

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

SOLUBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO ENRIQUECIDO⁽¹⁾

C. OLIVEIRA⁽³⁾, N. M. B. AMARAL SOBRINHO^(2, 4) & N. MAZUR⁽²⁾

RESUMO

Os lodos de esgoto são materiais orgânicos ricos em nutrientes com potencial para o uso agrícola. A utilização desses materiais, no entanto, pode ser limitada pela presença de metais pesados na sua composição. Esta pesquisa teve por objetivos: (a) avaliar a solubilidade de Cd, Pb e Zn em dois tipos de solos tratados com lodo de esgoto enriquecido com esses metais; (b) verificar o efeito do tempo de contato nas mudanças da distribuição de Cd, Pb e Zn nas diferentes formas químicas de dois solos tratados com lodo de esgoto enriquecido com esses metais; (c) verificar a influência das frações inorgânicas e orgânicas do lodo na dinâmica destes metais no solo. O enriquecimento do lodo de esgoto consistiu em adicionar Cd, Pb e Zn a um lodo de esgoto urbano produzido na Estação de Tratamento da Ilha do Governador (ETIG), Rio de Janeiro (RJ). Após 20 dias de incubação, sob umidade constante (50 % g g⁻¹), o lodo enriquecido foi utilizado para a instalação de experimentos em amostras de duas classes de solos: Latossolo Vermelho-Amarelo (LV) e Argissolo Vermelho-Amarelo (PV). Em laboratório, as amostras dos solos foram incubadas com quantidades equivalentes a 0; 20; 40 e 80 t ha⁻¹ de lodo de esgoto enriquecido. Nos tempos de contato solo-lodo enriquecido de 4, 12, 16, 24 e 160 semanas, amostras de solos foram retiradas e submetidas à extração sequencial de Cd, Pb e Zn. Observou-se, através da extração sequencial, que compostos orgânicos solúveis formaram complexos, principalmente com cádmio e zinco, mantendo teores elevados destes elementos associados à fração solúvel em água durante todo o período experimental. A incorporação de compostos inorgânicos de Fe e Mn, através do lodo de esgoto, permitiu que o Cd, Pb e Zn se ligassem em sua maior parte, à fração extraível com hidroxilamina. Com o tempo de incubação, observou-se decréscimo dessa fração com aumento da fração residual, indicando decréscimo na solubilidade destes elementos, com o passar do tempo, reduzindo os riscos de contaminação.

Termos de indexação: Pb, Cd, Zn, extração sequencial, dinâmica de metais pesados nos solos.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada ao Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ. Pesquisa realizada com recursos da FAPERJ. Recebido para publicação em outubro de 2000 e aprovado em março de 2002.

⁽²⁾ Professor do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ. CEP 23851-970 Seropédica (RJ). E-mail: nelmoura@ufrj.br; nelmazur@ufrj.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos, UFRRJ. E-mail: coliveira@ufrj.br

⁽⁴⁾ Bolsista do CNPq.

SUMMARY: *SOLUBILITY OF HEAVY METALS IN SOILS TREATED WITH ENRICHED SEWAGE SLUDGE*

Sewage sludges are nutrient-rich organic materials, thus presenting potential for agricultural use. The use of these materials, however, can be limited by the presence of heavy metals in their composition. This study tried to evaluate: (a) the solubility of Cd, Pb and Zn in soils treated with sewage sludge enriched with these metals; (b) the incubation time effect on distribution changes of Cd, Pb and Zn in their different chemical forms in two soils treated with sewage sludge enriched with these metals; (c) the influence of organic and inorganic sewage sludge fractions on the dynamics of these metals in the soil. A sewage sludge of urban sewer produced in the Station of Treatment of Ilha do Governador the (ETIG), Rio de Janeiro (RJ) was enriched by adding Cd, Pb, and Zn. After 20 incubation days, under constant humidity (50% g g⁻¹), the enriched sewage sludge was used for experiments with two soil samples: Yellow Red Latossol (LV) and Yellow Red Podzolic (PV). In the laboratory, the soil samples were incubated with 0; 20; 40 and 80 t ha⁻¹ of enriched sewage sludge. They were withdrawn after incubation periods of 4, 12, 16 and 160 weeks and analyzed by sequential extraction for their Cd, Pb and Zn contents. Soluble organic compounds were observed to form complexes with cadmium and zinc, maintaining elevated levels of these elements associated to the soluble fraction in water throughout the experiment. Most of the Pb, Cd, and Zn became linked to the hydroxylamine extractable fraction, due to the incorporation of inorganic Fe and Mn from the sewage sludge. Increasing incubation time caused a reduction of this fraction and an increase of the residual fraction, indicating a reduction in the solubility of these elements with time, thus diminishing contamination risks.

Index terms: Pb, Cd, Zn, sequential extraction, dynamic of heavy metals.

INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto é o resíduo insolúvel resultante do tratamento de águas residuais com a finalidade de torná-las o menos poluídas possível e permitir seu retorno ao ambiente sem que sejam agentes de poluição significativa (Chang & Diaz, 1994).

O destino do lodo de esgoto constitui, hoje, um dos grandes problemas da sociedade moderna, especialmente nos grandes centros. Segundo estimativa de Niagru & Pacyna (1988), a produção mundial de lodo de esgoto está em torno de 20.10⁹ t ano⁻¹. Nos Estados Unidos, são produzidos, anualmente, 5,3 milhões de toneladas de lodo e quantidades equivalentes são produzidas nos países da Europa Ocidental (Chang & Diaz, 1994).

Apesar das quantidades apreciáveis de nutrientes e matéria orgânica com efeitos benéficos do lodo (Roberts et al., 1988), este pode apresentar, também, uma série de elementos potencialmente tóxicos, principalmente metais pesados. As concentrações de metais pesados no lodo são determinadas pela atividade e pelo tipo de desenvolvimento urbano e industrial da área que abastece a estação de tratamento (Alloway, 1995).

