

**Universidade Estadual de Ponta Grossa  
&  
Universidade Federal de Santa Catarina  
CURSO INTERINSTITUCIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**EFEITO DO LODO DE ESGOTO URBANO E INDUSTRIAL  
NA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS  
ARGILOSOS COM MATERIAIS DE ORIGEM DIFERENTES**

**Luciane Henneberg**

Orientadora: **Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Tereza Cristina Rozone de Souza**  
Co-orientador: **Prof. Dr. Carlos César Stadler**

Exame de pós-graduação submetido à obtenção do grau de Mestre em Química no curso de pós-graduação da Universidade Estadual de Ponta Grossa em convênio com Universidade Federal de Santa Catarina.

Ponta Grossa- PR & Florianópolis-SC  
Outubro, 2000

“Navegar é preciso; viver não é preciso”.  
Não conto gozar a minha vida; nem em  
gozá-la penso. Só quero torná-la grande,  
ainda que para isso tenha de ser o meu  
corpo e a minha alma a lenha desse fogo.  
Só quero torná-la de toda a humanidade;  
ainda que para isso tenha de a perder  
como minha.

Fernando Pessoa

## **DEDICATÓRIA**

Em cada momento difícil da minha vida sempre tive o apoio para enfrentá-lo e vencê-lo. Não precisava buscar ou pedir. E a cada etapa vencida sempre eles estavam ali para um abraço apertado e um grande sorriso, como um lindo troféu.

Dedico a eles esse título, meus pais amados (João Henrique, Rute e Tereza), meus irmãos queridos (Alcione, Élio, Henrique, Eliana, Simone, Pico, Dione, Railson), meus sobrinhos sapecas (Matheus, Kamila, Lucas, Ana Carolina, Rodolfo e Rebecca), a minha sogra amada (Didi). E uma dedicação especial ao grande amor da minha vida, você: Sandro.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a uma pessoa muito especial, Deus, pois tu és fiel Senhor.

Agradeço a minha orientadora, Tereza Cristina, pela sua orientação, confiança e por todo o apoio nos momentos difíceis.

Ao meu ex-orientador, Eduardo Stadler (in memoriam), pelo seu modelo e espírito de pesquisador.

Desejo exprimir minha profunda gratidão ao Professor Carlos César Stadler pela oportunidade e encorajamento; aos Pesquisadores Cleverson Andreoli e Mário Miyazawa, Eduardo Caires que iniciaram e traçaram o rumo de meu trabalho à campo; aos Professores Cláudio Puríssimo e Roldão por seu valioso auxílio no esclarecimento de minha análise estatística; a Técnica Jocélia por seu apoio e dedicação; aos Professores Davi, Maristella, Vera e ao chefe do Departamento de Fitotecnia e Fitossanidade o professor Jefferson pela paciência e encorajamento.

Agradeço em especial meus amigos de trabalho Zima, Dirce, Verônica, Sérgio, Josemira, Dalva, Marcinha, Josélia, Marillurdes, Dalvinha, Marli, Ana, Olivia, Cirene, Nice, Jonilda, Sofia, Rita, Denise, Dani e Luzia pelo apoio, ajuda e amizade.

Agradeço aos meus colegas de mestrado Salete, Vanessa, Dione, Marcela, Rosi, Lurdes, Ana Márcia, Amauri e Júlio por toda a amizade e pelo prazer da convivência ao longo deste período.

Agradeço a Elisane, Fábio, Marcos, Carlos, Letícia, Fábio, Alberti, Léa, Irene, Neide, pela amizade e por tornarem a minha estadia em Florinópolis mais agradável.

Agradeço ao pessoal da Biblioteca das Universidades Estadual de Ponta Grossa, Universidade Federal de Santa Catarina e Universidade Federal do Paraná.

A todas essas pessoas e outras que aqui que não citei, sou muito grata, valeu!!!!!!

## RESUMO

O interesse pelo aproveitamento agrícola do lodo de esgoto vem crescendo nos últimos anos. Um dos pontos polêmicos de seu uso está relacionado aos teores de metais pesados presentes e ao conseqüente risco de toxidez para as plantas e seres humanos. Assim, os fatores que influenciam a disponibilidade dos metais pesados para culturas alimentares são temas de estudos da avaliação do risco potencial pelo consumo de vegetais provenientes da adição de adubo orgânicos no solo. A disponibilidade dos metais às plantas depende, entre outros fatores, das formas químicas que estes apresentam-se no solo. Com o objetivo de estudar o comportamento de zinco, cobre e níquel em solo adubados com lodo de esgoto urbano e industrial em solos: Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa, foi utilizado a técnica de extração seqüencial de metais pesados no solo e no lodo de esgoto. O fracionamento de metais no solo por extração seqüencial baseia-se na ação de soluções de sais e ácidos concentrados, em diferentes pH; e diferentes tempos, sobre as frações de metais presentes no solo. O experimento foi desenvolvido na casa de vegetação da Universidade Estadual de Ponta Grossa -PR, no período de 29/8 a 15/11 de 1999, conduzido em delineamento experimental inteiramente ao acaso, esquema fatorial 3x2x2, com 2 repetições. Foi utilizado os solos, Latossolo Vermelho Escuro da região de Ponta Grossa e Terra Roxa da região de Londrina. Foi utilizado ainda como tratamentos de adubação: lodo de esgoto urbano, lodo de esgoto industrial e fertilizante químico. A dosagem de lodo recomendada foi baseada na demanda de nitrogênio e fósforo da cultura. Pelo fato de possuir quantidades baixas de fósforo foi acrescentado fertilizante químico no lodo, para suprir as necessidade nutricionais da planta. Como planta teste foi utilizada a cultura de feijão. Após o término do ciclo da cultura de feijão foi coletado amostras de solos homogeneizados dos vasos e foi feita a especificação dos metais obedecendo a extração seqüencial. As leituras foram feitas em espectrofotometro de absorção atômica. Os resultados obtidos mostram que a Terra Roxa apresentou maior capacidade em complexar o zinco, cobre e níquel nas frações de óxido de ferro, na matéria orgânica e rede cristalina. O zinco e níquel no Latossolo Vermelho Escuro encontram-se em maior

quantidade na fração trocável. Esse trabalho determinou preliminarmente o comportamento de zinco, cobre e níquel provenientes da adição de lodo de esgoto em solos argilosos do Paraná. A análise destes dados fornece base para elaboração de recomendação diferenciada da adubação orgânica a base de lodo de esgoto nas áreas agrícolas.

## I - Introdução

### 1 – SOLO

O solo pode ser definido como o produto residual do intemperismo de rochas e minerais, e seu processo de formação é conhecido como pedogênese. Os fatores responsáveis por esse processo são: o clima, relevo, tempo e os microorganismos que, agindo sobre a rocha matriz, dão origem ao solo <sup>1,2,3</sup>. Os solos são compostos por três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é formada de materiais orgânicos e inorgânicos <sup>1,2</sup>.

#### 1.1 – Fração mineral (inorgânica)

A fração mineral do solo resulta do intemperismo de rochas que originam o solo. Compõe-se de minerais primários, minerais secundários, óxidos de ferro e manganês, carbonatos, sulfatos e cloratos <sup>4,5</sup>. Sua composição e tamanho das partículas são variáveis, são encontrados partículas de areia aproximadamente mil vezes maior que as micelas de argila, com dimensões coloidais <sup>5</sup>.

##### 1.1.1 - MINERAIS PRIMÁRIOS:

São derivados das rochas por simples fragmentação; formam-se em condições de altas temperaturas e são próprios das rochas ígneas metamórficas; são aqueles que encontram-se presentes no material de origem. Sua proporção varia no solo em função: da composição do material de origem, de sua resistência a meteorização, grau de meteorização e granulometria <sup>1</sup>. Como representantes temos: quartzo, apatita, zirconita, mica, muscovita, calcários, biotita, feldspatos, olivinas, anfibólitos e piroxênios <sup>10</sup>.

Oitenta por cento das rochas ígneas e metamórficas são constituídas por silicatos. Sua unidade básica se constitui de um tetraedro e um octaedro. A estrutura do tetraedro é constituído de um átomo de sílica central e quatro oxigênios nos vértices<sup>1</sup>. O octaedro consta de seis oxidrilas reunidas em disposição octaedral, tendo no espaço central um íon de alumínio<sup>4</sup>.

As unidades estruturais são formadas em razão do número de coordenação, sendo o número de átomos ou radicais capazes de se agruparem ao redor de um átomo central ou ainda, o número de ânions que podem ser arranjados ao redor de um determinado cátion <sup>1,4</sup>.

As diferentes estruturas encontradas nos silicatos são consequência dos diferentes tipos de polimerização. Classificados como: neossilicatos, sorossilicatos, inossilicatos, ciclossilicatos, tectossilicatos e filossilicatos. Os filossilicatos pertencem os minerais de argila do solo que apresentam maior interesse. Nos minerais do grupo dos filossilicatos cada tetraedro de silício reparte três oxigênios, sendo, portanto, seu radical assim representado  $(Si_2O_5)^{-2}$ . Nela, os três oxigênios da base de cada tetraedro situam-se em um mesmo plano, enquanto o quarto oxigênio fica em posição apical e com sua carga elétrica livre, possibilitando sua ligação com outros cátions <sup>1,4</sup>.



