. Isto é devido ao baixíssimo teor de Cr encontrado nas amostras, sendo algumas com concentração abaixo do limite de detecção do plasma utilizado.

### 4.3.4 Manganês

Quando comparamos o tratamento 4 (isento de matéria orgânica e óxidos de Fe em amostra superficial/biossólido) com o tratamento 2 (solo bruto/biossólido) na Tabela 4, nota-se que a ausência de óxidos de ferro é um importante atributo a ser considerado na solubilização de Mn (diferença significativa do ponto de vista estatístico a 5% de probabilidade). Isto pode ser explicado pelos complexos estáveis formados entre óxidos de Mn. Já a matéria orgânica não teve participação nesta dissolução, como pode ser observado no Tratamento 3 (não houve diferença estatística a 5% de probabilidade).

A solubilidade do Mn no solo é altamente dependente do pH do solo (Simonete & Kiehl, 2002). Em solos bem drenados a solubilidade do Mn diminui com o aumento do pH do solo (Tisdale et al., 1985).

Dos resultados obtidos em subsuperfície (Tabela 4), sobretudo em função do comportamento do teor de Mn total frente aos diferentes tratamentos, pode-se afirmar que os óxidos de Fe (Tratamento 4) mantém influência na dissolução do Mn (diferença significativa do ponto de vista estatístico a 5% de probabilidade). Já a matéria orgânica não possui efeito na disponibilização de Mn em solução por, provavelmente, não formar complexos estáveis com este metal.

### 4.3.5 Níquel

Em função dos resultados obtidos para Ni total em solução (Tabela 4) pode-se afirmar que os óxidos de Fe presentes na superfície do solo são importantes complexantes de Ni no valor de pH estudado (6,3-7,2). No tratamento 3 (isenção de matéria orgânica) não se observa diferença significativa em relação ao Tratamento 2 (solo bruto). Este resultado não está de acordo com Turner et al. (1998), que encontrou forte associação do Ni com a matéria orgânica do solo.

Utilizando amostra subsuperficial do Latossolo Vermelho acriférrico (Tabela 4), nota-se que não houve diferença significativa a 5% entre os Tratamentos 3 e 4 em relação ao Tratamento 2. Portanto o teor de matéria orgânica (Tratamento 3) e óxidos de Fe (Tratamento 4) não interferem na dinâmica do Ni em solução do solo subsuperficial quando comparados ao Tratamento 2 (solo bruto / Biossólido).

### 4.3.6 Chumbo

Dos resultados obtidos para Pb (Tabela 4), verifica-se que, estatisticamente, não houve diferença significativa a 5% de probabilidade entre os tratamentos e horizontes, na faixa de pH estudada (6,3 a 7,2) para os Tratamentos 3 e 4. De acordo com Sauve et al. (1998) e Weng et al. (2001), a solubilidade do Pb diminui com pH próximo a neutralidade. Em relação aos óxidos de Fe, a correlação foi negativa na retenção de Pb.

Estes resultados não estão de acordo aos encontrados por McKenzie (1980) e Christensen (1987) que obtiveram forte associação dos óxidos de ferro com o Pb. A isenção da matéria orgânica não alterou a disponibilidade do Pb na solução, o que está de acordo com Weng et al. (2001). Entretanto, Gregson & Alloway, (1984) citaram que este elemento possui uma forte associação com a matéria orgânica em pH elevado. Embora os resultados obtidos para o Pb nos diversos tratamentos apresentem elevado coeficiente de variação (80,63% para superfície e 82,70% para subsuperfície) em função do baixo teor a ser determinado, faixa de pH estudada, se verifica que as observações feitas foram concordantes com trabalhos que utilizaram valores de pH mais elevados. Portanto, nestas condições, possivelmente, a matéria orgânica e os óxidos de Fe não são bons controladores de Pb na solução do solo.

### 4.3.7 Zinco

O comportamento do Zn em solução nos cinco tratamentos (Tabela 4), envolvendo amostra superficial e subsuperficial de um solo ácrico se assemelha ao observado para o Cd, Cr e Pb no que se refere a não solubilização destes metais em solução, frente aos Tratamentos 3 e 4. Estes resultados não estão de acordo aos encontrados por Lebourg et al (1998) que, estudando especiação de Zn, encontraram boas correlações com a matéria orgânica. O Zn, juntamente com o Cd, é pouco complexado pela matéria orgânica na solução do solo, por causa da menor tendência de formar complexos solúveis com grupos funcionais da matéria orgânica (Tyler & Mc Bride, 1982). O que se conclui que a matéria orgânica e os óxidos de Fe não são bons complexantes destes metais em superfície, no valor de pH estudado. O zinco apresentou concentração abaixo do limite de determinação do método analítico empregado. No entanto, isto não significa que ele estivesse ausente e sim que sua concentração na solução foi muito baixa. O coeficiente de variação calculado para o Zn, nas duas profundidades foi relativamente alto, por causa do baixo teor de Zn em solução (baixo valor de pH).

## 4.4 Especiação iônica e atividade dos metais nas soluções contidas nas câmaras.

A especiação da solução do solo e a atividade são apresentadas para cada metal e tratamento em estudo e representadas nas Tabelas de 5 a 18. Os pHs nas soluções do solo variaram entre 6,3 e 7,2. Os tratamentos foram enumerados de 1 a 5, sendo que, as comparações foram realizadas somente para os tratamentos que receberam adição de biossólido, isto é tratamentos 2 a 5.

### 4.4.1 Cádmio.

O teor de Cd total, nas duas profundidades, variou de 0,006 a 0,040 mg $L^{-1}$(Tabela 5), evidenciando a baixa liberação de Cd oriundo do biossólido para a solução do solo. Para o Cd, o baixo teor em solução é devido ao pH (Christensen, 1984 e Lee et al, 1996), que varia em torno de 6,5, e a matéria orgânica que são bons controladores da concentração de Cd na solução do solo (Weng et al, 2001). Segundo Tyler & Mc Bride (1982), o Cd é pouco complexado pela matéria orgânica na solução do solo, devido a menor tendência em formar complexos solúveis com grupos funcionais da matéria orgânica. No valor de pH estudado (pH=6,5), existe baixa solubilidade de metais, incluindo o Cd. Outra hipótese postulada pela baixa concentração de Cd em solução seria que o Cd permanece fortemente adsorvido aos colóides do solo (Tran et al, 2002) e no biossólido (Candelaria & Chang, 1997), diminuindo, assim, sua quantidade em solução.

