

ABSORÇÃO DE METAIS PESADOS DO LODO DE ESGOTO PELO FEIJOEIRO
(*Phaseolus vulgaris* L.)

HEAVY METAL UPTAKE OF THE SEWAGE SLUDGE BY BEAN PLANTS
(*Phaseolus vulgaris* L.)

Mário Miyazawa^{1,*}, Edson L. de Oliveira¹, Mauro S. Parra¹, Miyuki Yamashita².

1- Pesquisadores do Instituto Agrônomo do Paraná - IAPAR; C. Postal 481, CEP 86.001-970, Londrina, PR, Brasil. 2 - Acadêmico Universidade Estadual de Londrina; 1,2 - Bolsistas do CNPq.

ABSTRACT

Toxicity and uptake of heavy metals of sewage sludge by beans (*Phaseolus vulgaris* L.) were evaluated in green house experiments. Treatments consisted of 1,0 ; 2,0 and 5,0% (m/m) of dry sewage sludge, collected from Londrina (Bom Retiro and ETE-Sul) and Curitiba (ETE-Belém and RALF). Bean (variety IAPAR 57) was sown three times at 0, 120 and 240 days after the treatments have been applied. Contents of Cd, Cr, Co, Cu, Ni, and Pb in bean tissues cultivated with 5,0% (m/m) of all sewage sludge were similar to the control and Ba contents were reduced by increasing the quantity of sewage sludge in the soil. The Zn content in tissue bean increased from 86 mg kg⁻¹ of control to 462 mg kg⁻¹ by applying 5% (m/m) of sewage sludge in soil, but plant beans did not show toxicity symptoms. The addition of 5% (m/m) of sewage sludge increased Mn content in plants, from 193 mg kg⁻¹ of control to 1.960 mg kg⁻¹, showing toxicity in bean leaves when the contents were more than 500 mg kg⁻¹. The addition of sewage sludges in soils increased only available Zn carbonate and Cu organic species.

Key words: *Phaseolus vulgaris* L., heavy metal, metal toxicity, metal fractionation.

INTRODUÇÃO

O esgoto urbano, constituído basicamente de dejetos humanos e detritos domésticos, é uma das principais fontes da poluição ambiental, requerendo, portanto, tratamento prévio antes de ser descartado no ambiente. O tratamento do esgoto produz, como subproduto, um resíduo de consistência pastosa com alto teor de umidade e de substâncias químicas inorgânicas e orgânicas, comumente denominado de lodo de esgoto.

* Autor correspondente

Devido aos altos teores de N, P, K, Ca, Mg e S encontrados no lodo de esgoto, este material é uma fonte alternativa potencial de nutrientes para as plantas. Entretanto, a presença de microrganismos patogênicos (coliformes fecais, salmonelas, etc.), compostos orgânicos tóxicos (inseticidas, herbicidas, fungicidas e outros) e metais pesados (Cd, Hg, Pb, Cr, Cu etc.) nestes resíduos, é uma das principais limitações para seu uso na agricultura (ALLOWAY, 1990; TILLER, 1989 e TSADILAS et al., 1995).

A população de microrganismos patogênicos é controlável pela adição de CaO para elevação do pH acima de 12 e pelo aquecimento a temperaturas superiores a 60°C (MOSKALEWSKI et al., 1996). Além disso, ocorre uma competição natural entre os microrganismos naturais do solo e os patogênicos do lodo de esgoto. Os compostos orgânicos tóxicos são decompostos por microrganismos do solo e por reações fotoquímicas, oxidação/redução, adsorção e volatilização. Por outro lado, os metais pesados podem permanecer no solo por longo tempo.

Os metais pesados do lodo de esgoto aplicados no solo, podem contaminar o homem e animais através das plantas, da água ou pela poeira, sendo que, o principal meio de contaminação é o consumo de plantas contendo esses metais (MANUZA et al., 1995). No solo, a solubilidade dos metais pesados em água é geralmente baixa, visto que formam complexos estáveis com os ligantes orgânicos e compostos insolúveis de CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- e S^{2-} , entre outros (ALLOWAY, 1990; TILLER, 1989 ELLIOTT et al., 1986 e LAKE et al., 1984).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito imediato e residual do lodo de esgoto urbano na absorção e toxidez de metais pesados para feijoeiro .