**Figura 1-1. Mineral primário (mica , feldspato )<sup>1</sup>**

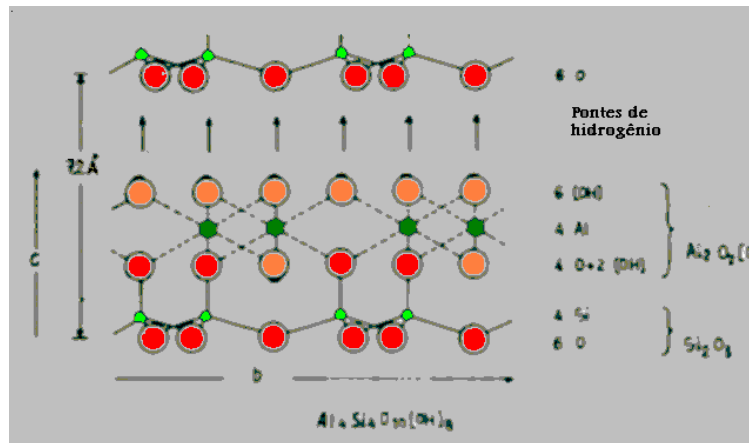
### 1.1.2 - MINERAIS SECUNDÁRIOS:

São produtos da intemperização de outros minerais. Dentro dos minerais secundários encontram-se: o grupo do Alumínio e Ferrosilicatos e grupo dos Hidróxidos de Alumínio. São classificados: argilas 1:1 (caulinita/ halosita); argilas 2:1 (ilita, montmorilonita); argilas 2:2 (clorita) e amorfos. Em geral, transformam-se dos minerais primários: inossilicatos, filossilicatos e feldspatos. A estrutura dos minerais de argila é formada por duas unidades estruturais básicas: os tetraedros de silício e octaedros de alumínio e magnésio. <sup>1,3,4</sup>.

A estrutura dos minerais de argila pode ser explicada pelas diversas combinações de lâminas de tetraedros de silício com lâminas de octaedros de alumínio ou de magnésio. Assim, a unidade padrão da estrutura cristalina da caulinita (**Figura 1-2**) é constituída pela união de duas unidades estruturais: uma lâmina de tetraedro de

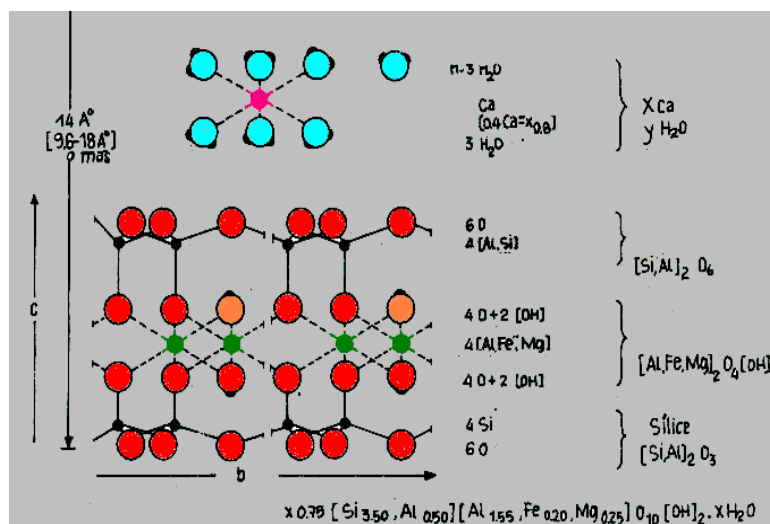


silício e uma de octaedro de alumínio <sup>1,4,5</sup>. Na fusão dessas duas lâminas ocorre o fenômeno de condensação, isto é, as oxidrilas em posição apical do tetraedro de silício da lâmina de sílica hidratada, ligam-se com as correspondentes oxidrilas da folha de octaedro, liberando água e restando um oxigênio comum a ambas as lâminas <sup>4</sup>. A



unidade padrão da estrutura cristalina do grupo esmetita, cujo principal representante é a montmorilonita (**Figura 1-3**), é constituída por uma lâmina de octaedro ligada a duas outras tetraédricas <sup>1,4,5</sup>.

**Figura 1-2.** Estrutura da caulinita <sup>1</sup>



**Figura 1-3.** Estrutura da montmorilonita <sup>1</sup>

### 1.1.3 - ÓXIDO DE ALUMÍNIO, FERRO, MANGANÊS E SILÍCIO:

Para óxidos do solo não se deve entender como um termo puramente químico, mas também considerar hidróxidos e óxidos hidratados, como por exemplo:  $Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$  e  $AlOOH$  e demais produtos hidratados, amorfos, de constituição indefinida. Temos como exemplos: 1) Óxidos Alumínio: o alumínio libera-se dos

silicatos e outros minerais, precipita  $Al(OH)_3 \cdot n H_2O$ . A forma mais importante é a gibsitita, onde o alumínio está rodeado de seis hidroxilas; 2) Óxido de Ferro: o ferro é liberado pelo processo de meteorização. Ex: hematita ( $FeO_3$ ), goetita ( $FeOOH$ ); 3) Óxido manganês: na meteorização de silicatos que contém manganês (piro, anfíbólis e biotita) em condições aeróbica, os íons manganês são oxidados a substâncias amorfas; 4) Óxidos Silício: forma-se quando o silício libera-se dos minerais <sup>1</sup>.

#### 1.1.4 - CABONATOS, SULFATOS E CLORATOS:

São minerais instáveis dada sua alta solubilidade, por sua composição e estrutura de cristalização<sup>3</sup>. Como exemplos, temos: 1)  $CaCO_3$  (carbonato de cálcio): poucos estáveis; 2)  $MgCO_3$  (carbonato de magnésio, magnesita): alta solubilidade e pouca resistência; 3) Dolomita ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ) e Siderita ( $FeCO_3$ ); 4) Pirita ( $FeS_2$ ) e 5) Apatita ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ ) <sup>1</sup>.

### 1.2 – Fração orgânica (matéria orgânica)

A fração orgânica origina-se da decomposição de resíduos vegetais e animais que se acumulam na superfície do solo, em condições aeróbicas ou anaeróbicas <sup>3</sup>. Apesar de se encontrar em tão reduzida quantidade (1%), a presença da matéria orgânica caracteriza os solos de boa fertilidade, aos quais proporciona uma estrutura favorável à vida das plantas. A matéria orgânica do solo é uma das principais fontes de nitrogênio para as plantas, sendo, ainda, fornecedora dos elementos fósforo e enxofre, bem como vários micronutrientes. Direta ou indiretamente a matéria orgânica é responsável pelo aumento da capacidade do solo em armazenar água e nutrientes <sup>5</sup>.

A química da matéria orgânica é muito heterogênea, a quantidade de compostos químicos que apresentam-se é infinita. Os restos vegetais e animais são polímeros de compostos orgânicos, como: carboidratos (monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos), ligninas; proteínas, polipeptídeos, ácidos nucléicos, ácidos graxos, ceras, resinas e outros componentes. Os produtos orgânicos resultantes, através de um processo subsequente de humificação, produzem novos componentes por meio de sínteses microbiológicas, que geralmente obtêm um produto de coloração

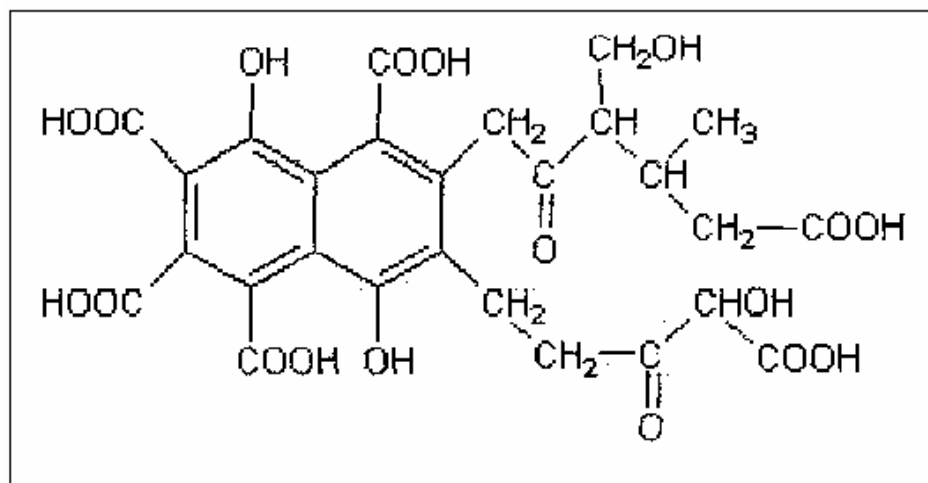
escura e de alto grau de polimerização, que constituem a fração denominada fração húmica<sup>1,5,6</sup>.

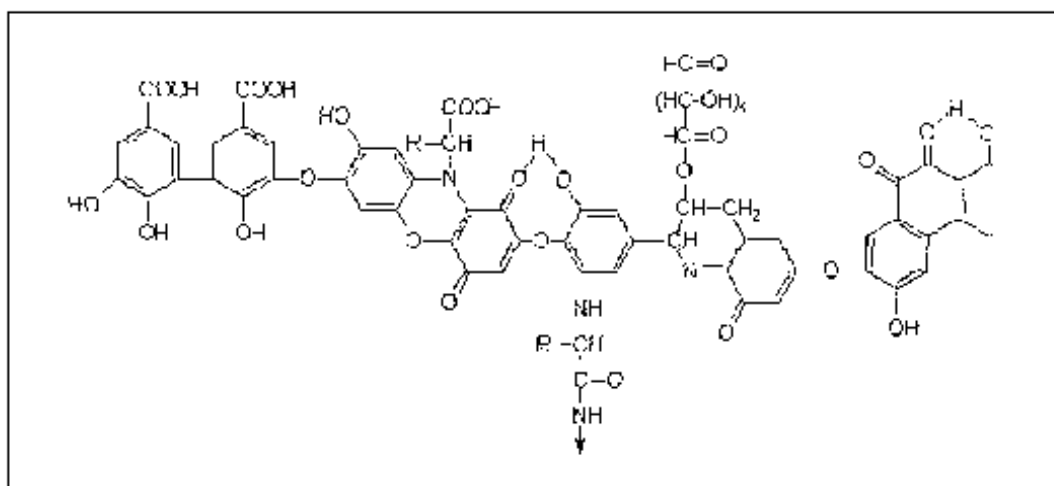
A maior porção da matéria orgânica dos solos e das águas consiste de substâncias húmicas, que são substâncias orgânicas quimicamente complexas, amorfas, escuras, hidrofílicas, ácidas e parcialmente aromáticas<sup>3,6</sup>. Baseado na sua solubilidade em meios alcalino e ácido, as substâncias húmicas podem ser divididas em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina<sup>1,7</sup>.