Há evidências de que uma fração da matéria orgânica do lodo, resistente à decomposição, poderia quelatar metais pesados, proporcionando proteção contra a absorção desses elementos tóxicos pelas

plantas e contra a contaminação de cursos d'água (Canellas et al., 1999). Entretanto, outra fração ligada aos ácidos orgânicos solúveis poderia formar complexos solúveis com metais pesados ficando protegidos de reações com os grupos funcionais de componentes inorgânicos dos solos (Yamada et al., 1984). Segundo alguns pesquisadores (Neal & Sposito, 1986), os complexos orgânicos solúveis formados são provavelmente menos adsorvidos e, ou, precipitados e de menor disponibilidade para as plantas do que na forma de íons livres.

É provável que os resíduos inorgânicos presentes no lodo, tais como: fosfatos, silicatos, óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de Fe e Mn, contribuam para o aumento da retenção de metais pesados com o tempo de aplicação, reduzindo o risco de contaminação deste material (Mazur, 1997; Oliveira, 1998). Segundo McBride (1995), o regulamento da USEPA 503 tem permitido limites mais elevados de acumulação de metais pesados em solos agrícolas tratados com lodo de esgoto, baseando-se na capacidade desses compostos inorgânicos presentes no lodo em reter esses elementos, prevenindo, desta forma, que os metais pesados prejudiquem a capacidade produtiva ou a qualidade de culturas vegetais, por longos períodos de tempo.

De acordo com Pickering (1981), os métodos de extração seqüencial, apesar de serem complexos e, às vezes, não-específicos para determinada fase, mostram, de acordo com o ambiente, as variações

temporais e espaciais das frações químicas do solo, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento nas mesmas. As extrações seqüenciais têm sido aplicadas no fracionamento de metais pesados em solos incubados com lodo de esgoto (Oliveira, 1998); incubados com resíduos siderúrgicos (Amaral Sobrinho et al., 1998), e incubados com compostos de resíduos urbanos (Mazur, 1997).

Este trabalho objetivou não só verificar o efeito do tempo de contato nas mudanças da distribuição de Cd, Pb e Zn nas diferentes formas químicas de dois solos tratados com lodo de esgoto enriquecido com esses metais, mas também determinar a influência das frações (orgânica e inorgânica) do lodo na dinâmica de Cd, Pb e Zn no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Usou-se lodo de esgoto produzido na Estação de Tratamento da Ilha do Governador (ETIG), Rio de Janeiro (RJ). O processo usado para o tratamento de esgoto na ETIG é o de lodo ativado. A amostra de lodo de esgoto utilizada foi coletada, no dia 04/04/1995, de uma pilha de lodo tratado que tinha sido previamente misturada e depositada no pátio de armazenamento da ETIG. A coleta consistiu em retirar amostras simples do topo, meio e base da pilha de lodo, formando uma amostra composta (ABNT, 1985).

O lodo foi seco ao ar, destorroado, passado por peneira de malha de 2 mm e acondicionado em sacos plásticos. Posteriormente, foi caracterizado quimicamente após digestão nitroperclórica (Quadro 1) e submetido à extração seqüencial de metais pesados, pelo método de Keller & Védy (1994) modificado (Quadro 2).

Com o objetivo de avaliar a dinâmica e a disponibilidade de Cd, Pb e Zn, simulando situações

de solos altamente contaminados com metais pesados pela adição de lodo de esgoto, que, no caso do Brasil, poderão ocorrer em aterros sanitários que recebem grandes quantidades de resíduos urbanos, procedeu-se ao enriquecimento com esses elementos. As quantidades de metais adicionadas para o enriquecimento do lodo foram baseadas nas concentrações máximas de metais pesados permitidas em solos agrícolas nos EUA (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; McBride, 1995) e países membros da Comunidade Comum Européia (McGrath et al., 1994), de tal forma que os teores nos solos atingissem valores próximos e superiores aos estabelecidos nesses países para possibilitar o melhor conhecimento do potencial de disponibilidade de metais pesados de lodo altamente contaminado aplicado no solo. No enriquecimento, foram empregadas soluções de sulfato de cádmio, nitrato de chumbo e acetato de zinco. As concentrações finais de Cd, Pb e Zn, obtidas no lodo estudado, após o enriquecimento, foram de 1.667, 6.400 e 8.000 mg kg⁻¹, respectivamente.

Utilizaram-se amostras superficiais dos primeiros 20 cm de profundidade de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LV) e de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PV). Os materiais de solo foram secos ao ar, destorroados e passados em peneira de malha de 2 mm para obtenção de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). A caracterização física e química desses solos (Quadro 3) foi feita de acordo com o Manual de Métodos e Análise de Solos (EMBRAPA, 1997). Nas amostras de TFSA do LV e PV, foram adicionadas doses de lodo enriquecido em quantidades equivalentes a 0, 20, 40 e 80 t ha⁻¹, com vistas em obter na dose mais elevada (80 t ha⁻¹) concentrações de Cd, Pb e Zn superiores às estabelecidas por legislações e regulamentações, em solos agrícolas tratados com lodo, em alguns países.

Após a adição do lodo ao solo, as amostras foram homogeneizadas e acondicionadas em sacos

Quadro 1. Caracterização química e fracionamento da matéria orgânica do lodo de esgoto em estudo

pH _(H₂O)	C _{org}	N _{total}	MO ⁽¹⁾	P	K	Ca	Mg	C/N	Cu	Cd	Pb	Mn	Zn
(1:2,5)	g kg ⁻¹							mg kg ⁻¹					
7,0	186	21,5	335	8,0	1,8	25	5	8,65	47	0,75	82	60	217
Fracionamento da matéria orgânica ⁽²⁾							Fe _{dit.} ⁽⁴⁾	Fe _{ox.} ⁽⁵⁾	Al _{dit.}	Al _{ox.}	Si _{dit.}	Si _{ox.}	
Ácido húmico	Ácido fúlvico	AH/AF ⁽³⁾											
— g kg ⁻¹ de lodo —							mg kg ⁻¹						
0,96	4	0,24					653	464	127	132	23	15	

⁽¹⁾ Matéria orgânica. ⁽²⁾ Dados de Canellas et al. (1999). ⁽³⁾ Relação AH/AF = indicativo do grau de estabilização da matéria orgânica.