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi desenvolvido em casa de vegetação, em vasos contendo 3 kg de amostras de solo de um latossolo roxo distrófico (LRd), coletadas na camada de 0 - 20 cm de profundidade, secas e tamizadas em peneira de 4 mm. As características químicas e físicas do solo determinadas, respectivamente, segundo PAVAN et al. (1992) e EMBRAPA (1979), são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características químicas e físicas do solo utilizado na incubação.

pH CaCl ₂ 0,01M	Al	Ca	Mg	K	P	C	Argila	Silte	Areia
	-----	cmol _c dm ⁻³	-----		mg kg ⁻¹	-----	g kg ⁻¹	-----	
4,6	0,27	4,72	1,78	0,12	2,2	13,8	770	90	140

Os tratamentos, dispostos em blocos casualizados com duas repetições, constaram da aplicação de 1, 2 e 5% (m/m) de base seca de lodo de esgoto no solo e homogeneizado. As amostras de lodos foram obtidas nas Estações de Tratamento Bom Retiro e ETE-Sul, ambas na cidade de Londrina - PR, e na Estação de Tratamento ETE-Belém e do digestor RALF em Curitiba - PR. Os teores de metais pesados determinados nas amostras dos lodos de esgoto são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Teores de metais pesados determinados nas diferentes fontes de lodos de esgoto.

Fonte	Zn	Cu	Co	Ni	Cd	Pb	Cr	Ba	Mn
	----- mg kg ⁻¹ -----								
Bom retiro	1.540	390	10,0	71	<1,0	134	167	275	333
ETE-Sul	1.700	413	9,0	50	<1,0	98	99	278	200
ETE-Belém	1.410	209	10,8	39	<1,0	87	125	617	608
RALF	610	100	6,2	26	<1,0	58	100	123	116

Foram realizados três cultivos sucessivos de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.), variedade IAPAR 57, aos 0, 120 e 240 dias após a adição de lodo no solo, mantendo-se 5 plantas/vaso. Após 30 dias da emergência as plantas foram colhidas, secas em estufa com circulação forçada de ar à 60 °C, pesadas e moídas em moinho de navalhas equipado com peneira de 1 mm. Os metais Mn, Cu, Zn, Ba, Cd, Co, Cr, Ni e Pb extraídos em HCl 1N (MIYAZAWA et al., 1984), foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em um espectrômetro Thermo Jarrel - Ash ICAP 61E (ICP-EAS).

Após o terceiro cultivo, foi efetuado um fracionamento de metais pesados em amostras de solo do tratamento com 5% (m/m) de lodo de esgoto, mediante extrações sequenciais com NH₄OAc 1M pH4,5, NaOH 0,5M e Na-EDTA 0,05M e denominados, respectivamente, de espécies disponíveis, orgânicas e carbonatos. Os procedimentos analíticos para o fracionamento dos metais foram os seguintes (LAKE et al., 1984): a) Espécies disponíveis. Transferiu-se 2,0 g de uma amostra de solo com partículas < 0,5 mm para tubo de centrífuga de 50 ml, adicionou-

se 20 ml de NH_4OAc 1 M, pH 4,8, agitou-se durante 16 h, centrifugou-se e transferiu-se o sobrenadante para tubo de ensaio;

b) Espécies orgânicas. Adicionou-se 20 ml de H_2O no decantado do tubo de centrífuga da extração das espécies disponíveis, agitou-se durante 15 minutos, centrifugou-se e descartou-se o sobrenadante. Em seguida, adicionou-se 20 ml de NaOH 0,5 M no decantado, agitou-se durante 16 h. Após a centrifugação, transferiu-se o sobrenadante para um tubo de ensaio;

c) Carbonatos. Após procedimento de lavagem da amostra com H_2O , de forma idêntica ao efetuado para determinação da espécie orgânica, adicionou-se 20 ml de Na-EDTA 0,05 M no decantado, agitou-se durante 6 h. Após a centrifugação, o sobrenadante foi transferido para um tubo de ensaio.