A fração de ácidos húmicos (**Figura 1.4**) é o produto de um processo oxidativo continuado em presença de cálcio, potássio, fósforo e micronutrientes. Não são solúveis em água, são solúveis em meio alcalino diluído, porém são precipitados por acidificação do meio alcalino e têm uma estrutura grande e complexa<sup>5,7,8</sup>. Não entram nas estruturas das argilas, mas ligam-se por suas eletrovalências negativas, quando as argilas estão cobertas por camadas de cátions positivos de dois ou três eletrovalências (argila saturada), se não saturados as suas eletrovalências negativas o efeito não é de agregação e sim de dispersão<sup>5</sup>. Geralmente os ácidos húmicos, são polímeros de alto grau, que se apresentam entrelaçados formando colóides esferoidais; seu caráter ácido caracteriza sua capacidade de troca catiônica, a qual baseia-se principalmente na presença de radicais carboxílicos e hidroxílicos<sup>1</sup>.

A fração de ácidos fúlvicos (**Figura 1-5**) é solúvel em extratos alcalinos e não são precipitados por ácidos<sup>1,5</sup>. Os ácidos fúlvicos, com suas estruturas simples e tamanho pequeno entram facilmente nos interstícios da rede cristalina das argilas, mobilizando ferro e alumínio, na forma trocável. Geralmente são compostos por grupos fenólicos<sup>1,5,8</sup>.

Humina não é solúvel em meio alcalino e ácido, é a menor fração da matéria orgânica<sup>9</sup>.



**Figura 1-4.** Modelo da estrutura de ácido fúlvico<sup>33</sup>**Figura 1-5.** Modelo da estrutura do ácido húmico<sup>33</sup>

Em relação ao pH do meio, encontramos: em pH menor que 5,6 especialmente ácidos fúlvicos, pH 5,6 a 6,8 especialmente ácidos húmicos e pH maior que 7,3 ácidos fúlvicos oriundos da decomposição húmica<sup>5</sup>.

As três fases são similares, mas diferem entre si em peso molecular, características analíticas e conteúdo de grupos funcionais. Os ácidos fúlvicos têm menor peso molecular, porém maior conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio (CO<sub>2</sub>H, OH, C=O) por unidade de peso, do que as outras duas frações húmicas<sup>7</sup>. Solos que contém maior quantidade de ácidos fúlvicos terá sua capacidade de troca catiônica elevada.

## 1.4 – Solução do solo

A fase líquida é denominada de solução do solo, pois contém partículas coloidais em suspensão e sais em dissolução, sendo comumente encontrados na forma iônica: H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, além de outros microelementos<sup>1,4</sup>.

Os íons presentes na solução do solo através de seus campos de cargas elétricas atraem os dipolos que formam moléculas de água, cobrindo partículas de uma determinada quantidade de água de hidratação. A força de atração dos dipolos de água diminuem com a distância em que estes se encontram do centro de cargas de cátions e pouco a pouco passam a ser moléculas de água livre. A água de hidratação dos cátions alcalinos e não-alcalinos diminuem com o diâmetro do átomo. A hidratação dos cátions divalentes é maior que a dos monovalentes. Quanto maior raio de hidratação do cátion,

menor a força de atração que este pode exercer sobre o sítio de troca catiônica, influenciando no seu comportamento de troca<sup>1</sup>.

## **1.5 - Retenção de cátions e ânions**

### **1.5.1 - CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA - CTC:**

Entende-se por capacidade de troca catiônica os processos reversíveis pelos quais as partículas sólidas do solo adsorvem íons da fase aquosa, ao mesmo tempo solubilizando quantidade equivalentes de outros cátions e estabelecem um equilíbrio entre ambas as fases<sup>1</sup>. A reação de dupla troca que se dá entre os íons adsorvidos na superfície de uma fase sólida e os em solução ou os ligados à outra fase sólida é instantânea e reversível<sup>4</sup>. Estes fenômenos se devem as propriedades específicas do complexo coloidal do solo que tem cargas eletrostática<sup>1</sup>. Esses processos dependem: (a) da valência do cátion: quanto maior a valência do cátion maior sua capacidade de troca (trivalente desloca os bivalentes e estes os monovalentes); (b) do raio iônico do cátion: quanto maior o raio iônico maior a capacidade de troca; (c) raio de hidratação do cátion: os mais hidratados são deslocados pelos menos hidratados; (d) da concentração catiônica: os cátions em maior concentração tendem a trocar com íons em menor concentração<sup>4</sup>.

Os principais sítios de ligação do solo são: a matéria orgânica, as argilas, os hidróxidos e óxidos de alumínio e ferro<sup>3</sup>. Os cátions: cálcio, magnésio, potássio e sódio são considerados os principais cátions trocáveis<sup>1</sup>.

### **1.5.2 - ORIGEM DA TROCA DE CÁTIIONS NO SOLO**

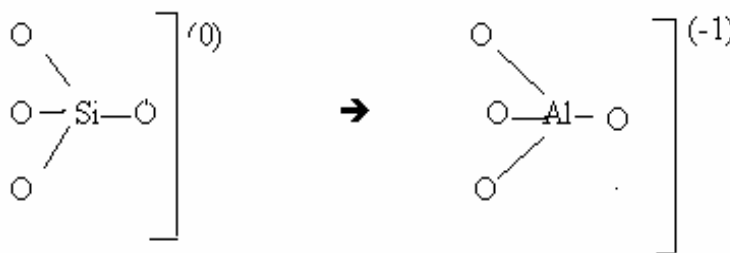
Os colóides do solo apresentam cargas positivas e negativas, podendo adsorver tanto cátions quanto ânion. A quantidade de cátions trocáveis nos solos depende de seus minerais, da superfície das cargas do complexo coloidal e das características dos íons presentes na solução do solo<sup>1,10</sup>. Como os cátions são carregados positivamente esses atraem-se pelas superfícies do solo carregadas negativamente<sup>1,3</sup>.

A carga negativa dos coloides do solo origina-se principalmente da substituição isomórfica e do rompimento de ligações de hidrogênio em arestas de minerais de argilas, além da dissociação de hidrogênios dos vários radicais da matéria orgânica. As cargas negativas no solo podem ser de caráter permanente e/ou variável, dependente do pH<sup>1,10</sup>.

### 1.5.2.1 - Carga Negativa Permanente:

Geralmente surge da substituição isomórfica que ocorre principalmente durante a cristalização das camadas de minerais silicatadas<sup>3</sup>. A carga negativa permanente se forma pela presença de minerais de argila 2:1 (caulinita, halinita, pivotita e talco), que durante a formação dos minerais sofrem a substituição isomórfica. Esse fenômeno se caracteriza pela substituição de cátions de menor valência pelos cátions que pertencem a estrutura, resultando em um excesso de carga negativa, que se manifesta na superfície planar. A carga negativa resultante da substituição isomórfica não varia com a mudança do pH do meio, portanto, é considerado como carga negativa permanente e denominada de carga superficial constante<sup>1,4</sup>.

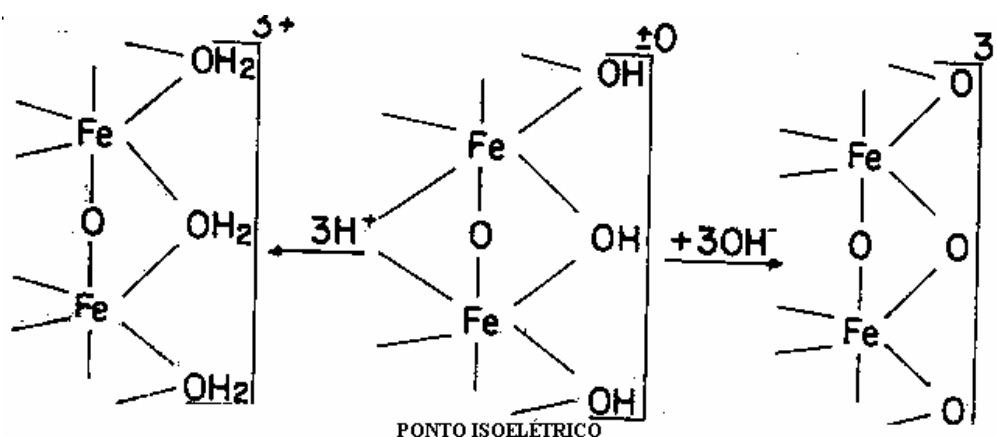
Em resumo:



### 1.5.2.2 - Carga Negativa Variável:

Origina-se do carácter anfótero de alguns grupos apicais localizados na superfície das moléculas dos óxidos de ferro, alumínio e dos húmus. Estes radicais apresentam: acima do seu ponto isoelétrico cargas negativas e abaixo cargas positivas, adsorvendo cátions e ânions respectivamente<sup>1,10</sup>. Quando o pH se eleva, o hidrogênio do radical hidroxila dissocia-se, ficando o mineral de argila com o oxigênio da oxidrila tendo uma valência ligada ao alumínio ou ao silício da rede cristalina e a sua outra valência prendendo fracamente o hidrogênio, o qual se torna facilmente trocável. A presença de milhares destes radicais, nessa situação, dão às partículas dos colóides um carácter eletronegativo. As partículas ficam envolvidas por hidrogênio e outros cátions que foram adsorvidos, por troca com os hidrogênios ligados fracamente. Este fenômeno é a principal fonte de cargas negativas de minerais de argila de grade 1:1. Os hidrogênios assim ligados por covalência aos minerais de argila originam as chamadas cargas dependentes do pH<sup>4</sup>.