⁽⁴⁾ Extraído com ditionito de sódio. ⁽⁵⁾ Extraído com oxalato de amônio.

plásticos, em umidade equivalente à capacidade de campo. A manutenção da água no solo foi controlada por meio de pesagens periódicas, e as amostras foram mantidas em laboratório, em temperatura ambiente, para coletas periódicas. Nos tempos de incubação de: 4, 8, 16, 24 e 160 semanas, foram retiradas amostras de solos que continham as doses de lodo equivalentes a 0, 20, 40 e 80 t ha⁻¹, para a extração sequencial de Cd, Pb e Zn. O método adotado na extração sequencial foi o proposto por Keller & Védý (1994), com a alteração de que a fração residual foi determinada pela diferença entre o teor total e o somatório dos

teores encontrados na fração solúvel em água e as extraídas com NaNO₃ 1 mol L⁻¹, NH₂OH-HCl 0,1 mol L⁻¹, NH₂OH-HCl 1 mol L⁻¹ e H₂O₂ 30 %, conforme o esquema apresentado na figura 1.

Os teores totais dos metais pesados foram determinados a partir da abertura da amostra, com aquecimento de 1 g de solo, previamente pulverizado em almofariz de ágata, em banho-maria (95 °C), por 1 hora, com a mistura de 3 ml HNO₃ (65 %) e 2 ml HCl (30 %). Os teores de Cd, Pb e Zn presentes nos extratos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

Quadro 2. Extração sequencial de metais pesados da amostra de lodo de esgoto utilizada no experimento

	Cádmio		Chumbo		Zinco		Ferro		Manganês	
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
Água	0,09	12	0,67	1	2,27	1	0,00	0	44,89	16
NaNO ₃	0,10	13	0,00	0	4,23	2	0,00	0	11,64	4
Hidroxilamina 0,1 mol L ⁻¹	0,22	29	0,00	0	97,54	45	445,88	3	134,03	48
Hidroxilamina 1 mol L ⁻¹	0,25	33	76,21	93	99,20	46	5648,19	33	47,51	17
H ₂ O ₂	0,04	5	0,67	1	8,19	4	966,31	6	5,59	2
Residual	0,06	7	4,46	5	5,57	3	10010,88	59	3,52	1
Total	0,76		82,01		217,00		17071,26		247,18	

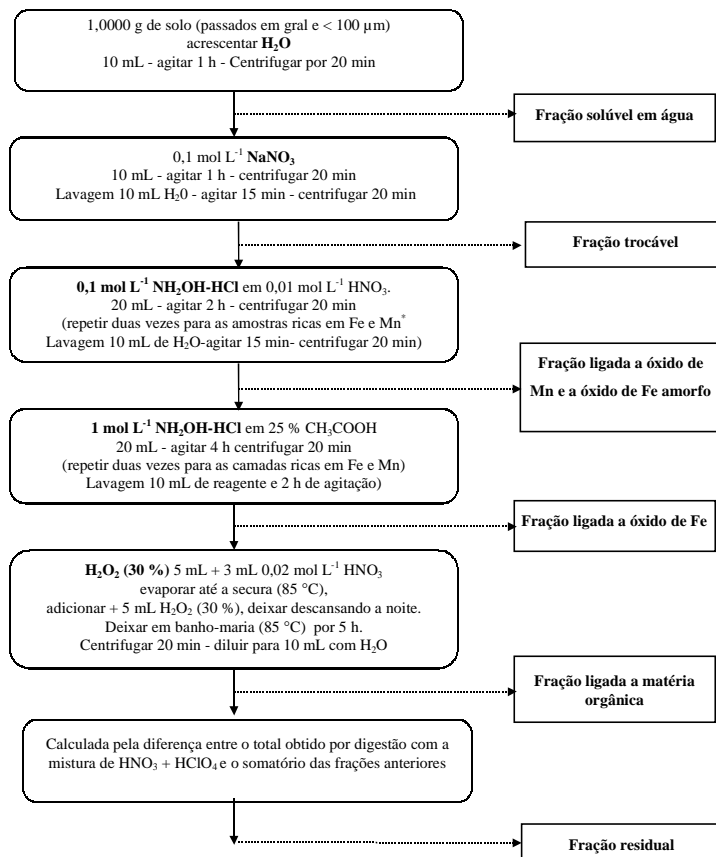


Figura 1. Esquema de extração sequencial de Keller & Védý (1994).

Quadro 3. Características físicas e químicas da camada arável dos solos em estudo

Solo	pH _{H2O}	C _{org.}	N _{Total}	MO ⁽¹⁾	C/N	P ⁽³⁾	Ca	Mg	K	Al	CTC ⁽²⁾	V	
	(1:2,5)	g kg ⁻¹				mg kg ⁻¹	cmolc kg ⁻¹					%	
LV	4,4	14,0	2,0	24,1	7,0	7	1,0	1,8	0,3	2,0	14,3	22	
PV	4,6	9,2	1,4	15,8	6,6	1	1,7	1,3	0,12	0,5	5,8	54	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	Argila	Areia	Silte	Ki	Kr	Classe textural	Mineralogia da fração argila
		%					g kg ⁻¹						
LV		18,6	15,5	10,0	2,88	2,43	550	350	100	2,04	0,50	Argila	Caulinita, Gipsita e Goethita
PV		17,4	13,7	7,7	1,88	2,79	430	470	100	2,15	0,55	Franco argilosa	Caulinita, Gipsita e Goethita

⁽¹⁾ Matéria orgânica. ⁽²⁾ Extraído com acetato de cálcio. ⁽³⁾ Extraído com HCl 0,05N e H₂SO₄ 0,025N.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cádmio

Analisando as mudanças das frações de Cd durante 24 semanas de incubação (Figura 2), observou-se que, nos solos LV e PV, a fração solúvel em água aumentou com o tempo de incubação. Comparando os dois solos, verificou-se, no entanto, que o aumento foi sensivelmente maior no solo PV, em decorrência da menor capacidade de adsorção deste solo. Considerando que o lodo de esgoto consiste num material rico em compostos orgânicos e com alto teor de ácido fúlvico solúvel (AH/AF = 0,24) (Quadro 1), parte do Cd pode estar complexada, em solução, por ácidos orgânicos. As moléculas orgânicas solúveis, de baixo peso molecular, formam complexos solúveis (quelatos) com os metais pesados (Alloway, 1995). Esses compostos orgânicos solúveis provavelmente apresentaram elevado grau de estabilidade, visto que o teor de Cd associado à fração extraída em água continuou relativamente alto, quando se avaliou a sua distribuição, nos dois solos na 160ª semana de incubação (Quadro 4).