Os metais Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido, em um espectrômetro Thermo Jarrel - Ash ICAP 61E (ICP-EAS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantidade de lodo de esgoto recomendada por órgãos internacionais para uso agrícola é em torno de $6 \text{ Mg ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$. Essa quantidade é baseada nos teores médios de contaminantes (metais pesados, NO_3^- , e outros). Neste experimento foi aplicado 1, 2 e 5 % (m/m em base seca), cujas quantidades equivalem, respectivamente, a 20, 40 e 100 Mg ha^{-1} de lodo, considerando-se a densidade do solo igual a 1 g cm^{-3} e uma camada arável de 0 - 20 cm. Estas quantidades foram até 16,7 vezes superiores às recomendadas. As altas doses de lodo utilizadas tiveram o objetivo de intensificar a absorção e/ou toxidez por metais pesados, bem como avaliar o seu efeito residual para o feijoeiro.

Concentrações de Metais Pesados em Feijoeiro

Zinco

Entre os metais pesados estudados, os teores de Zn foram os mais elevados em todos os lodos e variaram de 610 a 1700 mg kg^{-1} (Tabela 2). De um modo geral, os teores médios de Zn no tecido de feijoeiro não apresentaram variações substanciais entre os cultivos efetuados e o teor médio da testemunha foi 86 mg kg^{-1} (Tabela 3).

Tabela 3 - Teores de Cu e Zn na parte aérea de feijoeiro.

Tratamentos		Sequência de cultivos								
Fontes	%	1 ^o	2 ^o	3 ^o	Média	1 ^o	2 ^o	3 ^o	Média	
		-----	Zn, mg kg ⁻¹			-----	-----	Cu, mg kg ⁻¹		
Testemunha		95	87	77	86	10.3	13.2	6.7	10.1	
	1	104	105	113	107	9.2	11.8	8.7	10.2	
Bom Retiro	2	137	118	117	124	10.5	13.1	8.4	10.7	
	5	326	211	244	260	12.7	13.0	7.3	11.0	
	1	143	130	143	138	10.3	12.0	7.0	9.8	
ETE-Sul	2	203	163	209	192	12.5	13.2	7.7	11.1	
	5	411	467	509	462	13.7	15.0	8.1	12.3	
	1	79	86	81	82	8.3	11.1	4.9	8.1	
ETE-Belém	2	71	86	97	85	9.7	11.3	4.7	8.6	
	5	122	98	190	137	13.1	12.7	8.3	11.4	
	1	86	93	82	87	11.8	13.1	7.1	10.7	
RALF	2	87	78	65	77	10.5	12.5	6.1	9.7	
	5	94	128	89	102	8.5	13.2	6.1	9.3	

Com exceção dos lodos ETE-Belém e RALF nas doses de 1 e 2 %, as demais fontes e quantidades utilizadas promoveram aumentos consideráveis nos teores de Zn no feijoeiro, sendo os mais expressivos aqueles obtidos com os lodos ETE-Sul nas doses de 2 e 5 % e no Bom Retiro 5 %. Observou-se ainda que a absorção de Zn destas fontes apresentou tendência exponencial em relação às quantidades fornecidas pelos lodos. Salienta-se contudo, que embora as quantidades de Zn adicionadas ao solo por estes lodos fossem semelhantes, os teores de Zn em plantas de feijoeiro cultivado com o lodo ETE-Sul foram consideravelmente superiores, principalmente nas doses de 2 e 5%. Este fato sugere que, das espécies Zn²⁺, ZnO, Zn(OH)₂, Zn(CO)₃, ZnS e complexos orgânicos de Zn (ALLOWAY, 1960), passíveis de serem encontrados em lodos de esgoto, o ETE-Sul apresentava, possivelmente, as espécies com maior solubilidade e mobilidade no solo.

Embora fossem observados altos teores de Zn no tecido do feijoeiro, as plantas não apresentaram alterações na coloração das folhas ou outros sintomas visuais que indicassem toxidez pelo elemento.