Em resumo:



Nos minerais de argilas as cargas negativas variável estão expostas nas arestas dos grupos silanol (-Si-OH) e aluminol (-AlOH), cujo íon hidrogênio dissocia-se, dando origem às cargas negativas<sup>10</sup>.

Todos os cátions sorvidos na superfície externa dos minerais de argila são trocáveis, e os cátions sorvidos nas superfícies internas das argilas trilaminares são trocáveis quando se expandem por acumulação de água entre as plaquetas e por seletividade<sup>1</sup>.

A formação de carga negativa variável na superfície de óxidos de ferro e alumínio é atribuída à dissociação do hidrogênio do grupo hidroxila dos seguintes óxidos: goetita ( $\alpha$  FeOOH), lepidocrocita ( $\gamma$  FeOOH), gibbsita ( $\alpha$  Al(OH)<sub>3</sub>), boemita ( $\gamma$  Al(OH)<sub>3</sub>) e óxidos de ferro e alumínio amorfos (Fe(OH)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O e Al(OH)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O). A hematita ( $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um óxido anidro, porém, adquire o grupo hidroxila na presença da água<sup>1,11</sup>. Os estudos de fracionamento de metais pesados realizados por Amaral Sobrinho et al. (1997)<sup>12</sup> indicaram a importância dos óxidos de ferro e alumínio na retenção de metais, por meio de mecanismos de adsorção específica e, ou, co-precipitação. <sup>13</sup>Shuman (1985) observou que a adsorção de metais varia com o grau de cristalinidade dos óxidos de ferro e alumínio presentes no solo. Assim, verificou que a capacidade de troca catiônica dos óxidos amorfos era 100 vezes maior que a dos óxidos cristalino.

Os principais grupos funcionais do húmus que contribuem à capacidade de troca catiônica, são os grupos carboxílicos (-COOH), os fenólicos(-OH), alcoólicos (-OH) e metoxílicos (-OCH<sub>3</sub>). A intensidade da capacidade de troca catiônica depende da quantidade e o grau da acidez desses grupos<sup>1,6</sup>. <sup>6</sup>Schnitzer & Skinner (1965) comprovaram a importância de grupos carboxílicos e fenólicos como sítios de ligações através da técnica espectrofotométricas. Quase 85% das cargas negativas do húmus é

devido a estes dois primeiros grupos funcionais citados, os quais comportam-se como ácidos fracos<sup>3</sup>. A dissociação do hidrogênio destes grupos formam uma carga negativa na superfície dos húmus<sup>10</sup>.

Os valores do pKa indicam que o grupo carboxílico é mais importante em termos de retenção de bases, em solos com pH abaixo de 7,0, do que o grupo fenólico que a contribuição para capacidade troca catiônica do solo seria maior em solos alcalinos<sup>10</sup>.

O hidrogênio dos grupos funcionais têm uma ligação covalente com os radicais, portanto, não é trocável. Porém, a medida que se eleva o pH do meio, ocorre a dissociação do hidrogênio e o aparecimento de cargas negativas, as quais retém bases de forma trocável. A acidificação do meio favorece a associação do hidrogênio aos radicais. Como consequência, as cargas negativas desaparecem e as bases retidas pelos grupos funcionais são liberados<sup>10</sup>.

A carga negativa pode também surgir da adsorção específica de ânions. Quando ocorre a adsorção de ânions de ácidos fracos, como íons de fosfatos e silicatos, na superfície dos óxidos de ferro e alumínio, por troca de ligantes, a superfície torna-se eletronegativa, retendo cátions por força eletrostática.

### 1.5.3 – MECANISMOS DE RETENÇÃO DE METAIS NOS COLOIDES DO SOLO

#### 1.5.3.1 – Adsorção

A adsorção ou quimisorção é o mecanismos de transferência de íons da solução do solo para a fase sólida. Esse processo caracteriza-se pela retenção de íons mais seletiva e menos reversível. Com a complexação à grupos funcionais orgânicos, óxidos e amorfos de aluminossilicatos. A ligação específica de um metal, é evidenciado pelo alto grau de especificidade mostrados por alguns óxidos em relação a um metal em particular<sup>14,15,16</sup>.

<sup>16</sup>McBride (1994) lista três principais tipos de evidências da formação de ligação específica do metal à superfície do mineral:

- (i) o alto grau de especificidade mostrado por alguns óxidos em relação a um metal em particular<sup>14</sup>;
- (ii) a liberação de dois hidrogênios para cada metal divalente adsorvido<sup>17</sup> e
- (iii) mudança na propriedade de carga da superfície do óxido como resultado da adsorção<sup>18</sup>.



A ordem de adsorção dos metais é muito discutido entre autores. A eletronegatividade é um fator importante em determinar a especificidade de um metal, pois quanto menos eletronegativo maior sua tendência a formar complexos com a superfície dos minerais e a matéria orgânica do solo. Então temos como ordem de afinidade: Cu>Ni>Co>Pb>Cd>Zn>Mg>Sr. Mas, óxidos de ferro e alumínio possuem maior seletividade em adsorver cobre e chumbo divalentes, que é explicado pela facilidade desses em hidrolizar-se (ordem da hidrólise: Cd< Ni < Co < Zn <<Cu < Pb <Hg). <sup>14</sup>Kinniburgh et al. (1976) reportam que a ordem de afinidade de amorfos hidróxido de ferro e alumínio são pouco diferentes da ordem de hidrólise. Teoricamente a afinidade é baseada nas propriedades químicas dos metais, **Tabela 1.1**.

**Tabela 1.1.** Afinidade de metais divalentes para complexar, baseado na propriedade dos metais

PROPRIEDADES	ORDEM DE AFINIDADE
$Z^2/r$	Ni>Mg>Cu>Co>Zn>Cd>Sr>Pb
Eletronegatividade (Pauling)	Cu>Ni>Co>Pb>Cd>Zn>Mg>Sr
“Softness”	Pb>Cd>Co>Cu>Ni>Zn>Sr>Mg
Séries Irving-Williams	Cu>Ni>Zn>Co>Mg>Sr

Fonte: McBride (1989)<sup>19</sup>

Mas que se diferenciam com os dados da **Tabela 1.2** para alguns componentes, confirmando a especificidade dos mecanismos de adsorção.

**Tabela 1-2.** Série empírica da afinidade dos metais por componentes do solo

COMPONENTE	SEQÜÊNCIA DE AFINIDADE	FONTE
Óxidos amorfos de Al	Cu>Pb>Zn>Ni>Co>Cd	Kinniburgh et al. (1976)
Óxidos amorfos de Al	Cu>Pb>Zn>Cd	Leckie et al. (1980)
Óxidos amorfos de Fe	Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co	Kinniburgh et al. (1976)
Óxidos amorfos de Fe	Pb>Cu>Zn>Cd	Leckie et al. (1980)
Goetita (FeOOH)	Cu>Pb>Zn>Cd	Forbes et al. (1974)
Goetita (FeOOH)	Cu>Pb>Zn>Co>Ni>Mn	McKenzie (1980)
Hematita	Pb>Cu>Zn>Co>Ni>Mn	McKenzie (1980)
Óxido de Mn (birnessita)	Pb>Cu>Mn=Co>Zn>Ni	McKenzie (1980)
Óxidos de Mn	Cu>Zn	Murray (1975)
Mn-SiO <sub>2</sub>	Pb>Cu>Zn>Cr>Cd	Leckie et al.(1980)
Ácido fúlvicos (pH5)	Cu>Pb>Zn	Schnitzer & Skinner (1967)
Ácido húmico (pH4-7)	Zn>Cu>Pb	Verloo & Cottenie (1972)
Ácido húmico (pH4-6)	Cu>Pb>>Cd>Zn	

Fonte: McBride<sup>19</sup>

A associação dos metais aos óxidos ocorre, preferencialmente, por adsorção específica, com a formação de ligações de coordenação dos metais com oxidrilas e hidroxilas na superfície desses minerais <sup>20</sup>, enquanto a dos metais com a matéria orgânica ocorre pela formação de complexos estáveis por meio da ligação dos metais aos grupos carboxílicos e fenólicos de ácidos fúlvicos e húmicos <sup>12.19.21.22.23.24</sup>.

A complexidade do processo de adsorção no solo é devido: as variadas formas possíveis de metais na superfície de adsorção, ao mecanismo de ligação, pH do solo <sup>21.24.25</sup> e a concentração de íons metálicos <sup>2,15</sup>.