Com relação à fração trocável, os solos apresentaram comportamento praticamente inverso: enquanto no solo LV (Figura 2a), com a aplicação das diferentes doses de lodo, o teor de Cd tendeu a aumentar até à 16ª semana de incubação, decrescendo em seguida; no solo PV (Figura 2b), houve tendência a decréscimo de Cd no início e posterior aumento, sendo esse efeito, nos dois solos, mais acentuado na dose de lodo de 80 t ha⁻¹. O comportamento desses dois solos reflete a diferença relacionada com o poder tampão, como discutido anteriormente. O LV, apresentando maior quantidade de colóides, reteve maior quantidade de Cd, promovendo, portanto, a mais rápida estabilização do sistema. No PV, percebeu-se que, até o período de incubação de 24 semanas, o sistema

manteve-se instável, demonstrando que, durante esse período de incubação, a labilidade do Cd, ou seja, a biodisponibilidade neste solo é superior quando comparada à do LV, resultando em maiores riscos de contaminação das águas subterrâneas e introdução na cadeia alimentar. Esse resultado reforça o já observado com a fração solúvel, discutida anteriormente.

Analisando a fração extraída com hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹, verificou-se que grande parte do Cd adicionado com o lodo, nos dois solos (Figura 2), permaneceu ligado a esta fração. Na dose mais elevada (80 t ha⁻¹), o teor de Cd variou de 51,69 a 57,76 mg kg⁻¹ (cerca de 86 % do total), no LV, e de 54,07 a 54,68 mg kg⁻¹ (cerca de 77 % do total), no PV. Nas doses de 20 e 40 t ha⁻¹, nos dois solos, os teores de Cd foram mais baixos e tenderam a decrescer durante as 24 semanas de incubação. A elevada adsorção de Cd na fração extraída com hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹, principalmente no PV, de mais baixo poder tampão, demonstra que, com a aplicação do lodo, também foram adicionados compostos inorgânicos capazes de adsorver metais de transição. No quadro 2 verificaram-se teores relativamente elevados de Fe e Mn reduzíveis com hidroxilamina. Os óxidos de Mn e óxidos de Fe presentes no lodo de esgoto são capazes de imobilizar também metais pesados por longo período de tempo (McBride, 1995; Mazur, 1997; Oliveira, 1998).

Comparando os teores do Cd ligado à fração extraída com hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹ com os teores das frações extraídas com hidroxilamina 1 mol L⁻¹ e residual, percebeu-se que essas duas frações mostraram-se muito inferiores, nos dois solos. Isto demonstra que, nos sistemas estudados, em grande parte, os compostos de Mn e de Fe pobremente cristalizados (amorfo) foram extraídos com hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹, enquanto os compostos inorgânicos mais cristalizados passaram a fazer

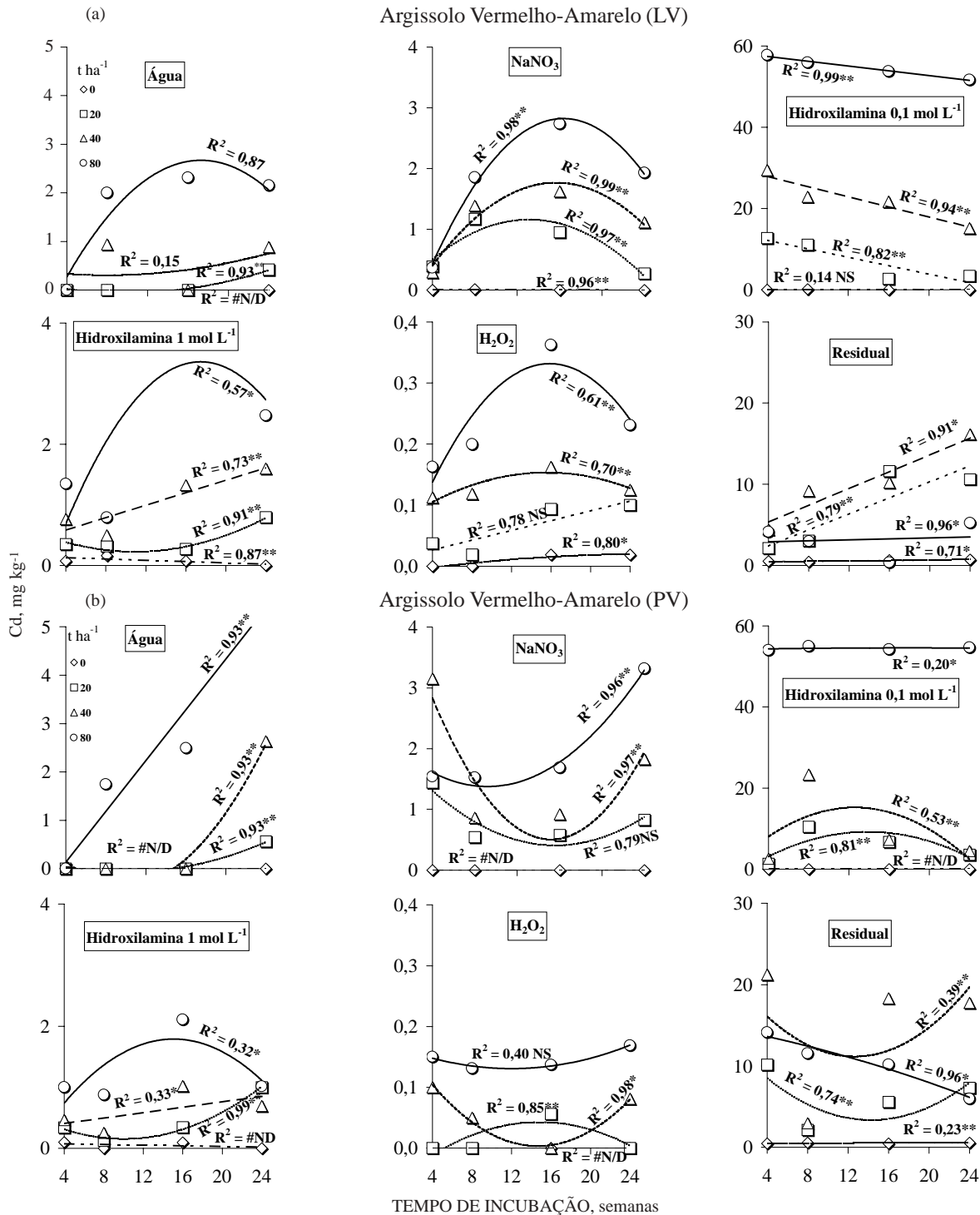


Figura 2. Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração sequencial de Cd nos solos LV (a) e PV (b).