Cobre

As concentrações de Cu nos lodos foram de 390, 413, 209 e 100 mg kg⁻¹, respectivamente para Bom Retiro, ETE-Sul, ETE-Belém e RALF, enquanto que os teores nas plantas de feijoeiro variaram de 4,7 a 15,0 mg kg⁻¹ (Tabela 3). Os resultados evidenciaram, em todas doses e lodos aplicados, um consistente aumento nos teores de Cu no tecido de feijoeiro do segundo cultivo em relação aos demais. Entretanto, estas variações podem estar relacionadas às condições ambientais, visto que a concentrações de Cu na testemunha mostrou comportamento semelhante aos demais tratamentos.

O uso do lodo ETE-Sul na dose de 5% (m/m) proporcionou a aplicação equivalente a 41,3 kg ha⁻¹ de Cu, mas apesar da alta quantidade, o aumento relativo de Cu na planta foi de apenas 21%. A provável razão da baixa absorção de Cu pelas plantas, comparada ao Zn, é a alta afinidade deste elemento por ligantes orgânicos do solo, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos, e do próprio composto, formando complexos estáveis e reduzindo a fração da espécie livre Cu²⁺ (TILLER, 1989 e LAKE et al., 1984).

Manganês

O manganês, embora seja um metal pesado, não é considerado poluente devido sua abundância no solo, cujas concentrações variando de 200 - 3000 mg kg⁻¹, é inferior apenas às concentrações de Fe, Al e Ca. É um micronutriente essencial para plantas e animais e seus teores normais em plantas de feijoeiro variam entre 30 e 300 mg kg⁻¹.

As concentrações de Mn nos lodos de esgoto utilizados neste experimento variaram de 116 a 608 mg kg⁻¹ e proporcionaram aplicações de Mn variando de 1 a 30 mg kg⁻¹. Salienta-se contudo, que as concentrações do elemento no lodo foram muito inferiores a concentração de Mn total do LRd, 1900 mg kg⁻¹, utilizado neste experimento.

Os efeitos dos lodos de esgoto em diferentes dosagens nas concentrações de Mn no feijoeiro são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Teores de Mn e Ba na parte aérea de feijoeiro.

Tratamentos		Sequência de cultivos							
Fontes	%	1 ^o	2 ^o	3 ^o	Média	1 ^o	2 ^o	3 ^o	Média
		----- Mn, mg kg ⁻¹ -----				----- Ba, mg kg ⁻¹ -----			
Testemunha		217	245	117	193	51	36	32	40
	1	239	371	134	248	30	41	32	34
Bom Retiro	2	212	282	152	215	23	24	28	24
	5	355	453	138	315	18	15	27	20
	1	168	195	120	161	33	25	27	28
ETE-Sul	2	244	512	130	295	26	29	25	27
	5	256	400	249	302	21	23	28	24
	1	233	1350	155	579	22	39	21	26
ETE-Belém	2	269	1370	542	727	19	22	17	19
	5	795	2790	2310	1960	15	13	17	15
	1	197	301	115	204	37	34	27	33
RALF	2	172	168	105	148	29	34	24	29
	5	307	213	90	203	20	30	27	26

Os resultados evidenciam, de modo geral, que os lodos utilizados aumentaram as concentrações de Mn no feijoeiro, em relação à testemunha, principalmente na dose de 5%. Observa-se ainda, que as concentrações médias de Mn no tecido de feijoeiro, para cada lodo empregado, estavam relacionadas com as concentrações do elemento no lodo. Desta forma, verificou-se que as maiores concentrações foram obtidas com aplicação do lodo ETE-Belém e as menores com o RALF; este, em algumas determinações, proporcionou concentrações menores que as obtidas nas plantas do tratamento testemunha. Salienta-se contudo, que os teores de Mn obtidos com o lodo ETE-Belém na dose de 5%, no primeiro e terceiro cultivos e em todas doses no segundo cultivo foram substancialmente superiores a 300 mg kg⁻¹. Nestas condições as plantas de feijoeiro evidenciaram sintomas de toxidez pelo elemento. Altas concentrações deste elemento em plantas de milho foram também observadas em experimentos conduzidos em casa de vegetação (OLIVEIRA, 1982).