Há evidências de troca e a adsorção de várias formas de metais; incluindo íon aquoso livre (Cu<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>), mas também pares iônicos e complexos (CuCl<sup>+</sup>, CuOH<sup>+</sup>, ZnOH<sup>+</sup> e ZnCl<sup>+</sup>), espécies hidrolíticas, semelhante Cu(OH)<sub>2</sub> e outros metais complexos, como Ni(NO<sub>3</sub>)<sup>19.26</sup>.

A influência de um íon pode aumentar a retenção ou solubilidade sobre outro íon. <sup>25</sup>Bertoncini et al. (1999) estudando a lixiviação dos metais em solos tratados com lodo de esgoto observou que a retenção de cádmio, cobre, cromo e níquel aumentou com a elevação dos teores de ferro presentes nos solos, indicando sua contribuição na retenção de metais. <sup>15</sup>Ross (1994), observou a diferença do comportamento dos cinco minerais de óxido de zinco (franklinita) na solubilidade do zinco com a variação do conteúdo de ferro, concluindo que quando maior a quantidade

de ferro menor a solubilidade do zinco.

Outros fatores que influenciam a adsorção é relativo ao solo: profundidade, textura, etc. <sup>27</sup>Amaral Sobrinho et al. (1998) estudando a mobilidade dos metais observou que as distribuições percentuais de cromo e cobre em horizontes B, sub-superficial, ocorreram apenas nas formas óxidos e residual. Nas camadas superficiais, para cromo e cobre, houve um acréscimo de, aproximadamente, 25% da fração óxido com a profundidade. As associações de cromo e cobre com as frações: óxido de ferro/manganês e residual, observadas neste ensaio, corroboram com os resultados de <sup>12</sup>Amaral Sobrinho (1997) que verificou, em amostras desse mesmo solo incubadas com o resíduo ácido, uma elevada afinidade desses metais pelas frações óxido de ferro/manganês e residual. <sup>13</sup>Shuman (1985), estudando os efeitos das propriedades do solo na adsorção de zinco, verificou que os solos com teores elevados de argila silicatada (ou de matéria orgânica) possuem capacidade de adsorção de zinco maiores que solos arenosos com baixos teores de matéria orgânica.

#### 1.5.3.1.1 – *Precipitação:*

Paralelamente ao processo de adsorção ocorre a precipitação na superfície de sorção, sendo difícil de distinguí-las, pois ambas podem ocorrer na superfície do mineral. Pode-se considerar que a precipitação remove todos os metais fortemente hidrolizados da solução com o pH elevado <sup>15.16</sup>. <sup>28</sup>Gleam & McBride (1986) trabalhando em meio de óxido de titânio, observaram a adsorção de cobre e manganês precipitados em relação ao pH, concluindo que em pH menor do que seis há predominância da adsorção e em pH maior que seis predominou o processo de precipitação.

#### 1.5.3.1.2 – *Complexação orgânica e quelação*

O processo de complexação orgânica dos metais é considerado o principal papel que governa a solubilidade e mobilidade dos metais <sup>15</sup>. A solubilidade de metais pesados potencialmente tóxicos através da quelação orgânica pode tornar-se um problema ambiental. Quando os quelatos orgânicos resistem a biodegradação, sua persistência no solo torna-se um importante controlador do transporte do metal. Com aumento da mobilidade dos metais através do aumento da solubilidade dos quelatos de metais, poderiam também afetar a biodisponibilidade dos metais para as plantas <sup>15.29.30</sup>.

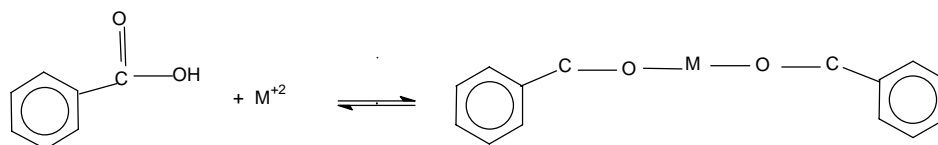
<sup>31</sup>Senesi (1992) divide em três classes os compostos orgânicos no solo, os quais poderão complexar metais:

- (i) naturalmente; ocorrendo no solo moléculas orgânicas de estrutura conhecida e propriedades químicas, incluindo ácido alifáticos, polissacarídeos, polifenóis;
- (ii) com substâncias orgânicas químicas derivadas antropogenicamente pela agricultura, indústria e atividades urbanas.
- (iii) com ácidos húmicos e fúlvicos que se acumulam no solo, mas que não se tem a estrutura conhecida detalhadamente.

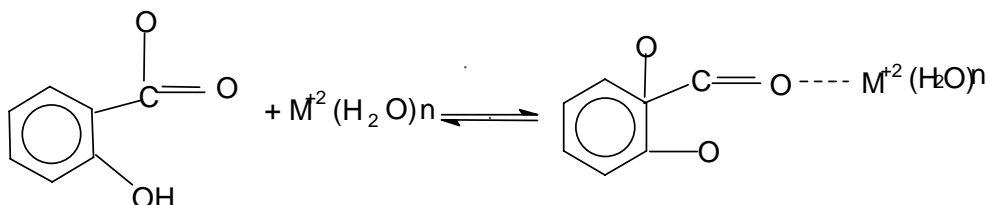
Em termos da capacidade de ligação e transporte, as substâncias fúlvicas são mais importantes na complexação orgânica. As substâncias húmicas tem importância na capacidade de imobilização dos metais; pois seu tamanho molecular e configuração faz com que, eles geralmente sejam menos móveis nos espaços dos poros do solo e provavelmente menos lixiviados para baixo do perfil do solo. <sup>32</sup>Piccolo (1989), encontrou que adição do ácido húmico para ambos os solos minerais e orgânico aumentou a imobilização dos metais. <sup>33</sup>Stevenson (1982) afirmou que além de os ácidos fúlvicos formarem complexos metálicos mais solúveis do que os ácidos húmicos, em consequência de apresentarem maior acidez e menor peso molecular, outros fatores influenciam a precipitação, os quais seriam: a força iônica da solução, o pH e o tipo de íon metálico<sup>34</sup>.

<sup>33</sup>Stevenson (1982) indica como dois níveis de ligações possíveis na formação de complexos de metais com ácidos húmicos:

- (i) complexo esfera-interna: no qual os metais estão ligados por caráter covalente com ligantes ácidos húmicos, são propriamente denominado “quelatos”, uma vez que os grupos funcionais doam um par de elétrons para o metal;



- (ii) complexo esfera externa: no qual os metais são atraídos eletrostaticamente pelos ligantes funcionais ácidos húmicos, e o metal permanece hidratado, o ligante não interage diretamente com os elétrons do metal.



<sup>35</sup>Lakato et al. (1977) classificam os grupos complexantes fracos (sulfúrico, fosfórico e grupos alifáticos) como complexos de esfera externa e que ligantes complexantes fortes (peptídeos e porfirinas), como complexo de esfera interna. Os grupos carboxílicos são classificados como intermediários, pois com o metal cobre formam complexos de esfera interna e com o manganês e ferro formam complexos de esfera externa. <sup>36</sup>Mercê et al. (1998) confirmou através de modelos a tendência do manganês, em formar complexos de esfera externa. Segundo <sup>37</sup>Blom (1981) os metais  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$  ou  $VO^{+2}$  tendem a formar complexos de esfera externa.

Quando ligado inorgânicamente a classificação de metais de acordo com <sup>38</sup>Pearson (1968) e <sup>39</sup>Nieboer & Richarson (1980) – **Tabela 1.3** indicam sua tendência complexante ligado organicamente.

**Tabela 1.3.** Classificação de doadores e aceptores “leves” e “duros” de Pearson, metais classe A e B de <sup>39</sup>Nierboer & Richardson.

---

**Pearson (1968)**

<i>Aceptores Duros</i>	<i>Aceptores intermediários</i>	<i>Aceptores moles</i>
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>+2</sup> , Ca <sup>+2</sup> , Mn <sup>+2</sup> , Al <sup>+3</sup> , Cr <sup>+3</sup> , Co <sup>+3</sup> , Fe <sup>+3</sup> , As <sup>+3</sup>	Fe <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> , Pt <sup>+2</sup> , Hg <sup>+2</sup>
<i>Doadores Duros</i>	<i>Doadores Intermediários</i>	<i>Doares moles</i>
H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , O <sup>-2</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	SH <sup>-</sup> , S <sup>-2</sup> , CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , CO

---

**Nierboer & Richardson (1980)**

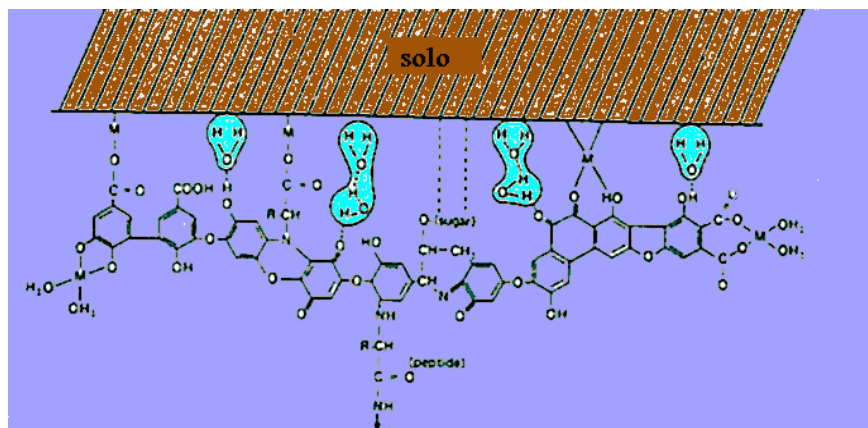
<i>Classe A</i>	<i>Classe Intermediária</i>	<i>Classe B</i>
K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>+2</sup> , Al <sup>+3</sup>	Pb <sup>+2</sup> , Sn <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Fe <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , Cr <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , Fe <sup>-3</sup>	Au <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Hg <sup>+2</sup> , Pt <sup>+2</sup>

---

Fonte: Ross, S.M., 1994

A formação de complexos organometálicos depende das propriedades físico-químicas do solo, do grau de humificação da matéria orgânica e principalmente do valor do pH<sup>2</sup>.