parte da fração residual, restando apenas pequena fração que foi extraída com hidroxilamina 1,0 mol L⁻¹. A fração residual, nos dois solos, variou com a dose aplicada, sendo mais elevada nas doses de 20 e 40 t ha⁻¹; por outro lado, na dose de 80 t ha⁻¹, tendeu a decrescer.

Associando a fração residual com a fração extraível com hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹, em todas as doses de lodo estudadas, o aumento ocorrido no teor de Cd na fração residual, após a 12^a semana de incubação, correspondeu aproximadamente ao decréscimo ocorrido, na mesma etapa, na fração

Quadro 4. Distribuição das frações de Cd, Pb e Zn nos solos LV e PV, tratados com as doses de 0, 20, 40 e 80 t ha⁻¹ de lodo de esgoto enriquecido, na 160^a semana de incubação

Fração	Dose de lodo de esgoto															
	0		20		40		80									
	LV	PV	LV	PV	LV	PV	LV	PV	LV	PV	LV	PV	LV	PV	LV	PV
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
Cádmio																
Água	0,06	8	0,04	7	1,04	7	1,64	12	1,85	5	3,42	12	4,86	8	2,24	4
NaNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	0,10	13	0,05	9	2,33	15	0,65	5	5,72	16	0,63	2	11,38	18	1,05	2
Hidroxilamina 0,1 mol L ⁻¹	0,42	56	0,40	73	6,04	39	7,56	57	9,10	26	5,78	21	19,62	31	42,51	79
Hidroxilamina 1 mol L ⁻¹	0,02	3	0,01	2	1,51	10	0,74	6	0,86	2	1,40	5	0,77	1	1,57	3
H ₂ O ₂ 30 %	0,04	5	0,00	0	0,00	0	0,18	1	1,11	3	1,21	4	1,36	2	0,22	0
Residual	0,11	15	0,05	9	4,69	30	2,47	19	16,36	47	15,06	55	25,76	40	5,96	11
Total	0,75	100	0,55	100	15,61	100	13,24	100	35,00	100	27,50	100	63,75	100	53,55	100
Chumbo																
Água	0	0	0,71	4	0	0	0,9	1	1,09	1	1,24	1	2,3	1	0,00	0
NaNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	1,98	16	1,31	7	4,26	4	1,29	1	3,86	2	1,19	1	6,68	2	1,00	0
Hidroxilamina 0,1 mol L ⁻¹	1,03	8	3	17	22,15	19	33,19	29	20,6	11	73,04	36	47,26	14	126,6	38
Hidroxilamina 1 mol L ⁻¹	0,44	4	3,44	20	41,63	36	29,88	26	98,09	54	60,75	30	235,58	71	149,0	44
H ₂ O ₂ 30 %	0,00	0	0,74	4	5,76	5	2,43	2	0,21	0	2,51	1	1,33	0	1,3	0
Residual	8,71	72	8,35	48	42,74	37	47,26	41	58,85	32	63,84	32	38,51	12	58,3	17
Total	12,16	100	17,55	100	116,54	100	114,95	100	182,7	100	202,57	100	331,66	100	336,2	100
Zinco																
Água	1,03	4	0,25	1	2,06	2	10,92	8	10,60	5	30,90	15	21,77	7	13,61	4
NaNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	0,43	2	0,64	3	31,05	25	27,94	21	39,40	20	50,20	24	0,23	0	9,48	3
Hidroxilamina 0,1 mol L ⁻¹	1,31	5	0,18	1	44,49	35	45,58	34	67,80	34	53,30	26	154,40	47	37,47	11
Hidroxilamina 1 mol L ⁻¹	3,39	13	6,32	25	10,43	8	13,98	11	5,24	3	17,60	8	2,94	1	35,78	10
H ₂ O ₂ 30 %	0,25	1	3,58	14	6,88	5	6,89	5	5,73	3	7,58	4	18,02	5	9,26	3
Residual	18,80	75	14,10	56	30,79	24	27,06	20	70,30	35	47,80	23	134,20	40	244,70	70
Total	25,21	100	25,07	100	125,70	100	132,37	100	199,07	100	207,38	100	331,56	100	350,30	100

extraível com hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹, indicando que com o tempo de incubação o Cd adsorvido aos compostos inorgânicos amorfos de Mn e Fe foram-se tornando oclusos, à medida que esses compostos aumentaram o grau de cristalinidade, tornando-se, portanto, menos solúveis.

A mudança na distribuição das frações de Cd, com o tempo de incubação, fica mais evidente quando se analisa a distribuição na 160^a semana de incubação (Quadro 4). Na dose de 80 t ha⁻¹, os teores de Cd associados à fração extraível com hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹ foram de 19,62 mg kg⁻¹ (31 % do total) e de 42,51 mg kg⁻¹ (60 % do total), no LV e PV, respectivamente. Esses valores foram inferiores aos da 4^a semana de incubação (57,76 mg kg⁻¹, 91 % do total e 54,67 mg kg⁻¹, 76 % do total). Por outro lado, a fração residual, entre essas duas avaliações (4^a e 160^a semanas) aumentou em 21,64 mg kg⁻¹ (34 %) e 9,51 mg kg⁻¹ (13 %) nos solos LV e PV, respectivamente.

Quanto à fração ligada à matéria orgânica estabilizada, verificou-se que, em ambos os solos, esta apresenta baixa intensidade, demonstrando que, nos sistemas estudados, a maior contribuição da matéria

orgânica proveniente do lodo provavelmente está associada à fração solúvel, conforme discutido anteriormente.