Com exceção do lodo RALF, mas de maneira semelhante ao comportamento verificado com as concentrações de Cu, os demais lodos proporcionaram aumento substancial nos teores de Mn no feijoeiro no segundo cultivo em relação aos demais. Estes aumentos foram, provavelmente, devido ao cultivo do feijoeiro em janeiro, cujas temperaturas no interior da casa de vegetação, durante o cultivo e no período de intervalo entre o primeiro e o segundo

cultivos (outubro/dezembro), foram superiores a 45 °C. Este comportamento baseia-se nas observações de MIYAZAWA et al., (1993) que determinaram aumento na disponibilidade de Mn em amostras de solo submetidas à secagem em estufa ou pela luz solar.

Bário

O teores de Ba determinados nos lodos Bom Retiro, ETE-Sul, ETE-Belém e RALF foram, respectivamente, 275, 278, 617 e 123 mg kg⁻¹ e as quantidades aplicadas ao solo pelos diferentes tratamentos variaram de 1,23 a 6,17 mg kg⁻¹.

As concentrações médias de Ba no tecido do feijoeiro, obtidas com aplicação de lodo, foram inferiores às obtidas nas plantas do tratamento testemunha (40 mg kg⁻¹) (Tabela 4). Aspecto importante a ressaltar é a consistente redução nos teores de Ba no tecido das plantas com o aumento das doses de lodo, independente da fonte utilizada. Este fato sugere que, não só o Ba contido no lodo estava em uma forma indisponível mas que diferentes substâncias contidas no lodo promoveram a indisponibilidade do Ba do solo.

Cobalto e Níquel

Os teores médios de Co e Ni no tecido de feijoeiro na ausência de lodo foram de 1,51 e 2,97 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 5). Com exceção do teor de Co no tratamento com 5 % de ETE-Belém, os teores do elemento dos demais tratamentos foram semelhantes ou inferiores aos observados na testemunha. Os teores de Ni no tecido do feijoeiro foram ligeiramente superiores aos obtidos nas plantas do tratamento testemunha somente com a aplicação do lodo Bom Retiro e o ETE-Sul. A baixa absorção de Co e Ni pelo feijoeiro foi, provavelmente, devido a baixa concentração destes metais nos lodos. As maiores concentrações de Co e Ni nos lodos estudados foram 10,8 e 71 mg kg⁻¹, respectivamente, e eram próximas ao limite inferior de aceitabilidade destes metais em lodo de esgoto urbano (ALLOWAY, 1990).

Tabela 5 - Teores de Co e Ni na parte aérea de feijoeiro.

Tratamentos		Sequência de cultivos							
Fontes	%	1 ^o	2 ^o	3 ^o	Média	1 ^o	2 ^o	3 ^o	Média
		----- Co, mg kg ⁻¹ -----				----- Ni, mg kg ⁻¹ -----			
Testemunha		1,48	2.04	<1,0	1.51	3.18	3.37	2.36	2.97
	1	<1,0	2.02	<1,0	1.34	3.81	4.64	2.48	3.64
Bom Retiro	2	<1,0	1.85	<1,0	1.28	4.68	4.50	2.75	3.98
	5	1.31	2.01	<1,0	1.44	4.98	4.30	2.78	4.02
	1	1.08	1.66	<1,0	1.25	3.04	3.85	2.38	3.09
ETE-Sul	2	1.31	1.90	<1,0	1.40	3.64	3.52	2.23	3.13
	5	1.32	1.95	<1,0	1.42	3.61	4.05	2.39	3.35
	1	1.03	2.41	<1,0	1.48	2.64	4.27	2.26	3.06
ETE-Belém	2	1.31	2.46	1.02	1.60	2.11	3.26	2.00	2.46
	5	2.12	4.56	3.07	3.46	2.59	3.49	2.58	2.89
	1	1.32	1.96	<1,0	1.43	2.32	3.21	<2,0	2.51
RALF	2	1.27	1.65	<1,0	1.31	2.11	2.92	<2,0	2.34
	5	1.65	1.90	<1,0	1.52	2.00	3.49	<2,0	2.50