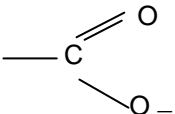
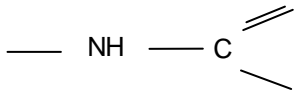
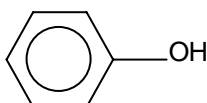
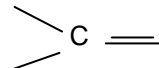
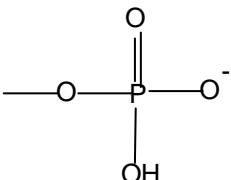
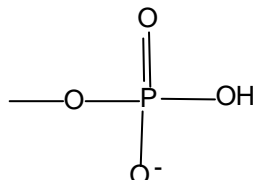
A estabilidade dos complexos organo-minerais depende primeiro do tipo de ligação entre as frações e pode diferenciar entre: 1) ligação química tipo iônica, resultante da interação entre diferentes carga positivas e negativas das frações, que resultam em complexos estáveis. 2) ligação dipolares: por efeito das forças de van der Waals, das que resultam em complexos estáveis e 3) ligação por ponte de hidrogênio, dos que resultam em complexos instáveis<sup>1</sup>. As ligações iônicas entre radicais orgânicos eletronegativos e cargas positivas de minerais e, especialmente entre minerais argilosos com cargas negativas e radicais positivos, constituem as formas mais comuns e estáveis dos complexos organominerais, os quais representam tipicamente o fenômeno de adsorção<sup>1</sup>.



**Figura 1.6.** Esquema da complexação matéria orgânica-metal-argila (Stevenson & Fitch, 1981)<sup>40</sup>

Baseando-se na **Tabela 1.6**, podemos dizer que os metais tóxicos, classificados como intermediários por <sup>39</sup>Nieboer & Richardson, terá uma forte tendência para formar complexos com ligantes que contêm nitrogênio. Manganês, zinco e níquel mostram também a tendência de ligarem-se aos ligantes sulfídricos; eles podem ligar com grupo carboxílicos e fenólicos; mas sua habilidade compete com metais da classe A .

**Tabela 1.6.** Grupos funcionais de complexos orgânicos do solo, classificados de acordo com sua preferência pelas classes: A, B e intermediários, segundo <sup>31</sup>Senesi (1992).

<i>Ligantes preferidos pela classe A</i>	<i>Ligantes preferidos pela Classe B</i>	<i>Ligantes preferidos pelos metais intermediários</i>	
<b>Carboxílicos</b> 	<b>Grupos amino</b> $\text{NH}_2 = \text{NH} \equiv \text{N}$	<b>Sulfídrico</b> -SH	<b>Sulfetos</b> -S <sup>-</sup>
<b>Alcoóis</b> —OH -	<b>Amido</b> 	<b>Disulfito</b> -S-S-	<b>Thioeter</b> -S-
<b>Fenólico</b> 			
<b>Carbonil</b> 			
<b>Fosfato</b> 			
<b>Sulfato</b> --O--SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			

Fonte: Ross, S.M., 1994

### 1.5.3.1.3 – Carbonatos

Os carbonatos presentes no solo são frequentemente de estabilidade variada, sendo que são facilmente dissolvidos e lixiviados. Os carbonatos podem



adsorver elementos traços da solução do solo, sendo que o comportamento dos metais pelos carbonatos é regulado pela variação do pH do solo.

O cálcio é um elemento presente na solução de quase todos os solos, assim predominando a formação de carbonatos de cálcio. Portanto, o comportamento dos metais no solo em relação aos carbonatos é dependente da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), que é relativamente móvel e influencia o pH do solo. Por exemplo,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{CO}_3$ , e  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  são prováveis de ocorrerem em solos neutros e alcalinos.

Os íons metálicos podem influenciar os processos de precipitação dos carbonatos. Tem sido observada a grande afinidade de cobalto, cádmio, cobre, ferro, manganês, níquel, chumbo, estrôncio, urânio e zinco em reagir com carbonatos<sup>41</sup>.

#### 1.5.3.1.4 – *Os metais nos minerais(residual)*

A retenção dos metais no interior dos minerais resulta do processo de substituição isomórfica dos minerais ou da constituição do material de origem. É consenso na literatura, o fato de que os teores desses elementos no solo refletem os teores do material de origem, com exceção dos casos de intensa deposição por uma fonte antrópica, podendo ser indicativo dos diferentes tipos de materiais de origem e, até, em alguns casos, utilizados em estudos sistemáticos e pedogenéticos de solos, mesmo em condições severas de intemperismo.<sup>42</sup> Oliveira et al. (1999), consideraram os metais pesados como indicadores de materiais de origem em uma topolitosequência do triângulo mineiro, Estado de Minas Gerais.

## 1.6 – Mobilidade e transporte dos íons livres de metais na solução do solo

Uma vez que, os íons metálicos solúveis estão presentes na solução do solo, sua mobilidade e transporte é determinada pelo mesmos processos que atuam em outros solutos do solo, a saber o processo de absorção dos metais pelas plantas e a lixiviação<sup>15</sup>.

### 1.6.1 – ABSORÇÃO DOS ÍONS LIVRES METAIS NA SOLUÇÃO DO SOLO PELAS PLANTAS

A absorção pela planta refere-se à entrada de elementos, na sua forma iônica ou molecular no espaço intercelular ou em qualquer região da célula viva<sup>43</sup>. Sendo que este processo pode ser passivo ou ativo, dependendo da concentração destes elementos<sup>19</sup>. Passivo é um mecanismo rápido, o qual coloca o elemento nos espaços intercelulares, na parede celular e na superfície externa do plasmalema. O mecanismo ativo é mais lento, coloca o elemento no citoplasma ou no interior do vacúolo e só ocorre em células vivas<sup>43</sup>.

Os íons presentes na solução do solo podem ser absorvidos pelas raízes através da troca por contato, esta teoria, diz que no contato das raízes capilares com as partículas das argilas e matéria orgânica ocorre a troca de cátions. Os íons contidos por forças eletrostática de Van der Waals tendem a oscilar dentro de um certo volume e quando há oscilação do volume de dois íons sobrepostos, os íons trocam de lugar.<sup>3.45,44</sup>

Há três caminhos possíveis para os íons entrarem em contato com as raízes<sup>3.43.45</sup>.

**(i) Interceção das raízes:** mecanismos de absorção de íons através do crescimento das raízes por toda a massa de solo ou pela infecção de micorriza. A quantidade de nutrientes absorvidos dependerá do volume de solo em contato com a raiz<sup>3.45</sup>.

**(ii) fluxo de massa:** é um processo convectivo, ocorre quando íons nutrientes e outras substâncias dissolvidas são transportados no fluxo de água pelas raízes<sup>3.45</sup>.

**(iii) difusão:** este, ocorre quando um íon move-se de um área de elevada concentração para uma área de baixa concentração. As raízes das plantas absorvem os nutrientes da solução do solo ao seu redor, um gradiente de difusão é estabelecido. As raízes das plantas absorvem nutrientes desta maneira criando um reservatório, no qual os nutrientes se difundem. Um alto requerimento da planta ou um alto poder de absorção da raiz resulta um alto gradiente de difusão, favorecendo o transporte de íons<sup>3.45</sup>.

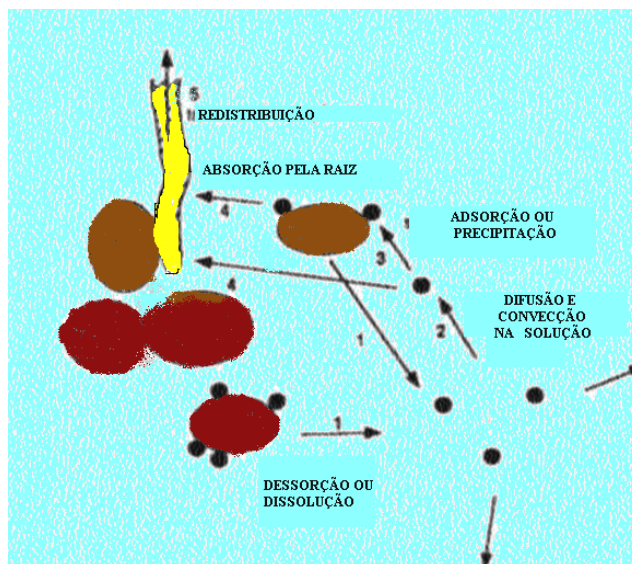


Figura 1-7. Esquema do movimento de uma elemento do solo para as plantas em cinco etapas.

Os três principais fatores do solo que influenciam o movimento de nutrientes da solução do solo para as raízes são: o coeficiente de difusão, a concentração de nutrientes da solução do solo e a capacidade de transferência de nutrientes da fase sólida para a solução do solo. A importância da difusão e do fluxo de massa em suprir a superfície das raízes com íons para absorção depende da habilidade da fase sólida do solo para suprir a fase líquida com estes íons. A concentração de íons da solução será influenciado pela natureza da fração coloidal do solo e o grau para o qual estes coloides estão saturados com cátions básico<sup>3</sup>.