Tabela 5. Teor total e especiação iônica de cádmio (Cd) em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | Cd total mg $L^{-1}$ | $Cd^{2+}$ | Cd-orgânico | $Cd(SO_4)_n$ | $Cd(NO_3)_n$ | $CdCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | % | | |
| | | | **Horizonte Superficial** | | | |
| 1 | 0,006 | 83,7 | 0,06 | 14,68 | 0,53 | 0,36 |
| 2 | 0,006 | 78,76 | 0,96 | 17,95 | 0,48 | 0,80 |
| 3 | 0,04 | 77,75 | 0,95 | 17,77 | 0,50 | 1,99 |
| 4 | 0,009 | 68,90 | 0,73 | 19,12 | 0,39 | 9,15 |
| 5 | 0,012 | 77,56 | 0,89 | 18,95 | 0,56 | 0,78 |
| | | | **Horizonte Subsuperficial** | | | |
| 1 | 0,008 | 83,08 | 0,05 | 14,89 | 0,56 | 0,74 |
| 2 | 0,011 | 79,33 | 0,67 | 17,65 | 0,51 | 0,79 |
| 3 | 0,014 | 78,30 | 0,75 | 17,68 | 0,48 | 1,70 |
| 4 | 0,027 | 66,15 | 0,56 | 18,79 | 0,37 | 12,30 |
| 5 | 0,012 | 77,56 | 0,89 | 18,95 | 0,56 | 0,78 |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

De acordo com Behel et al (1983) e Candelaria & Chang, (1997) , a especiação iônica de Cd estimada pelo VMINTEQ foi dominada, nas duas profunfidades do solo, por $Cd^{2+}$ livre (76%), seguindo a ordem: $Cd^{2+} > Cd(SO_4)_n > CdCl_n >$ Cd-orgânico $\geq Cd(NO_3)_n$. Os resultados obtidos para carbono orgânico dissolvido na solução do solo estão de acordo com Tyler & McBride (1982), onde o Cd não teve um efeito significante na distribuição do Cd na solução. Isto ocorre devido ao Cd ser pouco complexado pela matéria orgânica na solução do solo, por causa da menor tendência de formar complexos solúveis com grupos funcionais da matéria orgânica. A preferência do Cd pelo $SO_4^{2-}$, possivelmente, se deve a solução eletrolítica (0,005 mol $L^{-1}$ $CaSO_4$ + 0,003 mol $L^{-1}$ $Ca(NO_3)^2$) utilizada em maior concentração no sistema da câmara dupla de difusão. A baixa afinidade do Cd pelo $NO_3^-$ foi também encontrada por Lebourg et al (1998). Mesmo ocorrendo uma maior percentagem de Cd na forma livre, não se pode inferir que a curto prazo este biossólido utilizado seja um agente poluidor, pois de acordo com a especiação realizada pelo VMINTEQ, a atividade do Cd em solução (Tabela 6) é muito baixa nas duas profundidades aplicadas ($10^{-8}$.a $10^{-7}$.mol $L^{-1}$).

Tabela 6. Atividade das principais espécies de Cd em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | $Cd^{2+}$ | Cd-orgânico | $Cd(SO_4)_n$ | $Cd(NO_3)_n$ | $CdCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | mol $L^{-1}$ | | |
| | | | **Horizonte Superficial** | | |
| **1** | $2,19 . 10^{-8}$ | $2,96 . 10^{-10}$ | $8,0 . 10^{-9}$ | $2,36 . 10^{-10}$ | $1,6 . 10^{-10}$ |
| **2** | $2,05 . 10^{-8}$ | $4,6 . 10^{-10}$ | $9,93 . 10^{-9}$ | $2,14 . 10^{-10}$ | $3,6 . 10^{-10}$ |
| **3** | $1,34 . 10^{-7}$ | $3,02 . 10^{-9}$ | $6,5 . 10^{-8}$ | $1,5 . 10^{-9}$ | $5,91 . 10^{-9}$ |
| **4** | $2,49 . 10^{-8}$ | $5,2 . 10^{-10}$ | $1,6. 10^{-8}$ | $2,6. 10^{-10}$ | $6,01. 10^{-9}$ |
| **5** | $3,98 . 10^{-8}$ | $8,53 . 10^{-10}$ | $2,1 . 10^{-8}$ | $5,0 . 10^{-10}$ | $6,96 . 10^{-10}$ |
| | | | **Horizonte Subsuperficial** | | |
| **1** | $2,9 . 10^{-8}$ | $2,97 . 10^{-10}$ | $1,09 . 10^{-8}$ | $3,33 . 10^{-10}$ | $4,43 . 10^{-10}$ |
| **2** | $3,7 . 10^{-8}$ | $5,83 . 10^{-10}$ | $1,78 . 10^{-8}$ | $4,14 . 10^{-10}$ | $6,46 . 10^{-10}$ |
| **3** | $4,63 . 10^{-8}$ | $8,34 . 10^{-10}$ | $6,5 . 10^{-8}$ | $5,02 . 10^{-10}$ | $1,76 . 10^{-9}$ |
| **4** | $7,82 . 10^{-8}$ | $1,31 . 10^{-9}$ | $5,3 . 10^{-8}$ | $8,14. 10^{-10}$ | $2,68. 10^{-8}$ |
| **5** | $2,49 . 10^{-8}$ | $5,2 . 10^{-10}$ | $1,55 . 10^{-8}$ | $2,6 . 10^{-10}$ | $6,01 . 10^{-9}$ |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

### 4.4.2 Cobre

O teor de Cu total na solução do solo (Tabela 7), nas duas profundidades, incluindo todos os tratamentos, variou de 0,09 a 0,465 mg $L^{-1}$. Este baixo teor nos mostra a influência do pH na solubilidade do metal em questão. Baseando-se no limite para metais pesados no uso agrícola de biossólido fixado pela Portaria da CETESB (1999) (Tabela 3), nota-se que o Cu está com um teor bem abaixo do exigido por esta .

Tabela 7. Teor total e especiação iônica de cobre (Cu) em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | Cu total mg $L^{-1}$ | $Cu^{2+}$ | Cu-orgânico | $Cu(SO_4)_n$ | $Cu(NO_3)_n$ | $Cu(OH)_n$ | $CuCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | | | | | |
| **Horizonte Superficial** | | | | | | | |
| 1 | 0,011 | 76,79 | 2,27 | 13,16 | 0,48 | 7,18 | - |
| 2 | 0,114 | 55,09 | 26,90 | 12,27 | 0,33 | 5,12 | - |
| 3 | 0,106 | 55,07 | 26,88 | 12,30 | 0,35 | 5,11 | 0,023 |
| 4 | 0,39 | 52,72 | 22,5 | 14,29 | 0,30 | 9,23 | 0,12 |
| 5 | 0,127 | 49,4 | 22,76 | 11,79 | 0,36 | 14,38 | - |
| **Horizonte Subsuperficial** | | | | | | | |
| 1 | 0,001 | 78,15 | 1,75 | 13,69 | 0,52 | 5,8 | 0,012 |
| 2 | 0,09 | 59,46 | 20,01 | 12,93 | 0,38 | 6,85 | - |
| 3 | 0,131 | 56,69 | 21,74 | 12,51 | 0,35 | 8,2 | 0,02 |
| 4 | 0,465 | 56,46 | 18,95 | 15,68 | 0,32 | 7,74 | 0,17 |
| 5 | 0,127 | 49,4 | 22,76 | 11,79 | 0,36 | 14,38 | - |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

De acordo com a especiação iônica de Cu calculada pelo modelo VMINTEQ, a espécie dominante, nas duas profundidades e todos os tratamentos, foi o $Cu^{2+}$ (Tabela 6), seguindo a ordem: $Cu^{2+}$> Cu-orgânico > $Cu(SO_4)_n$ > $Cu(OH)_n$ > $Cu(NO_3)_n$. Ao contrário de Weng et al. (2001) e Sauvé et al. (2000), devido, provavelmente, ao valor de pH em solução ou a qualidade da matéria orgânica adicionada via biossólido, a percentagem da espécie de $Cu^{2+}$ (60%) foi maior se comparada a espécie de Cu-orgânico (25%). Como o valor de pH se aproxima da neutralidade, a quantidade de complexos Cu-orgânico diminuem, aumentando a quantidade de outras espécies de Cu (Lebourg et al., 1998). De acordo com Gummuluru et al (2002) e Baker & Senft (1995), quando o valor de pH na solução é elevado, os complexos de Cu com a matéria orgânica diminuem e as espécies de Cu(OH)n aumentam. A Tabela 8 mostra a baixa atividade do $Cu^{2+}$ em solução, variando de $10^{-9}$ a $10^{-6}$, evidenciando a baixa solubilidade do Cu em solução na faixa de pH estudada.