Cádmio, Cromo e Chumbo

Os metais Cd, Cr e Pb são alguns dos metais pesados mais tóxicos presentes em lodos de esgotos urbanos. As faixas de seus teores em lodos citados na literatura variam 1 - 3.410 ; 8 - 40.600 ; e 29 - 3.600 mg kg⁻¹, respectivamente para Cd, Cr e Pb. As grandes variações nas concentrações são provavelmente em função das diferentes atividades econômicas existentes nas regiões amostradas (ALLOWAY, 1990 e TILLER, 1989).

Os teores de Cd dos quatro lodos estudados foram inferior a 1,0 mg kg⁻¹ (limite da determinação do método). Os intervalos das concentração de Pb foram 58 (RALF) a 134 mg kg⁻¹ (Bom Retiro) e do Cr foram 99 (ETE-Sul) a 167 mg kg⁻¹ (Bom Retiro). Os teores destes metais nos lodos de esgoto das cidades de Curitiba e de Londrina foram inferiores aos relatados na literatura (ALLOWAY, 1990 e TILLER, 1989). Este fato se deve basicamente à coleta predominante de esgoto em zonas residenciais e ao tratamento prévio dos resíduos das poucas indústrias poluidoras.

Os teores de Cr e Pb nas plantas do tratamento testemunha (média de 3 plantios) foram, respectivamente, 6,11 e 7,92 mg kg⁻¹ e os teores destes metais no feijoeiro em solo tratado com os diferentes lodos de esgoto não diferiram substancialmente da testemunha (Tabela 6). Todos

os teores de Cd em feijoeiro cultivado nos solos com lodos foram inferiores a 1 mg kg⁻¹ (dados não apresentados). A baixa absorção de Cd, Cr e Pb pelo feijoeiro foi, provavelmente, como nos casos de Co e Ni, devido a baixa concentração destes metais nos lodos, as quais se encontravam dentro dos intervalos de aceitabilidade de 8 - 30; 200 - 1200 e 300 - 1200 mg kg⁻¹, respectivamente, para Cd, Cr e Pb (ALLOWAY, 1990).

Tabela 6 - Teores de Cr e Pb na parte aérea de feijoeiro.

Tratamentos		Sequência de cultivos							
Fontes	%	1 ^o	2 ^o	3 ^o	Média	1 ^o	2 ^o	3 ^o	Média
		Cr, mg kg ⁻¹				Pb, mg kg ⁻¹			
Testemunha		5.60	7.74	<5.0	6.11	7.78	10.98	<5.0	7.92
	1	<5.0	8.25	<5.0	6.08	<5.0	10.52	9.77	8.43
Bom Retiro	2	5.00	7.66	<5.0	5.89	5.18	10.16	8.63	7.99
	5	5.09	7.91	<5.0	6.00	<5.0	10.95	<5.0	6.98
	1	5.36	7.17	<5.0	5.84	6.01	9.38	<5.0	6.80
ETE-Sul	2	5.64	7.36	<5.0	6.00	6.23	10.90	<5.0	7.38
	5	5.10	7.39	<5.0	5.83	5.95	9.81	<5.0	6.92
	1	<5.0	9.15	<5.0	6.38	<5.0	10.84	<5.0	6.95
ETE-Belém	2	<5.0	8.87	<5.0	6.29	5.20	11.41	<5.0	7.20
	5	6.06	10.57	6.11	7.58	7.11	13.32	<5.0	8.48
	1	5.24	8.06	<5.0	6.10	6.64	11.36	<5.0	7.67
RALF	2	5.60	7.65	<5.0	6.08	7.82	10.76	<5.0	7.86
	5	5.86	8.81	<5.0	6.56	8.03	9.86	<5.0	7.63

Fracionamento de Metais Pesados no Solo

As concentrações de metais pesados extraíveis em NH₄OAc 1M pH 4.8 são apresentadas na tabela 7. A utilização do NH₄OAc 1 M, pH 4,8 neste experimento foi devido a acidez elevada da maioria dos solos agrícolas da região, cujos valores de pH variam entre 4,0 a 5,5. As espécies extraídas foram denominadas disponíveis por estarem em forma livre (M^{nt+}), adsorvidas ou formando precipitados ou complexos com ligações fracas.