Redistribuição, quer dizer o movimento do elemento de um local de residência – uma folha, por exemplo – para outro órgão qualquer, como um fruto ou uma folha mais nova, através de processos biológicos que podem parecer fora do controle da química do solo. O número de elementos traços apresentam translocação muito baixa, portanto, é comum os metais, como: cobre, chumbo e o cádmio, quando absorvidos pelas plantas acumularem-se nas raízes<sup>19,45</sup>.

<sup>46</sup>Adriano (1896) classifica a redistribuição segundo Wallace & Romney (1977): os elementos como boro, manganês, níquel e zinco sua distribuição na planta é uniforme entre a raiz e parte aérea; o cobalto, cobre, molibidênio e cádmio encontram-se em maior quantidade nas raízes, mas apresentam também em menor

quantidade na parte aéreas; já o cromo, chumbo, prata, estânio, tílio e vanádio acumulam principalmente nas raízes. Esses padrões de distribuição entretanto, podem ser modificado com da concentração do elemento no substrato e pela capacidade de troca catiônica das espécies, como as leguminosas e outras dicotiledôneas geralmente tem menor capacidade de troca catiônica em relação as monocotiledôneas<sup>3</sup>.

Os fatores externos que influenciam no processo de absorção são : a rizosfera (pH e exsudados), outros íons e a planta<sup>3,19,43,45</sup>.

O efeito da rizosfera pode tanto diminuir como aumentar a absorção dos elementos. As raízes produzem exsudatos e agentes quelantes orgânicos que tendem a aumentar a solubilidade e absorção de íons pelas plantas. Um caso em particular, é absorção de ferro. Este é quelatizado por exsudatos orgânicos que o dissolve dos minerais , a raiz tem a capacidade de reduzir o complexo de  $Fe^{+3}$  para  $Fe^{+2}$ , sendo um complexo menos estável e mais fácil da raiz extraí-lo<sup>19</sup>.

As características da planta: (i) a idade da planta: como em plantas jovens ( com até 8 dias) a raiz inteira é ativa na absorção iônica; depois, a velocidade de absorção diminui com a idade da planta; (ii) a idade das raízes: as partes mais jovens das raízes são as mais ativas, embora porções mais velhas sejam ainda efetivas na absorção e no transporte de nutrientes, mesmo quando a endoderme já está pulverizada; (iii) a morfologia: se refere a comprimento de raízes, superfície radicular e pêlos radiculares e (iv) distribuição do sistema radicular<sup>43</sup>.

O efeito da ação de outro íon, é definido como a influência de um íon absorvido na liberação de outro da superfície do colóide. Os cátions divalentes são contidos mais firmemente do que monovalente. Níveis altos de íons trocáveis, semelhante ao potássio, podem induzir deficiência de cátions divalentes semelhante a cálcio e magnésio<sup>3</sup>.

### 1.6.2 – LIXIVIAÇÃO

Os estudos tem observado dois principais tipos potenciais de lixiviação de metais no solo: (a) lixiviação pela aplicação do lodo de esgoto e outros resíduos ácidos e a b) lixiviação através de chuvas ácidas. Estes podem causar a acidificação do solo favorecendo a formação de formas móveis de metais no solo, que podem ser lixiviados para o lençol freático<sup>15</sup>.

## 1.7 – Solubilidade

### 1.7.1 – DESSORÇÃO

A adsorção pode sofrer o processo de dessorção, sendo que experimentalmente sugere-se que os metais complexados por óxidos de ferro e alumínio não retornam a solução do solo, apenas quando trocados por íons competidores de mesma afinidade com o complexo<sup>19</sup>.

Tem-se verificado que a solubilidade dos metais pesados adicionados ao solo decresce com o tempo, indicando a passagem de formas químicas mais lábeis (por exemplo trocável e carbonato) para frações mais estáveis e de menor mobilidade e/ou biodisponibilidade, a saber, óxidos-Fe, Mn, orgânica e residual<sup>47,48</sup>.

### 1.7.2 – O pH

As reações de precipitação, complexação e adsorção de metais pesados são favorecidas pela elevação do pH<sup>22</sup>.<sup>19</sup> McBride (1989), observou que a elevação do pH do solo favoreceu a passagem das formas de metais mais solúveis para as de menor solubilidade. Numerosos estudos têm demonstrado que a adsorção específica de metais pelos minerais do solo aumenta com o pH<sup>49,50,51</sup>.

## 1.8 - Quantificação do metais no solo

O impacto da elevação do teor de metais nos solos é governado pela quantidade e pelas formas químicas em que se encontram esses metais em dada situação. Essas formas apresentam diferentes potenciais de mobilização por ligantes orgânicos e inorgânicos dos metais na solução do solo<sup>52,53</sup>. A contaminação por metais pesados tem sido avaliada por meio de extrações seqüenciadas, que identificam as formas químicas nas quais esses elementos se encontram ou predominam associados no solo<sup>12,21</sup>. Há várias aproximações para quantificar as contribuições de diferentes fases adsorvidas para retenção de metais traços:

(i) **extração seqüencial usando uma série de extratores químicos de diferentes**

**forças<sup>54</sup>;**

- (ii) relação de análises estatísticas entre a adsorção e as propriedades do solo<sup>55,56</sup>;
- (iii) similaridade observada na adsorção em simples retenção em solo intacto<sup>57</sup> e
- (iv) comparações da adsorção natural e amostras tratadas<sup>58</sup>.

Estatisticamente temos dois problemas; ou dificuldades: (a) a suposição que as características são independentes, quando geralmente estão altamente correlacionados e (b) a suposição que as variáveis são independentes, que é um erro<sup>59</sup>. Estas dificuldades limitam o número de estudos que tentam interpretar os processos de adsorção de metais em porções do solo para diferentes frações do solo intacto.

Uma das maneiras de se estudar o fenômeno de adsorção é a partir do uso de isotermas de adsorção, como as de Langmuir e Freundlich. A equação de Langmuir é adequada para ser aplicada na descrição da adsorção de íons no solo, fornecendo dados pelos quais as propriedades relacionadas ao fenômenos de superfície podem ser interpretadas. Há duas razões para se utilizar modelos que descrevem a adsorção em solos. A primeira, é que possibilita da expressão matemática de algumas propriedades do solo e; a segunda, é que permite conhecer melhor a natureza dos processos de adsorção. As isotermas de adsorção são muito usadas nos estudos das interações entre íons metálicos-solo e íons metálicos-sedimento. Nesses casos, a isoterma de Langmuir é de particular utilidade, pois fornece a capacidade máxima de adsorção do metal, pelo solo ou pelo sedimento, e o coeficiente relacionado à energia de ligação desse íon em tais substratos<sup>2</sup>.

Nos sistemas contaminados por metais pesados, os métodos de extração seqüencial têm sido usados para identificar as frações (ou formas) químicas nas quais os metais se encontram predominantemente associados<sup>12,60</sup>. O uso de extrações seqüenciadas permite interferências sobre a origem, forma de ocorrência, biodisponibilidade, fluxos, mobilidade e transporte dos metais<sup>54,22</sup>. Nessas extrações, pode-se observar a presença de metais em formas químicas mais lábeis, solúveis, trocáveis e associadas a carbonato, ou mais estáveis e de menor mobilidade e, ou, biodisponibilidade, ligadas a óxidos de ferro e de manganês, ligados à matéria orgânica e residual do solo<sup>21,61,62</sup>. Os reagentes utilizados para removerem as formas dos metais no solo baseiam-se nas forças de ligação envolvidas. Utilizado na forma seqüencial de reagentes, como: ácidos fracos, agentes redutores, agente complexante e ácidos minerais

forte.

Vários trabalhos de extração sequencial tem sido usada (**Tabela 1.7**), geralmente indicando nove frações:(i) solúvel; (ii) extraível (sorvido não seletivamente); (iii) adsorvidos; (iv)ligado organicamente; (v) ocluso nos óxidos de manganês; (vi) oclusos em óxidos de ferro amorfos; (vii) oclusos na estrutura cristalina de óxidos de ferro; (viii) carbonatos e (ix) residual<sup>54.63.64.65.66</sup> ou método desenvolvido por <sup>54</sup>Tessier et al. 1979).

Em trabalhos realizados com objetivo do aperfeiçoamento da especiação de metais no solo, tem-se verificado alguns problemas : como a solubilidade dos metais pesados adicionados ao solo decresce com o tempo, indicando a passagem de formas químicas mais lábeis ( por exemplo trocável e carbonato) para frações mais estáveis e de menor mobilidade e/ou biodisponibilidade ( a saber, óxidos-Fe, Mn, orgânica e residual)<sup>47.48</sup>. Nas frações óxidos de ferro, manganês e na matéria orgânica, os metais pesados aparecem, de maneira geral, adsorvidos especificamente, ou seja, formam complexos de elevada estabilidade (complexos de esfera interna) com grupos funcionais das superfícies <sup>19,24,12</sup>.