Tabela 8. Atividade das principais espécies de Cu em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | $Cu^{2+}$ | Cu-orgânico | $Cu(SO_4)_n$ | $Cu(NO_3)_n$ | $Cu(OH)_n$ | $CuCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | mol $L^{-1}$ | | | |
| **Horizonte Superficial** | | | | | | |
| **1** | $6,86.\ 10^{-8}$ | $3,69.\ 10^{-9}$ | $2,42.\ 10^{-8}$ | $7,38.\ 10^{-10}$ | $3,46.\ 10^{-9}$ | $8,34.\ 10^{-12}$ |
| **2** | $4,81.\ 10^{-7}$ | $4,30.\ 10^{-10}$ | $2,22.\ 10^{-7}$ | $5,04.\ 10^{-9}$ | $7,67.\ 10^{-8}$ | $1,4.\ 10^{-10}$ |
| **3** | $4,47.\ 10^{-7}$ | $4,0.\ 10^{-7}$ | $2,07.\ 10^{-7}$ | $4,97.\ 10^{-9}$ | $7,12.\ 10^{-8}$ | $3,26.\ 10^{-10}$ |
| **4** | $1,5.\ 10^{-6}$ | $1,25.\ 10^{-6}$ | $9,11.\ 10^{-7}$ | $1,56.\ 10^{-8}$ | $4,9.\ 10^{-7}$ | $6,0.\ 10^{-9}$ |
| **5** | $4,75.\ 10^{-7}$ | $4,05.\ 10^{-7}$ | $2,38.\ 10^{-7}$ | $5,95.\ 10^{-9}$ | $2,46.\ 10^{-7}$ | $1,38.\ 10^{-10}$ |
| **Horizonte Subsuperficial** | | | | | | |
| **1** | $6,04.\ 10^{-9}$ | $2,46.\ 10^{-10}$ | $2,17.\ 10^{-9}$ | $6,93.\ 10^{-11}$ | $7,65.\ 10^{-10}$ | $1,53.\ 10^{-12}$ |
| **2** | $4,01.\ 10^{-7}$ | $2,52.\ 10^{-7}$ | $1,85.\ 10^{-7}$ | $4,49.\ 10^{-9}$ | $8,06.\ 10^{-8}$ | $1,16.\ 10^{-10}$ |
| **3** | $5,51.\ 10^{-7}$ | $3,95.\ 10^{-7}$ | $2,59.\ 10^{-7}$ | $5,97.\ 10^{-9}$ | $1,39.\ 10^{-7}$ | $3,47.\ 10^{-6}$ |
| **4** | $1,83.\ 10^{-6}$ | $1,22\ .\ 10^{-6}$ | $1,16.\ 10^{-6}$ | $1,9.\ 10^{-8}$ | $4,63.\ 10^{-7}$ | $1,3\ .\ 10^{-11}$ |
| **5** | $4,75.\ 10^{-7}$ | $4,05.\ 10^{-7}$ | $2,38.\ 10^{-7}$ | $5,95.\ 10^{-9}$ | $2,46.\ 10^{-7}$ | $1,38.\ 10^{-10}$ |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

### 4.4.3 Crômio.

Para este metal, a forma predominante e única foi a espécie $Cr^{2+}$ (Tabela 9), não formando complexos com nenhum ânion do sistema. Os dados para Cr foram aplicados na forma de $Cr^{2+}$no VMINTEQ, por se tratar de uma espécie que é rapidamente oxidada para $Cr^{3+}$(Seigneur & Constantinou, 1995). O teor de Cr total nas soluções variou de 0,008 a 0,049, evidenciando um baixo teor em solução. A atividade de Cr foi baixa (Tabela 10), variando de $10^{-8}$ a $10^{-7}$ mol $L^{-1}$, devido a faixa de pH estudada (6,3-7,2).

Tabela 9. Teor total e especiação iônica de crômio (Cr) em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | Cr total mg $L^{-1}$ | $Cr^{2+}$ | Cr-orgânico | $Cr(SO_4)_n$ | $Cr(NO_3)_n$ | $Cr(OH)_n$ | $CrCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | | | | | |
| **Horizonte Superficial** | | | | | | | |
| 1 | 0,005 | 100 | - | - | - | - | - |
| 2 | 0,008 | 100 | - | - | - | - | - |
| 3 | 0,019 | 100 | - | - | - | - | - |
| 4 | 0,022 | 100 | - | - | - | - | - |
| 5 | 0,012 | 100 | - | - | - | - | - |
| **Horizonte Subsuperficial** | | | | | | | |
| 1 | 0,024 | 100 | - | - | - | - | - |
| 2 | 0,020 | 100 | - | - | - | - | - |
| 3 | 0,018 | 100 | - | - | - | - | - |
| 4 | 0,049 | 100 | - | - | - | - | - |
| 5 | 0,012 | 100 | - | - | - | - | - |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

Tabela 10. Atividade das principais espécies de Cr em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | $Cr^{2+}$ | Cr-orgânico | $Cr(SO_4)_n$ | $Cr(NO_3)_n$ | $Cr(OH)_n$ | $CrCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | mol $L^{-1}$ | | | | | |
| **Horizonte Superficial** | | | | | | |
| 1 | $4,72.\ 10^{-8}$ | - | - | - | - | - |
| 2 | $7,49.\ 10^{-8}$ | - | - | - | - | - |
| 3 | $1,87.\ 10^{-7}$ | - | - | - | - | - |
| 4 | $1,91.\ 10^{-7}$ | - | - | - | - | - |
| 5 | $1,11.\ 10^{-7}$ | - | - | - | - | - |
| **Horizonte Subsuperficial** | | | | | | |
| 1 | $2,27.\ 10^{-7}$ | - | - | - | - | - |
| 2 | $1,83.\ 10^{-7}$ | - | - | - | - | - |
| 3 | $1,83.\ 10^{-7}$ | - | - | - | - | - |
| 4 | $4,26.\ 10^{-7}$ | - | - | - | - | - |
| 5 | $1,11.\ 10^{-7}$ | - | - | - | - | - |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

### 4.4.4 Manganês.

Os resultados da especiação iônica para Mn (Tabela 11) demonstraram que a maior parte do Mn se encontra na forma livre $Mn^{2+}$ (83% em média), seguido de $Mn(SO_4)_n$ (14%) , $Mn(NO_3)_n$ (0,25%) e $MnCl_n$ (0,15%). O teor total de Mn total variou de 0,31 a 0,75, nas duas profundidades do solo. Nota-se que este teor mais elevado, se comparado aos outros metais, é devido ao solo (óxidos de Mn) e ao biossólido serem fontes de $Mn^{2+}$ . Outra característica observada na Tabela 11 é a baixa ou nula afinidade do Mn com a matéria orgânica.