A adição de 5 % de lodo de esgoto no solo (equivalente a 100 Mg ha⁻¹ de lodo seco), praticamente não alterou os teores de Co, Ni, Cd, Pb, Cr, Ba e Mn disponíveis. Com exceção do Mn, os teores dos demais metais no feijoeiro também não se alteraram. Este fato sugere que, o aumento na concentração média do Mn na planta de 193 mg kg⁻¹ da testemunha para

1960 mg kg⁻¹ do ETE-Belém (média de três cultivos), pode ser devido à absorção pelo feijoeiro de espécies de Mn insolúveis em NH₄OAc 1 M, pH 4,8.

Tabela 7 - Teores de metais extraíveis em NH₄OAc 1 M, pH 4,8 (formas disponíveis) do solo tratado com 5% (m/m) de lodo de esgoto.

Fontes	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Cr	Ba	Mn
	----- mg kg ⁻¹ -----								
Bom Retiro	2.5	17.2	0.05	0.06	0.03	4.0	0	9.9	37.6
ETE-Sul	2.6	27.1	0.10	0.08	0.06	4.3	0	7.8	49.0
ETE-Belém	1.9	9.0	0.18	0.05	0.00	4.5	0	6.7	46.5
RALF	1.5	4.9	0.13	0.00	0.01	4.1	0	7.9	45.3
Testemunha	1.7	1.5	0.10	0.00	0.00	4.6	0	7.8	45.2

A forma disponível de Cu também não alterou sensivelmente com a adição de lodo, verificando-se 1,7 mg kg⁻¹ na testemunha e 2,6 mg kg⁻¹ no tratamento ETE-Sul, o qual apresentou o maior valor. Esta é, provavelmente, a razão da pouca influência dos lodos na absorção de Cu pelo feijoeiro.

Entre os metais estudados, somente o teor de Zn disponível do solo aumentou com a adição de lodo. Os acréscimos deste elemento variaram de 1,5 mg kg⁻¹ da testemunha a 27,1 mg kg⁻¹ com aplicação de 5% (m/m) do ETE-Sul. Estes aumentos apresentaram uma estreita relação com o Zn absorvido pelo feijoeiro a qual pode ser expressa pela equação $Y = 0,0646X - 1,5831$, $r = 0,983$, em que Y é Zn absorvido pelo feijoeiro e X o Zn disponível.

As concentrações de metais pesados complexados com os compostos orgânicos do solo, principalmente com ácidos húmicos, fúlvicos, denominados espécies orgânicas extraíveis em NaOH, são apresentadas na tabela 8.

Tabela 8 - Teores de metais extraíveis em NaOH 0.05M (formas orgânicas) do solo tratado com 5% (m/m) de lodo de esgoto.

Fontes	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Cr	Ba	Mn
	----- mg kg ⁻¹ -----								
Bom Retiro	46.9	1.4	0.2	0.3	0.06	2.6	0.4	0.08	2.0
ETE-Sul	37.5	1.2	0.2	0.3	0.06	2.0	0.5	0.06	0.9
ETE-Belém	35.5	0.9	0.3	0.3	0.07	2.1	0.7	0.06	1.1
RALF	31.2	1.2	0.2	0.3	0.07	1.5	0.7	0.07	1.0
Testemunha	27.5	0.4	0.2	0.3	0.07	1.5	0.7	0.12	0.7

A adição de 5 % de lodo de esgoto no solo, com exceção do Cu, praticamente não alterou os teores de espécies orgânicas de metais. O aumento da forma orgânica de Cu, de 27,5 mg kg⁻¹ verificada no controle para 37,8 mg kg⁻¹ (média dos 4 tratamentos com lodo), pode ser atribuído à adição de material rico em matéria orgânica, o qual proporcionou a formação da espécie Cu - orgânico, uma vez que esse elemento apresenta alta afinidade por ligantes orgânicos (ELLIOTT et al., 1986).