Chumbo

Na figura 3, são mostradas as mudanças ocorridas nos teores de Pb das diferentes frações, nos solos (LV e PV) que receberam lodo de esgoto enriquecido com metais pesados, durante 24 semanas de incubação. Analisando a fração solúvel em água, encontra-se que, de modo geral, em todos os tratamentos, os teores de Pb tenderam a aumentar até à 16^a semana, decrescendo a partir desse período, tendo sido no solo PV (Figura 3b) os teores de Pb mais elevados, em todos os períodos. A fração trocável, por outro lado, tendeu a aumentar com o tempo de incubação, na maioria dos tratamentos, sendo os aumentos mais pronunciados no PV. Teores mais elevados de Pb associados a essas frações mais lábeis, no solo PV, podem ser atribuídos ao menor poder tampão deste solo, indicando maior biodisponibilidade de Pb nesse solo. Comparando os teores de Pb na fração solúvel em água com os de Cd, após 24 semanas de incubação (Figura 2), teores

de Pb foram inferiores, indicando que, diferentemente do Cd, nos sistemas estudados, o Pb mostrou maior afinidade por hidroxilas na superfície das partículas do solo.

Avaliando as frações extraídas com hidroxilamina nas concentrações 0,1 e 1 mol L⁻¹, a maior parte do

Pb contido nos sistemas estudados mostrou-se associada a essas frações, o que é compatível com o comportamento típico deste elemento observado em solos contaminados, isto é, alta retenção (Elliott et al., 1986), baixa mobilidade (Amaral Sobrinho et al., 1998) e baixa biodisponibilidade

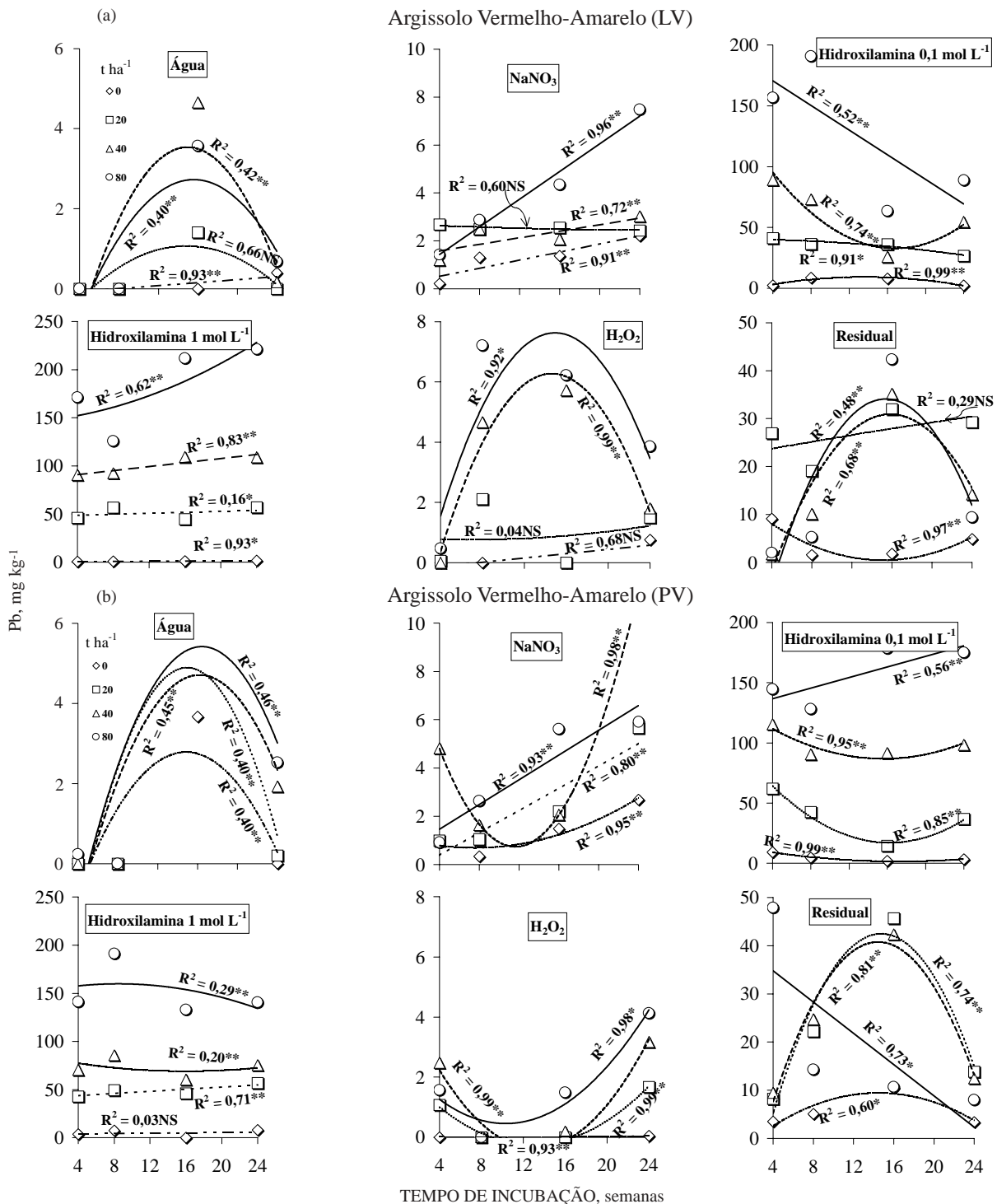


Figura 3. Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração sequencial de Pb nos solos LV(a) e PV(b).

(Alloway, 1995). Tais características estão associadas à elevada afinidade deste metal com as frações, óxido e residual, consideradas de baixa solubilidade (Sheppard & Thibault 1992).

Por outro lado, o Pb associado à fração residual decresceu com o aumento da dose do lodo aplicado, indicando que a crescente incorporação de compostos inorgânicos, tais como: óxidos, hidróxidos e oxidróxidos de Fe e Mn, através do lodo, contribuiu, provavelmente, para que grande parte do Pb estivesse ligado a essas frações extraíveis com hidroxilamina.