Tabela 11. Teor total e especiação iônica de manganês (Mn) em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | Mn total mg $L^{-1}$ | $Mn^{2+}$ | Mn-orgânico | $Mn(SO_4)_n$ | $Mn(NO_3)_n$ | $Mn(OH)_n$ | $MnCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | | | | | |
| **Horizonte Superficial** | | | | | | | |
| **1** | 0,44 | 87,99 | - | 11,71 | 0,27 | - | - |
| **2** | 0,53 | 85,02 | - | 14,70 | 0,26 | - | 0,01 |
| **3** | 0,68 | 84,95 | - | 14,73 | 0,27 | - | 0,03 |
| **4** | 0,35 | 82,28 | - | 17,32 | 0,24 | 0,01 | 0,14 |
| **5** | 0,31 | 84,07 | - | 15,58 | 0,30 | 0,02 | 0,01 |
| **Horizonte Subsuperficial** | | | | | | | |
| **1** | 0,44 | 87,75 | - | 11,93 | 0,29 | - | 0,01 |
| **2** | 0,75 | 85,30 | - | 14,39 | 0,27 | - | 0,01 |
| **3** | 0,65 | 85,11 | - | 14,58 | 0,26 | - | 0,02 |
| **4** | 0,44 | 81,90 | - | 17,65 | 0,23 | - | 0,20 |
| **5** | 0,31 | 84,07 | - | 15,58 | 0,30 | 0,02 | 0,01 |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

Para todos os tratamentos, nas duas profundidades apresentados na Tabela 12, a atividade do Mn foi baixa, em torno de $10^{-6}$ mol $L^{-1}$, evidenciando a baixa solubilidade do Mn neste pH estudado (6,5).

Tabela 12. Atividade das principais espécies de Mn em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | $Mn^{2+}$ | Mn-orgânico | $Mn(SO_4)_n$ | $Mn(NO_3)_n$ | $Mn(OH)_n$ | $MnCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | mol $L^{-1}$ | | | |
| ----------Horizonte Superficial---------- | | | | | | |
| 1 | $3,46.\ 10^{-6}$ | - | $9,46.\ 10^{-7}$ | $1,86.\ 10^{-8}$ | $1,39.\ 10^{-10}$ | $3,34.\ 10^{-10}$ |
| 2 | $3,99.\ 10^{-6}$ | - | $1,43\ .\ 10^{-6}$ | $2,09.\ 10^{-8}$ | $5,06.\ 10^{-10}$ | $9,26.\ 10^{-10}$ |
| 3 | $5,11.\ 10^{-6}$ | - | $1,84.\ 10^{-6}$ | $2,85.\ 10^{-8}$ | $6,48.\ 10^{-10}$ | $2,96.\ 10^{-9}$ |
| 4 | $2,36.\ 10^{-6}$ | - | $1,12.\ 10^{-6}$ | $1,24.\ 10^{-8}$ | $5,97.\ 10^{-10}$ | $7,53.\ 10^{-9}$ |
| 5 | $2,28.\ 10^{-6}$ | - | $8,88.\ 10^{-7}$ | $1,43.\ 10^{-8}$ | $9,14.\ 10^{-10}$ | $5,26.\ 10^{-10}$ |
| ----------Horizonte Subsuperficial---------- | | | | | | |
| 1 | $3,45.\ 10^{-6}$ | - | $9,64.\ 10^{-7}$ | $1,99.\ 10^{-8}$ | $3,47.\ 10^{-10}$ | $6,94.\ 10^{-10}$ |
| 2 | $5,55.\ 10^{-6}$ | - | $1,98.\ 10^{-6}$ | $3,11.\ 10^{-8}$ | - | $1,28.\ 10^{-9}$ |
| 3 | $4,78.\ 10^{-6}$ | - | $1,74.\ 10^{-6}$ | $2,60.\ 10^{-8}$ | $9,60.\ 10^{-10}$ | $2,39.\ 10^{-9}$ |
| 4 | $2,90.\ 10^{-6}$ | - | $1,43.\ 10^{-6}$ | $1,51.\ 10^{-8}$ | $5,83.\ 10^{-10}$ | $1,31.\ 10^{-8}$ |
| 5 | $2,28.\ 10^{-6}$ | - | $8,88.\ 10^{-7}$ | $1,43.\ 10^{-8}$ | $9,14.\ 10^{-10}$ | $5,26.\ 10^{-10}$ |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

### 4.4.5 Níquel.

O teor de Ni total (Tabela 13), nas duas profundidades, variou de 0,19 a 0,33 mg $L^{-1}$, evidenciando a baixa liberação de Ni oriundo do biossólido para a solução do solo. Nota-se que o biossólido utilizado contém um alto teor de Ni (Tabela 3). Em relação a especiação iônica para o Ni, observa-se que a maior parte do Ni se encontra na forma livre $Ni^{2+}$, seguido de $Ni(SO_4)_n$>Ni-orgânico=$Ni(NO_3)_n$ > $NiCl_n$ = $Ni(OH)_n$. Apesar da maior parte do Ni (Tabelas 13) se encontrar na forma livre e com um teor total maior (devido ao alto teor de Ni no biossólido utilizado)se comparado aos outros metais estudados, sua atividade é bem baixa (Tabela 14), em torno de $10^{-6}$ mol $L^{-1}$, descartando a hipótese de não utilizar este biossólido como descarte no solo.

Tabela 13. Teor total e especiação iônica de níquel (Ni) em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | Ni total mg $L^{-1}$ | $Ni^{2+}$ | Ni-orgânico | $Ni(SO_4)_n$ | $Ni(NO_3)_n$ | $Ni(OH)_n$ | $NiCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | | | | | |
| **Horizonte Superficial** | | | | | | | |
| 1 | 0,06 | 86,53 | 0,06 | 12,92 | 0,43 | 0,032 | - |
| 2 | 0,33 | 82,51 | 1,01 | 16,01 | 0,4 | 0,03 | 0,02 |
| 3 | 0,27 | 82,42 | 1,01 | 16,03 | 0,42 | 0,03 | 0,05 |
| 4 | 0,24 | 79,61 | 0,85 | 18,80 | 0,36 | 0,05 | 0,28 |
| 5 | 0,33 | 81,47 | 0,94 | 16,94 | 0,47 | 0,09 | 0,02 |
| **Horizonte Subsuperficial** | | | | | | | |
| 1 | 0,01 | 86,27 | 0,05 | 13,16 | 0,46 | 0,02 | 0,02 |
| 2 | 0,19 | 83,06 | 0,70 | 15,73 | 0,42 | 0,04 | 0,02 |
| 3 | 0,26 | 82,76 | 0,80 | 15,91 | 0,40 | 0,05 | 0,05 |
| 4 | 0,28 | 79,33 | 0,67 | 19,18 | 0,35 | 0,04 | 0,39 |
| 5 | 0,33 | 81,47 | 0,94 | 16,94 | 0,47 | 0,09 | 0,02 |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