As concentrações de espécies de carbonatos metálicos extraídas em solução de Na₂ - EDTA 0,05M são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 -Teores de metais extraíveis em Na-EDTA 0.05 (formas carbonatadas) do solo tratado com 5% (m/m) de lodo de esgoto.

Fontes	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Pb	Cr	Ba	Mn
	----- mg kg ⁻¹ -----								
Bom Retiro	29.7	43.4	1.6	1.2	0.3	21.6	1.0	15.3	156
ETE-Sul	27.6	50.2	2.1	1.1	0.3	15.8	0.7	14.9	206
ETE-Belém	18.2	13.5	1.1	0.7	0.1	9.0	1.1	10.1	183
RALF	29.0	17.8	2.9	1.1	0.3	18.7	1.0	16.8	294
Testemunha	26.0	5.7	2.0	1.0	0.2	13.4	0.7	9.5	202

Os aumentos verificados nos teores das espécies de carbonatos de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb do solo, com a adição de 5 % (m/m) de lodo de esgoto, foram mínimos. Entretanto, a concentração do Zn-carbonato aumentou com a adição de lodos verificando-se que o maior incremento ocorreu com o lodo ETE-Sul.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. John Wiley & Sons. New York, 1990, 339 p.
- ELLIOTT, H. A.; LIBERATI, M. R. & HUANG, C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. **J. Environ Qual.**, v. 15, n. 3, p. 214 - 219, 1986.
- EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo-SNLCS, Rio de Janeiro, 1979.

- LAKE, D. L.; KIRK, P. W. & LESTER, J. N. Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: A review. **J. Environ. Qual.** v.13, n.2, p. 175 - 183, Apr./Jun., 1984.
- MANUNZA, B.; DEIANA, S.; MADDAN, V.; GESSA, C. & SEEBER, R. (1995). Stability constants of metal-humate complexes: Titration data analyzed by bimodal gaussian distribution. **Soil. Sci. Soc. Am. J.**, v. 59, n. 6, p.1570 - 1574, Nov./ Dec., 1995.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. & BLOCK, M. F. M. Determination of Ca, Mg, K, Mn, Cu, Zn, Fe, and P in coffee, soybean, corn, sunflower, and pasture grass leaf tissues by a HCl extraction method. **Commun in Soil Sci. Plant Anal**, v. 15, n. 2, p. 141 - 147, 1984.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. & MARTIN NETO, L. Provável mecanismo de liberação do Mn no solo. **Pesq. agropec. bras**, v: 28, n. 6, p. 725-731, Jun., 1993.
- MOSCALEWSKI, W. S.; LEAL, T. E.; RAUTENBERG, L. C. X. B.; SENFF, A. M.; SERATIUCK, L. I. M. I. & SOUZA, C. L. G. Eliminação por tratamento químico do "Vibrio Choleral" em amostras do lodo. **Sanare**, v. 5, n. 5, p. 59 - 62, Jan./Jun., 1996.
- OLIVEIRA, E. L.; Relatório, IAPAR 1982. mimeo.
- PAVAN, M. A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.C.; MIYAZAWA, M.; e ZOCOLER, D.C. Manual de Análise Química de Solo e Controle de Qualidade - IAPAR, Londrina, 1992 39p.
- TILLER, K. G. Heavy metals in soils and their environmental significance. **Adv. Soil Sci.**, v. 9, p. 113 - 142, 1989.
- TSADILAS, C. D.; MATSI, T.; BARBAYIANNIS, N. & DIMOYIANNIS, D. Influence of sewage sludge application on soil properties and on the distribution and availability of heavy metal fractions. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 26, n. 15-16, p. 2603 - 2619, 1995.

Received: 27 August 1997;
Revised: 11 March 1998;
Accepted: 29 May 1998.