Analisando as mudanças nos teores de Pb, durante 24 semanas de incubação nessas frações, verificou-se que, no solo LV, ocorreu decréscimo mais acentuado na fração extraível com hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹ e, no mesmo período, aumento na fração extraível com hidroxilamina 1 mol L⁻¹ e residual, indicando, como já discutido anteriormente, que, ao longo do período de incubação, os compostos inorgânicos de Mn e Fe passaram a fazer parte de um grupo de compostos mais estáveis. As mudanças na distribuição dessas frações de Pb foram mais acentuadas na 160^a semana de incubação (Quadro 4), quando se observou um decréscimo acentuado na fração extraída com hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹ com conseqüente aumento, principalmente da fração residual, indicando aumento de estabilidade (diminuição da biodisponibilidade) dos sistemas com o tempo de incubação.

Zinco

Analisando as mudanças ocorridas nas frações de zinco (Figura 4), ao longo do tempo de incubação, verificou-se que, na fração solúvel em água, os teores de zinco foram relativamente elevados quando comparados aos do Cd (Figura 2) e principalmente aos do Pb (Figura 3), alcançando, na dose de 80 t ha⁻¹ na 24^a semana, 55,75 mg kg⁻¹ (cerca de 17 % do total), no solo LV, e 133,39 mg kg⁻¹ (cerca de 35 % do total), no solo PV. O teor de zinco associado à fração trocável nos dois solos também foi elevado. No PV, os teores de Zn da fração solúvel em água e trocável, em geral, aumentaram a partir da 16^a semana, atingindo valores mais elevados no final do período de incubação, superando sensivelmente o LV, similar ao ocorrido com Cd e Pb (Figuras 2 e 3), atribuindo-se esse resultado ao maior poder tampão do solo LV. Na fração solúvel em água, de forma semelhante ao ocorrido com o Cd, é provável que parte do zinco esteja associada a compostos orgânicos solúveis.

Conforme pode ser observado no quadro 1, o lodo utilizado apresentou baixa relação AH/AF (0,24), indicando maior possibilidade de o lodo formar quelatos solúveis. Compostos orgânicos

simples, como aminoácidos e ácidos fosfóricos, assim como as frações ácidos fúlvicos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, são complexantes efetivos ou agentes quelatantes de Zn.

Deve-se destacar que, diferentemente do Cd e Pb, o Zn na fração solúvel em água manteve-se em teores relativamente elevados, ainda presentes, no período de 160 semanas de incubação (Quadro 4). Segundo Kiekens (1995), os ácidos fúlvicos formam quelatos com os íons Zn em uma ampla faixa de pH, dessa forma aumentando a solubilidade e, conseqüentemente, a mobilidade desse elemento. De acordo com este autor, grande parte do zinco presente na solução do solo e em águas superficiais parece estar ligada a um composto de coloração amarelada e com propriedades semelhantes às do ácido fúlvico. Resultados semelhantes foram observados por Hodgson et al. (1969) em lixiviados do solo, verificando que 60 a 70 % do Zn solúvel estavam associados a complexos orgânicos solúveis.

Na fração extraída com hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹, os teores de Zn, nos dois solos, foram elevados, representando, em média, 34 a 52 % do total do Zn presente nos sistemas. Os altos teores de Zn associados a esta fração também foram encontrados para os outros elementos estudados (Cd e Pb) e podem ser atribuídos à incorporação de compostos inorgânicos em decorrência da adição do lodo, principalmente no solo PV (Figura 4b). Após a 12^a semana de incubação, os teores de Zn ligados a essa fração decresceram, sendo esse decréscimo acompanhado pelo aumento principalmente da fração solúvel em água. O decréscimo no teor de Zn, na fração hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹, pode ter sido ocasionado pela dessorção provocada pelos teores elevados de Pb presentes no sistema.

Em estudos de seletividade de adsorção de metais pesados, o chumbo apresenta maior afinidade que o Zn pelos adsorventes (argilas e matéria orgânica) presentes nos solos (McBride, 1989). Outra hipótese é que o Zn, por afinidade, formaria mais facilmente complexos com ácidos orgânicos solúveis do que com os grupamentos funcionais hidroxilas na superfície dos sólidos inorgânicos, favorecendo, conseqüentemente, o deslocamento desse elemento para a solução e posterior complexação.

Na 160^a semana de incubação (Quadro 4), a fração residual aumentou em quase todos os tratamentos estudados, ocorrendo decréscimo nas demais frações, sendo o decréscimo mais pronunciado nas frações mais lábeis, demonstrando que, com o tempo de incubação, o sistema tendeu a alcançar maior estabilidade, de forma semelhante ao observado para o cádmio.