Tabela 14. Atividade das principais espécies de Ni em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | $Ni^{2+}$ | Ni-orgânico | $Ni(SO_4)_n$ | $Ni(NO_3)_n$ | $Ni(OH)_n$ | $NiCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | mol $L^{-1}$ | | | | | |
| **Horizonte Superficial** | | | | | | |
| 1 | $4,34.\ 10^{-7}$ | $5,86\ .\ 10^{-10}$ | $1,33.\ 10^{-7}$ | $3,71.\ 10^{-9}$ | $8,71.\ 10^{-11}$ | $8,51.\ 10^{-11}$ |
| 2 | $2,26.\ 10^{-6}$ | $5,07\ .\ 10^{-8}$ | $9,08\ .\ 10^{-7}$ | $1,88.\ 10^{-8}$ | $1,43.\ 10^{-9}$ | $1,06.\ 10^{-9}$ |
| 3 | $3,79.\ 10^{-6}$ | $4,14.\ 10^{-8}$ | $7,44.\ 10^{-7}$ | $1,63.\ 10^{-8}$ | $1,17.\ 10^{-9}$ | $2,17.\ 10^{-9}$ |
| 4 | $1,47.\ 10^{-6}$ | $3,07.\ 10^{-8}$ | $7,78.\ 10^{-7}$ | $1,22.\ 10^{-8}$ | $1,86.\ 10^{-9}$ | $9,5.\ 10^{-9}$ |
| 5 | $2,20.\ 10^{-6}$ | $4,71.\ 10^{-8}$ | $9,61.\ 10^{-7}$ | $2,19.\ 10^{-8}$ | $4,42.\ 10^{-9}$ | $1,03.\ 10^{-9}$ |
| **Horizonte Subsuperficial** | | | | | | |
| 1 | $7,22.\ 10^{-6}$ | $7,38.\ 10^{-11}$ | $2,26.\ 10^{-8}$ | $6,58.\ 10^{-10}$ | $3,64.\ 10^{-11}$ | $2,95.\ 10^{-11}$ |
| 2 | $1,35.\ 10^{-6}$ | $2,12.\ 10^{-8}$ | $5,41.\ 10^{-7}$ | $1,20.\ 10^{-8}$ | $1,08.\ 10^{-9}$ | $6,30.\ 10^{-10}$ |
| 3 | $1,74.\ 10^{-6}$ | $3,13.\ 10^{-8}$ | $7,12.\ 10^{-7}$ | $1,50.\ 10^{-8}$ | $1,75.\ 10^{-9}$ | $1,77.\ 10^{-9}$ |
| 4 | $1,67.\ 10^{-6}$ | $2,80.\ 10^{-8}$ | $9,27.\ 10^{-7}$ | $1,38.\ 10^{-8}$ | $1,68.\ 10^{-9}$ | $1,54.\ 10^{-8}$ |
| 5 | $2,20.\ 10^{-6}$ | $4,71.\ 10^{-8}$ | $9,61.\ 10^{-7}$ | $2,19.\ 10^{-8}$ | $4,42.\ 10^{-9}$ | $1,03.\ 10^{-9}$ |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

### 4.4.6 Chumbo

A maior parte do Pb está presente (Tabela 15) nas soluções analisadas nas formas de Pb-orgânico e $Pb^{2+}$, seguidos das formas $Pb(SO_4)_n$> $Pb(OH)_n$ >$Pb(NO_3)_n$ > $PbCl_n$. Isto se deve a matéria orgânica presente na fase sólida agir como um trocador e quelatizante, diminuindo a atividade do metal livre em soluções com valores de pH próximos ou maiores que a neutralidade (Sauvé et al, 1998). Weng et al. (2001), também encontraram baixa concentração de Pb na forma livre. De acordo com Lebourg et al (1998) e Kalbasi et al (1995) a menor percentagem das espécies Pb-orgânico e $Pb^{2+}$livre se devem a formação $Pb(OH)_n$ e $PbCl_n$, respectivamente. O teor total de Pb na solução do solo, nas duas profundidades do solo, variou de 0,01 a 0,12 mg $L^{-1}$. As atividades, calculadas pelo VMINTEQ, das formas livre $Pb^{2+}$ e Pb-orgânico na solução do solo, depois do equilíbrio, foram baixas e variaram entre $10^{-9}$ a $10^{-7}$ mol $L^{-1}$ (Tabela 16).Estes resultados estão de acordo com Lindsay (1981). O Pb é fortemente adsorvido pelos hidróxidos de Fe em solos próximos a alcalinidade, fazendo com que a atividade do $Pb^{2+}$ em solução seja baixa (Weng et al, 2001).

Tabela 15. Teor total e especiação iônica de chumbo (Pb) em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | Pb total mg $L^{-1}$ | $Pb^{2+}$ | Pb-orgânico | $Pb(SO_4)_n$ | $Pb(NO_3)_n$ | $Pb(OH)_n$ | $PbCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | | | | | |
| **Horizonte Superficial** | | | | | | | |
| 1 | 0,02 | 65,01 | 3,83 | 23,83 | 1,92 | 4,83 | 0,10 |
| 2 | 0,01 | 38,92 | 37,92 | 18,54 | 1,11 | 2,87 | 0,15 |
| 3 | 0,04 | 38,80 | 37,78 | 18,53 | 1,17 | 2,86 | 0,37 |
| 4 | 0,07 | 37,47 | 31,91 | 21,73 | 1,0 | 5,21 | 1,85 |
| 5 | 0,07 | 36,84 | 33,87 | 18,81 | 1,23 | 8,52 | 0,14 |
| **Horizonte Subsuperficial** | | | | | | | |
| 1 | 0,16 | 65,76 | 2,94 | 24,63 | 2,07 | 3,88 | 0,22 |
| 2 | 0,06 | 43,97 | 29,53 | 20,44 | 1,32 | 4,02 | 0,16 |
| 3 | 0,12 | 41,63 | 31,85 | 19,65 | 1,21 | 4,78 | 0,33 |
| 4 | 0,09 | 40,13 | 26,88 | 23,82 | 1,06 | 4,37 | 2,77 |
| 5 | 0,07 | 36,84 | 33,87 | 18,81 | 1,23 | 8,52 | 0,14 |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

Tabela 16. Atividade das principais espécies de Pb em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | $Pb^{2+}$ | Pb-orgânico | $Pb(SO_4)_n$ | $Pb(NO_3)_n$ | $Pb(OH)_n$ | $PbCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | mol $L^{-1}$ | | | | | |
| **Horizonte Superficial** | | | | | | |
| 1 | $3,18.\ 10^{-8}$ | $3,41\ .\ 10^{-9}$ | $2,40.\ 10^{-8}$ | $1,60.\ 10^{-9}$ | $1,28.\ 10^{-9}$ | $8,66.\ 10^{-11}$ |
| 2 | $9,15.\ 10^{-9}$ | $1,63\ .\ 10^{-8}$ | $9,03.\ 10^{-9}$ | $4,50.\ 10^{-10}$ | $1,16.\ 10^{-9}$ | $5,97.\ 10^{-11}$ |
| 3 | $3,64.\ 10^{-8}$ | $6,50.\ 10^{-8}$ | $3,64.\ 10^{-8}$ | $1,90.\ 10^{-9}$ | $4,61.\ 10^{-9}$ | $5,95.\ 10^{-10}$ |
| 4 | $5,71.\ 10^{-8}$ | $9,49.\ 10^{-8}$ | $7,54.\ 10^{-8}$ | $2,79.\ 10^{-9}$ | $1,44.\ 10^{-8}$ | $5,12.\ 10^{-9}$ |
| 5 | $5,98.\ 10^{-8}$ | $1,02.\ 10^{-7}$ | $6,41.\ 10^{-8}$ | $3,51.\ 10^{-9}$ | $2,40.\ 10^{-8}$ | $3,89.\ 10^{-10}$ |
| **Horizonte Subsuperficial** | | | | | | |
| 1 | $2,49.\ 10^{-7}$ | $2,03.\ 10^{-8}$ | $1,93.\ 10^{-7}$ | $1,34.\ 10^{-8}$ | $2,51.\ 10^{-8}$ | $1,41.\ 10^{-9}$ |
| 2 | $6,07.\ 10^{-8}$ | $7,60.\ 10^{-8}$ | $5,98.\ 10^{-8}$ | $3,18.\ 10^{-9}$ | $9,68.\ 10^{-9}$ | $3,93.\ 10^{-10}$ |
| 3 | $1,15.\ 10^{-7}$ | $1,64.\ 10^{-7}$ | $1,15.\ 10^{-7}$ | $5,80.\ 10^{-9}$ | $2,30.\ 10^{-8}$ | $1,61.\ 10^{-9}$ |
| 4 | $7,72.\ 10^{-8}$ | $1,02.\ 10^{-7}$ | $1,05.\ 10^{-7}$ | $3,75.\ 10^{-9}$ | $1,55.\ 10^{-8}$ | $9,83.\ 10^{-9}$ |
| 5 | $5,98.\ 10^{-8}$ | $1,02.\ 10^{-7}$ | $6,41.\ 10^{-8}$ | $3,51.\ 10^{-9}$ | $2,40.\ 10^{-8}$ | $3,89.\ 10^{-10}$ |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

### 4.4.7 Zinco

O teor de Zn total após o equilíbrio (Tabela 17), nas duas profundidades, incluindo todos os tratamentos, variou de 0,09 a 0,28 mg $L^{-1}$. Este baixo teor nos mostra a influência do pH na solubilidade do metal em questão.

Tabela 17. Teor total e especiação iônica de zinco (Zn) em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | Zn total mg $L^{-1}$ | $Zn^{2+}$ | Zn-orgânico | $Zn(SO_4)_n$ | $Zn(NO_3)_n$ | $Zn(OH)_n$ | $ZnCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | | | | | |
| ---Horizonte Superficial--- | | | | | | | |
| 1 | 0,16 | 84,92 | 0,1 | 13,90 | 0,42 | 0,25 | - |
| 2 | 0,28 | 80,12 | 1,56 | 17,05 | 0,39 | 0,23 | 0,02 |
| 3 | 0,24 | 80,04 | 1,55 | 17,07 | 0,41 | 0,23 | 0,05 |
| 4 | 0,13 | 76,71 | 1,30 | 19,87 | 0,35 | 0,42 | 0,27 |
| 5 | 0,20 | 78,68 | 1,44 | 17,94 | 0,45 | 0,72 | 0,02 |
| ---Horizonte Subsuperficial--- | | | | | | | |
| 1 | 0,0 | | | | | | |
| 2 | 0,09 | 80,78 | 1,08 | 16,77 | 0,41 | 0,29 | 0,02 |
| 3 | 0,15 | 80,37 | 1,22 | 16,94 | 0,39 | 0,37 | 0,04 |
| 4 | 0,11 | 76,48 | 1,02 | 20,28 | 0,34 | 0,33 | 0,37 |
| 5 | 0,20 | 78,68 | 1,44 | 17,94 | 0,45 | 0,72 | 0,02 |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

Analisando a especiação iônica de Zn estimada pelo modelo Visual MINTEQ, a espécie dominante foi o $Zn^{2+}$(Tabela 17), seguindo a ordem: $Zn^{2+}$(80%) > $Zn(SO_4)_n$ (17%)> Zn-orgânico (1,3%) > $Zn(OH)_n$ =. $Zn(NO_3)_n$ = $ZnCl_n$ (0,3%). Lebourg et al. (1998) observaram comportamento semelhante, em solos contaminados com Zn, onde encontraram complexos de Zn com a matéria orgânica relativamente instáveis. Ao contrário, Gummuluru et al. (2002), em estudos de especiação e fitodisponibilidade de Zn no solo, encontraram Zn-orgânico para pH < 7 e Zn(OH)n em pH ≥ 7,0 como espécies predominantes. Apesar da maior parte do Zn se encontrar na forma livre, sua atividade é bem baixa (Tabela 18), variando de $10^{-8}$ a $10^{-6}$ mol $L^{-1}$. De acordo com

Lindsay (1981) e Lebourg et al. (1998), a atividade do Zn é cada vez menor, conforme se aumenta o pH na solução.

Tabela 18. Atividade das principais espécies de Zn em solução nos diversos tratamentos, após equilíbrio na câmara dupla de difusão.

| Trat. | $Zn^{2+}$ | Zn-orgânico | $Zn(SO_4)_n$ | $Zn(NO_3)_n$ | $Zn(OH)_n$ | $ZnCl_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | mol $L^{-1}$ | | | |
| **Horizonte Superficial** | | | | | | |
| 1 | $1,02.\ 10^{-6}$ | $2,19\ .\ 10^{-9}$ | $3,44.\ 10^{-7}$ | $8,72.\ 10^{-9}$ | $1,63.\ 10^{-9}$ | $1,97.\ 10^{-10}$ |
| 2 | $1,67.\ 10^{-6}$ | $5,95\ .\ 10^{-8}$ | $7,37.\ 10^{-7}$ | $1,39.\ 10^{-8}$ | $8,43.\ 10^{-9}$ | $7,73.\ 10^{-10}$ |
| 3 | $7,74.\ 10^{-7}$ | $2,76.\ 10^{-8}$ | $3,43.\ 10^{-7}$ | $6,84.\ 10^{-9}$ | $3,90.\ 10^{-9}$ | $8,95.\ 10^{-10}$ |
| 4 | $6,88.\ 10^{-8}$ | $2,28.\ 10^{-8}$ | $4,00.\ 10^{-8}$ | $5,71.\ 10^{-9}$ | $6,92.\ 10^{-9}$ | $4,37.\ 10^{-9}$ |
| 5 | $1,16.\ 10^{-6}$ | $3,93.\ 10^{-8}$ | $5,54.\ 10^{-7}$ | $1,15.\ 10^{-8}$ | $1,85.\ 10^{-8}$ | $5,32.\ 10^{-10}$ |
| **Horizonte Subsuperficial** | | | | | | |
| 1 | | | | | | |
| 2 | $6,48.\ 10^{-7}$ | $1,62.\ 10^{-8}$ | $2,85.\ 10^{-7}$ | $5,76.\ 10^{-9}$ | $4,11.\ 10^{-9}$ | $3,97.\ 10^{-10}$ |
| 3 | $8,76.\ 10^{-7}$ | $2,50.\ 10^{-8}$ | $3,93.\ 10^{-7}$ | $7,54.\ 10^{-9}$ | $7,00.\ 10^{-9}$ | $8,74.\ 10^{-10}$ |
| 4 | $5,70.\ 10^{-8}$ | $1,51.\ 10^{-8}$ | $3,46.\ 10^{-7}$ | $4,71.\ 10^{-9}$ | $4,55.\ 10^{-9}$ | $5,14.\ 10^{-9}$ |
| 5 | $1,16.\ 10^{-6}$ | $3,93.\ 10^{-8}$ | $5,54.\ 10^{-7}$ | $1,15.\ 10^{-8}$ | $1,85.\ 10^{-8}$ | $5,32.\ 10^{-10}$ |

**1** = Solo + Solução eletrolítica / Solução eletrolítica; **2** = Solo + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **3** = Solo isento de matéria orgânica + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **4**= Solo isento de matéria orgânica e óxido de Fe + Solução eletrolítica / Biossólido +Solução eletrolítica; **5**= Solução eletrolítica/ Biossólido + Solução eletrolítica.