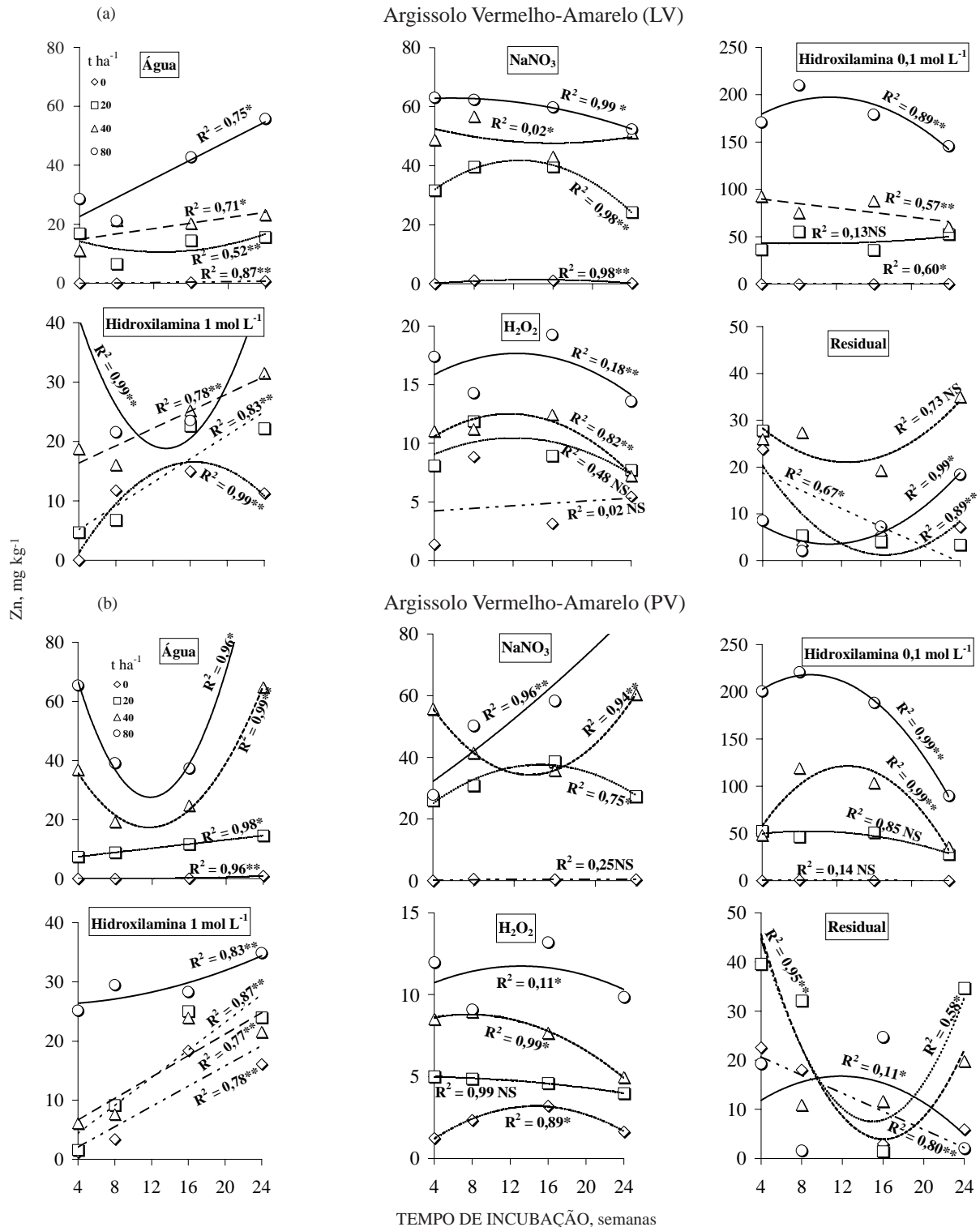


Figura 4. Efeito de tempo de incubação e dose de lodo de esgoto na extração seqüencial de Zn nos solos LV(a) e PV(b).

CONCLUSÕES

1. Com a adição de lodo de esgoto enriquecido aos solos, compostos orgânicos solúveis formaram

complexos com os metais, principalmente com zinco e cádmio, determinando teores consideráveis dos metais na fração solúvel em água.

2. Os compostos inorgânicos de ferro e manganês, incorporados ao solo com o lodo de esgoto (entre 20 e 80 t ha⁻¹), interferiram sensivelmente na adsorção dos metais pesados em estudo, estando o cádmio (51 a 71 %, no solo LV; 35 a 75 %, no solo PV); zinco (de 47 a 60 %, no solo LV; 45 a 51 %, no solo PV), e chumbo (70 a 91 %, no solo LV; 84 a 90 % no solo PV) associados à fração extraível com hidroxilamina.

3. Com o tempo de incubação, decresceram os teores de Cd, Pb e Zn associados a compostos de Fe e Mn e aumentou a fração residual, indicando que a solubilidade dos metais em estudo decresceu com o tempo de incubação.

LITERATURA CITADA

- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. London, Blackie A & P, 1995. 368p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X; COSTA, L.M. & OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. R. Bras. Ci. Solo, 22:345-353, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Amostragem de resíduos sólidos. Projeto 1.63.02-004, São Paulo, 1985. 25p.
- CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MORAES, A. & RUMJAMEK, V.M. Adsorção de Cu⁺² e Cd⁺² em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. Ci. Rural, 29:21-26, 1999.
- CHANG, A.C. & DIAZ, J.L. Foreword Symposium ID20: Rational use of sewage sludge and other waste material in agriculture. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 15., Acapulco, 1994. Proceedings. Acapulco, 1994. p.427-429.
- ELLIOTT, H.A.; LIBERATI, M.R. & HUANG, C.P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. J. Environ. Qual., 15:214-219, 1986.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solos. Rio de Janeiro, EMBRAPA/CNPS, 1997. 212p.
- HODGSON, J.F.; LINDSAY, W.L. & TRIERWEILER, J.F. Micronutrient cation complexing in soil solution: II. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 30:719-723, 1969.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, Florida, CRC Press, 1992. 315p.
- KELLER, C. & VÉDY, J.C. Distribution of cadmium fractions in two forest soils. J. Environ. Qual., 23:987-999, 1994.
- KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J., ed. Heavy metals in soils. New York, John Wiley, 1995. p.261-277.
- MAZUR, N. Níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduos sólidos urbanos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 129p. (Tese de Doutorado)
- McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective. J. Environ. Qual., 24:5-18, 1995.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. Adv. Soil Sci., 10:1-56, 1989.
- McGRATH, S.P. Long-term studies of metal transfers following application of sewage sludge. In: COUGHTREY, P.J.; MARTIN, M.H. & UNSWORTH, M.H., eds. Pollutant, transport and fate in ecosystems. Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1994. p.301-317.
- NEAL, R.H. & SPOSITO, G. Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations. Soil Sci., 142:164-172, 1986.
- NIAGRU, J.O. & PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature, 333:134-139, 1988.
- OLIVEIRA, C. Avaliação do potencial de contaminação de dois solos agrícolas com lodo de esgoto enriquecido com cádmio, chumbo e zinco. Seropédica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998. 191p. (Tese de Doutorado)
- PICKERING, W.F. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. CRC Critical Rev. Anal. Chem., 11:233-266, 1981.
- ROBERTS, J.A.; DANIELS, W.L.; BELL, J.C. & MARTENS, D.C. Tall fescue production and nutrient status on southwest Virginia mine soils. J. Environ. Qual., 17:55-62, 1988.
- SHEPPARD, M.I. & THIBAUT, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metal from soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 56:415-423, 1992.
- YAMADA, R.; IMAIUMI, M. & SANO, K. Behaviour of heavy metals in soil treated successively with sewage sludge (I). Res. Bull. Aichi-Ken Agric. Res. Centre, 16:228-238, 1984.