# 5 CONCLUSÕES

a) A matéria orgânica e óxidos de ferro não influenciaram o teor total dos metais em solução na faixa de pH estudada (6,3 - 7,2), nas duas profundidades do Latossolo Vermelho Acriférrico. Constituíram exceções o Mn, onde os óxidos de Fe tiveram importante papel na sua dinâmica em solução, agindo, provavelmente como complexante do elemento nas duas profundidades de solo estudadas, e o Ni que nas amostras de superfície mostrou uma forte influência dos óxidos de ferro deste na disponibilização de Ni na solução do solo. A matéria orgânica não apresentou efeito significativo na complexação para nenhum metal estudado. Isto pode ser explicado pela baixo teor da matéria orgânica encontrada num solo ácrico.

b) a especiação de metais pesados nos extratos de solo variaram com os elementos. Essas diferenças são explicadas pela maior ou menor afinidade do metal para ligantes orgânicos e inorgânicos na solução. Para todos os metais estudados e tratamentos realizados, a forma predominante em solução foi a forma livre, porém a atividade do íon livre em solução foi bem baixa, variando de $10^{-9}$ a $10^{-6}$ mol $L^{-1}$. A baixa solubilização dos metais encontradas se deve, provavelmente, a faixa de pH (5,9 a 7,2) encontrada nas soluções analisadas. Nesta faixa, geralmente, os metais se encontram nas suas formas insolúveis.

c) O biossólido industrial, gerado na estação de tratamento de esgoto de Barueri, disponibilizou teores muito baixos de metais em solução.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


ALLEONI, L.R.F. Atributos eletroquímicos de solos ácricos do Norte Paulista. Piracicaba, 1992. 123 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

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

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

ANDRADE, C.A. Nitratos e metais pesados no solo e em plantas de *Eucalyptus grandis* após aplicação de biossólido da ETE de Barueri. Piracicaba, 1999. 65p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

BAKER, D.E.; SENFT, J.P. Cooper. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. Glasgon: Blackie Academic and Professional, 1995. p. 197-205.

BEHEL, D.; NELSON, J.R; SOMMERS, L.E. Assessment of heavy metals in soils, sewage sludge and sludge-treated soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 12, p. 181-186, 1983.

BELL, L.C.; GILLMAN, G.P. Surface charge characteristics and soil solution composition of highly weathered soils. In: ANDREW, C.S.; KAMPRATH, E.J., (Ed). **Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils**, 1978. Melbourne: CSIRO, 1978. p.37-57.

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**, v.13, p. 187-192, 1989.

BERTON, R.S.; CHANG, A.C.; PAGE, A.L. Metal ion activities in long-term biosolid-amended soil. In: ITERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, 5., Viena, 1999. **Anais**. In: International Society for Trace Elements Research, 1999. p. 292-293.

BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa-Meio Ambiente, 2000. p. 109-142.

BERTONCINI, E.I. Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto Piracicaba, 1997. 90p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

BETTIOL, W.; CARVALHO, P.C.T.; FRANCO, B.J.D.C. Utilização do lodo de esgoto como fertilizante. **O Solo**, v.75, n.1, p.44-54, 1983.

BROWN, S.; CHANEY, R.; ANGLE, J.S. Subsurface liming and metal movement in soils amended with lime-stabilized biosolids. **Journal of Environmental Quality**, v.26, n.3, p. 724-732,1997.

CAMARGO, O.A; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. Campinas: IAC, 1986.94p. (Boletim Técnico nº 106).

CAMERON, K.C.; DI, J.; McLAREN, R.G. Is soil na appropriate dumping ground for our wastes? **Australian Journal of Soil Research**, v.35, n.5, p.995-1035, 1997.

CAMOBRECO, V.J.; RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T.S.; PEVERLY, J.H.; Mc BRIDE, M.B. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. **Soil Science**, v.161, n.11, p.740-750, 1996.

CANDELARIA, L.M.; CHANG, A.C. Cadmium activities, solution speciation and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate and sewage sludge-treated soil systems. **Soil Science**, v.162, n.10, p.722-732, 1997.

CAVALLARO, N.; PADILLA,N.; VILLARRUBIA, J. Sewage sludge effects on chemical properties of acid soils. **Soil Science**, v.156, n.2, p.62-70, 1993.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – critérios para projeto e operação**: manual técnico, São Paulo: CETESB, 1999, 32p.

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

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

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

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

CHRISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations: V. Evidence of competition by other heavy metals. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 34, p. 293-303, 1987.

CHRISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations: VIII. Correlations with soil parameters. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 44, p. 71-82, 1989.

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

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

ERIKSSON, J.E. The influence of pH, soil type and time on adsorption and uptake by plants of Cd added to soil. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 48, p. 317-335, 1989.

GREGSON, S.K; ALLOWAY, B.J. Gel permeation chromatography studies on the speciation of lead in solutions of heavly polluted soils. **Journal of Soil Science,** v.35, p.55-61, 1984.

GUMMULURU, S.R.; KRISHNAMURTI; NAIDU, R. Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils. **Environmental Science & Technology**, v.36, n.12, p: 2645-2651, 2002.

GUSSARSSON, M.; ADALSTEINSSON, P.J.; ASP, H. Cadmium and cooper interactions on the accumulation and distribution of Cd and Cu in birch (*Betula pendula* Roth) seedlings. **Plant and Soil**. v. 171. p. 185-187, 1995.

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

HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L.; GONZALES, C.L. The ethylene glycol monoethyl ether technique for determining soil surface area. **Soil Science**, v.100, p.409-413, 1965.

ILLER, A.V.; WALTER, I.; CUEVAS, G.; CALA, V. Biosolid and municipal solid waste effects on physical and chemical properties of degraded soil. **Agrochimica**, v. 43, p.178-186, 1999.

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

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1984. 315p.

KALBASI, M.; PERYEA, F.; LINDSAY, W.L.; DRAKE, S.R. Measurement of divalent lead activity in lead arsenate contaminated soils. **Soil Science Society America Journal**, v. 59, p. 1274-1280, 1995.

LAING, G.D.; BOGAERT, N.; TACK, F.M.G.; VERLOO, M. G.; HENDRICKX, F. Heavy metal contents (Cd, Cu, Zn) in spiders (Pirata piraticus) living in intertidal sediments of the river Scheldt estuary (Belgium) as affected by substrate characteristics. **The Science of the Total Environment**, v.289, p. 71-81, 2002.

LEBOURG, A.; STERCKEMAN, T.; CIESIELSKI, H.; PROIX, N. Trace metal speciation in three umbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. **Journal of Environmental Quality**, v.27, p.584-590, 1998.

LEE, S.Z.; ALLEN, H.E.; HUANG, C.P.; SPARKS, D.L.; SANDERS, P.F.; PEIJNENBURG, W.J.G.M. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. **Environmental Science & Technology**, v.30, p. 3418-3424, 1996.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley, 1979. 450p.

LINDSAY, W.L. Solid phase-solution equilibria in soils. In: DOWDY,R.H.; RYAN, L.A.; VOLK, V.V.; BAKER, D.E. (Eds). Chemistry in the Soil Environment. American Society of Agronomy and American Soil Science Society Special Publication. American Society of Agronomy, Wisconsin, USA, 1981. p.183-202.

MA, L.Q.; RAO, G.N. Chemical Fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. **Journal Environmental Quality**, v.26, p.259-264, 1997.

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

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,** v.20, p: 379-386, 1996.

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

MATTHEWS, P.J. Control of metal application rates from sewage sludge utilization in agriculture. **CRC Critical Reviews in Environmental Control**. v.14, n.3, p. 199-250, 1984.

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

McBRIDE, M.; SAUVÉ, S. ; HENDERSHOT,W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contamined soils. **European Journal of Soil Science**, v. 48, p. 337-346, 1999.

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

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

McGRATH, S.P.; ZHAO, F.J.; DUNHAM, S.J.; CROSLAND, A.R.; COLEMAN, K. Long-term changes in the extractability and bioavailability of Zinc and cadmium after sludge application. **Journal of Environmental Quality**, v.29, p. 875-883, 2000.

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

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

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; MELO, V.P. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. In: **Biossólidos na Agricultura**. SABESP, 2001. p. 289-363.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.,A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa-Meio Ambiente, 2000. p. 109-142.

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

MIYAZAWA, M.; GIMENEZ, S.M.N.; FERNANDES,F.; OLIVEIRA, E.L.; SILVA,S.M.C.P. Efeito do lodo de esgoto nos teores de metais pesados no solo e na planta. In: ANDREOLI,C.V.; LARA, A.I.; FERNANDES, F. **Reciclagem de Biossólidos**. Curitiba: Sanepar, 1999. p. 204-225.

MORERA, M.T.; ECHEVERRÍA, J.C.; GARRIDO, J.J. Mobility of heavy metals in soils amended with sewage sludge, **Canadian Journal of Soil Science**, v. 81, p. 405-414, 2001.

OLIVEIRA, F.C. Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto. Piracicaba, 1995. 90p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, F.C. Disposição de lodo e composto de lixo urbano num latossolo vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar. Piracicaba, 2000. 247p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, J.B. de; PRADO, H. do. Levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo: quadrícula de Ribeirão Preto. II. Memorial descritivo. Campinas, Instituto Agronômico, 1987. 133p. (Boletim Científico, 7.).

OLIVEIRA, T.S. Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos. Viçosa: UFV, 1996. 128p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, 1996.

PAGANINI, W.S. **Disposição de esgotos no solo**. São Paulo: Fundo Editorial da AESABESP, 1997. 232p.

POLO, M.J.; ORDÓÑEZ, R.; GIRALDEZ, J.V. Cooper and zinc adsorption by sewage sludge-heated soil in Southern Spain. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v.30, p: 1063-1079, 1999.

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

RAMOS, L.; HERNANDEZ, L.M.; GONZALEZ, M.J. Sequencial Fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from near Doñana National Park. **Journal Environmental Quality**, 23, p. 50-57, 1994.

RATNER-ZOMAR, Y.; BANIN, A; CHEN, Y. Oven drying as a pretreatment for surface area determinations of soils and clays. **Soil Science Society of America Journal**, v.47, p. 1056-1058, 1983.

SALAM, A. K.; HELMKE, P.A. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of cooper and cadmium in soil solution. **Geoderma**, v.83, p. 281-291, 1998.

SALOMONS, W.; FORSTNER, U. Trace metal analysis on polluted sedments. Part 2. Evoluation of Environmental Impact. **Environmental Technology Letters.** v.1, p.506-517, 1980.

SAUVÉ, S.; McBRIDE, M.; HENDERSHOT, W. Soil Solution Speciation of lead (II): Effects of Organic Matter and pH. **Soil Science Society of America Journal**, v.62, p.618-621, 1998.

SAUVÉ, S., HENDERSHOT, W.; ALLEN, H.E. Solid solution partionig of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden and organic matter. **Environmental Science & Technology**. v.34, p. 1125-1131, 2000.

SEIGNEUR, C.; CONSTANTINOU, E. Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium. **Environmental Science & Technology**, v.29, p. 222-231,1995.

SILVA, S.M.C.P.; FERNANDES,F.; SOCCOL, V.T.; MORITA, D. M. Principais contaminantes do lodo. In: ANDREOLI, C.V.; SPERLING, M.V.; FERNANDES,F. **Lodo de esgoto**:Tratamento e disposição final. Belo Horizonte: DESA-UFMG e SANEPAR, 2001. p. 69-122.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO,O.A.; CASAGRANDE, J.C. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.33, 2002

SIMONETE, M.A.; KIEHL, J.C. Extração e fitodisponibilidade de metais pesados em resposta à adição de lodo de esgoto no solo. **Scientia Agrícola**, v. 59, n. 3, p. 555-563, 2002.

SPARKS, D.L. Sorption phenomena on soils In: Environmental Soil Chemistry, ed. SPARKS, D.L., San Diego: Califórnia, p. 99-139, 1995.

SPOSITO, G.; BINGHAM, F.T.; YADU, S.S.; INOUYE, C.A. Trace metal complexation by fulvic acid extracted for sewage sludge: II.Development of chemical models. **Soil Science Society of America Journal**, v.46, p.41-56, 1982.

TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D. **Soil fertility and fertilizers**. 4 ed. New York: Macmillon, 1985, 745p.

TRAN, Y.T.; BARRY, D.A. BAJRACHARYA, K. Cadmium desorption in sand. **Environment International**, v. 28, p. 493-502, 2002.

TSUTYA, M.T. Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.,A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa-Meio Ambiente, 2000. p. 109-142.

TURNER, A.; NIMMO, M.; THURESSON, K.A. Speciation and sorptive behavior of nickel in a organic-rich estuary (Beaulieu, UK). **Marine Chemistry**, v.63, p.105-118, 1998.

TYLER, L.D.; McBRIDE, M.B. Influence of Cd, pH and humic acid on Cd uptake. **Plant and Soil**, v.64, p.259-262, 1982.

TYLER, G.; PAHLSSON, M.B.; BAATH, B.E.; TRANVIK, L. Heavy-metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates: a review. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 47, p. 189-215, 1989.

UEHARA, G. Acric properties and their significance to Soil classification. In: IN'TERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 5., Rio de Janeiro, 1986. **Proceedings**. Rio de Janeiro: EMBRAPA/SNLCS, 1988. p.l9-22.

WENG, L.; TEMMINGHOFF, E.J.M.; VANRIEMSDIJK,W.H. Contribution of Individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. **Environmental Science & Technology**, v.35,n.22, p. 4436-4443, 2001.

WEF RESIDUALS MANAGEMENT COMMITTEE. Biosolids and the 503 standards. **Water Environment & Technology**, v.5, n. 5, p. 57-62, May, 1993.

XIAN, X. Chemical Partioning of Cadmium, Zinc, Lead And Copper In Soils Near Smelters. **Journal of Environmental Science And Health Part A-Environmental Science And Engineering & Toxic And Hazardous Substance Control** . v.6, p.527-541, 1987.