Como ressaltado por <sup>67</sup>Chlopecka et al. (1996) apesar das limitações e falta de métodos eficazes para determinar a biodisponibilidade dos metais, o método de <sup>54</sup>Tessier et al., (1979) é uma abordagem analítica adequada para se inferir sobre o comportamento dos metais pesados no solo. Que considera como:

**(i) fração trocável:** os metais adsorvidos (argilas, óxidos de ferro e manganês, ácidos húmicos) de maneira não seletiva e os metais presentes na solução do solo;

**(ii) fração ligados a carbonatos:** são os metais associados a sedimentos de carbonatos, suscetível ao pH;

**(iii) fração ligada a óxidos de ferro e manganês:** os metais encontram-se ligados especificamente à óxidos ligados nas partículas do solo;

**(iv) fração ligada a várias formas da matéria orgânica:** metais encontradas nos organismos vivos, detritos e outras substâncias orgânicas;

**( v ) fração residual:** os metais estão contidos nas estruturas cristalinas de minerais primários e secundários.

---

**Tabela 1.7.** Técnicas de extração sequencial empregado para fracionamento de metais traços no solo

Forma química extraída						
METAL RESIDUAL EXTRAÍDO	SOLÚVEL FONTE	TROCÁVEL	ADSORVIDO	ORGÂNICA	ÓXIDO DE	CARBONATO
				Fe e Mn		
Cu McClaren &	CaCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> COOH	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Cu-oxilato	HF
						Crawford (1973)
Cd Alloway et al.	água	CaCl <sub>2</sub>	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			HONH <sub>2</sub> Cl
	deionizada					(1979)
		MgCl <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	NH <sub>2</sub> OH.HCl	NaCOOH	HNO <sub>3</sub>
	Tessier et al.					(1979)
Cd, Cu Emmerich et al.	extrator saturado	KNO <sub>3</sub>	NaOH		Na-EDTA	HNO <sub>3</sub>
Ni, Zn						(1982)
Cd Ni Soon & Bates		CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu			HNO <sub>3</sub>
Zn						(1982)
Cd Ni Hickey & Kittrick		CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		CBD <sup>3</sup>
Zn Cu						(1984)
Cd Ni Mandal & Mandal		CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		CBD <sup>3</sup>
Zn Cu						(1987)
Cd Cu Davies et al.		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> -EDTA			HNO <sub>3</sub>
Pb Zn						(1987)
Cd Zn Xian & Shokolifard		MgCl <sub>2</sub>		HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	NH <sub>2</sub> OH/HCl	NaCOOH
Pb			CH <sub>3</sub> COOH			(1989)
Cu Zn Kuo et al.		MgCl <sub>2</sub>	NaOCl	oxalato		HNO <sub>3</sub> +HClO <sub>4</sub>
Cd Fe Mn						(1983)



Mn Cu -----Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -----	-----NaOCl-----	----Fração 3---	-----HF+HNO <sub>3</sub> +HCl-----
- Shuman & Hargrove			
Fe Zn			(1985)
Cu Mn -----H <sub>2</sub> O--- -----Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ----- -----Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ----- -----K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ----- -----Fração 3--			-----HF + HNO <sub>3</sub> -----
Miller et al.			
Fe			(1985)
Ni Cu -----H <sub>2</sub> O+ KNO <sub>3</sub> -----	-----NaOH-----		-----EDTA----- -----HNO <sub>3</sub> -----
Sposito et al.			
Cd Zn Pb			(1982)
Zn --H <sub>2</sub> O+ KNO <sub>3</sub> -- -----NaOH-----	-----DTPA-----	-----EDTA---	-----HNO <sub>3</sub> -----
-- Le Claire et al.			(1984)
Cu -----NH <sub>4</sub> Cl-----	-----Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -----	-----EDTA-----	-----HNO <sub>3</sub> -----
Berggren			
		+ NaCOOH	
(1992)			
Cu Mn -----Mg Cl <sub>2</sub> -----	- -----H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ----- -----NH <sub>4</sub> O <sub>x</sub> + HO <sub>x</sub> -----		-----
HNO <sub>3</sub> -----			

## 2 - LODO DE ESGOTO

A exploração cada vez mais acelerada dos recursos naturais acompanhada pelo avanço tecnológico, sem uma visão conservacionista, compromete, como já vem ocorrendo em várias cidades brasileiras, a quantidade e a qualidade de vida de seus habitantes. Esta preocupação, tem levado o homem a pensar mais seriamente sobre a reciclagem dos resíduos urbanos e industriais, os quais contribuem com uma parcela considerável para a degradação ambiental.

### 2.1 - Processo de obtenção do lodo de esgoto:

De modo geral, o lançamento do esgoto bruto nos rios provoca degradação ambiental, pela disseminação de doenças e comprometimento da qualidade da água que pode se tornar imprópria para certos usos. Para que o esgoto não cause os problemas apresentados, é necessário que seja tratado antes do lançamento nos corpos receptores. Estes tratamentos concentram e removem a matéria orgânica e os demais poluentes, que constituirão o lodo de esgoto.

Ao chegar às Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's), o efluente passa por um pré-tratamento onde as impurezas grosseiras ( papéis, estopas, pedaços de madeira, plásticos, latas, escovas, etc.) são retidas por gradeamento, que são dispositivos de barras metálicas paralelas e igualmente espaçadas, instaladas logo no início do tratamento. Em seguida o efluente passa por desarenador ou caixa de areia que é uma unidade destinada a reter material inerte (areia, seixo, pedriscos, carvão, etc.) a fim de evitar o entupimento e obstrução de canalização e ainda impedir a formação de depósito de areia dentro do reator<sup>68,69,70,71</sup>. O líquido livre desta fração grosseira passa a conter sólidos finos ou dissolvidos. Para que se tenha controle dos níveis do esgoto no desarenador e com isto uma velocidade regular, adapta-se um vertedor após as câmaras do desarenador. O mais utilizado é a calha parshall, um vertedor que possibilita também a medição da vazão do esgoto efluente<sup>68,69,71</sup>.

Depois do tratamento primário, as estações de tratamento de esgotos começam o processo de higienização do efluente. Existem sete processos de tratamentos, os quais são: digestão anaeróbia, digestão aeróbia, compostagem, radiação beta e gama, pasteurização, tratamento térmico e calagem. Pelos altos custos o processo

mais usado é a estabilização por oxidação de substâncias orgânicas por microorganismos ou por agente químicos, calagem<sup>72,73</sup>.

O tratamento biológico, por oxidação, utiliza mecanismos e dispositivos que permitem otimizar os processos naturais de biodegradação, fornecendo aos microorganismos condições ótimas para que eles se desenvolvam e degradem a matéria orgânica<sup>71</sup>. Na natureza existe duas vias principais de biodegradação: a digestão aeróbia e digestão anaeróbia<sup>71,74</sup>.

A digestão anaeróbia é um processo bioquímico complexo onde diversos grupos de organismos anaeróbios e facultativos, assimilam e destroem simultaneamente a matéria orgânica<sup>71,74</sup>. A decomposição da matéria orgânica tem duas fases. Na primeira os compostos complexos são desdobrados em ácidos, aldeídos, alcóois, etc; os quais na segunda fase são transformados, pela ação de um grupo de bactérias metanogênicas, em gás metano, gás carbônico e outros gases em menores quantidades, obtendo assim o lodo de esgoto<sup>70</sup>. A finalidade da digestão anaeróbia consiste: (i) na destruição e redução de microorganismos patogênicos; (ii) estabilização total ou parcialmente de substâncias voláteis, matéria orgânica, lodo bruto; (iii) redução do volume do lodo (liquefação, gaseificação e adensamento); (iv) e dotar o lodo de características favoráveis para eliminar a umidade e produzir lodo que possa ser utilizado como fonte de nutriente na agricultura<sup>71,74</sup>.

A digestão aeróbia é um processo de oxidação bioquímica dos sólidos contidos nos esgotos, com abundância do oxigênio dissolvido em toda a massa líquida, favorecendo a atividade de bactérias aeróbias, ocorrendo a formação de subprodutos, tais como: matéria orgânica estabilizada (lodo digerido), gás carbônico e água<sup>71,74</sup>.

Independentemente do sistema utilizado, o tratamento de esgoto sempre gera um resíduo sólido denominado genericamente lodo de esgoto<sup>71</sup>.

As principais tecnologias de tratamento biológicos de esgotos utilizadas no Paraná é o sistema ETE-RALF (Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado) que utiliza da ação de microorganismos anaeróbios e ETE- BELÉM que utiliza da ação de microorganismos aeróbios.

**Sistema ETE-BELÉM:** o esgoto após o pré-tratamento passa pelos tanques de aeração onde poderosos aeradores superficiais injetam ar na fase líquida permitindo a ação dos microrganismos aeróbios. A aeração, além de permitir a biodegradação da matéria orgânica também estabiliza o lodo, que em seguida é separado por decantação. A retirada de lodo é contínua. Ao sair do decantador o lodo é condicionado e desidratado por filtro prensa, encontrando-se na forma pastosa<sup>71</sup>.

**Sistema ETE-RALF:** é preferencial, pois consiste de um reator relativamente muito compactado e que pode ser implantado mesmo em meio a áreas densamente urbanizadas, o que evita grandes investimentos e gastos, descentralizando as estações de tratamento de esgotos<sup>75,76</sup>.

O efluente entra na base do RALF em um ou vários pontos e tem sua velocidade de ascensão reduzida, fazendo que os sólidos sedimentáveis se depositem em toda secção transversal do reator<sup>68,69,71</sup>. À medida que a camada de lodo se torna mais densa começa a funcionar como filtro, retendo também os sólidos de menores dimensões, que nos processos clássicos de decantação, são dificilmente removidos<sup>69,70</sup>. Como no ambiente não há oxigênio suficiente, somente as bactérias anaeróbias tem condições de desenvolvimento<sup>70</sup>. O substrato disponível passa a ser o total de biodegradáveis presentes no efluente, inclusive os solúveis e coloidais removidos<sup>69,70</sup>. O esgoto bruto após ser filtrado, despoluído e biodegrado através do manto de lodo, sai misturado com bolhas de biogás que arrastam partículas de lodo. A mistura desses componentes sobe até bater na parte inferior da câmara de decantação ( em lonas plásticas), quando as bolhas de biogás são separadas e conduzidas ao gasômetro e daí são conduzidas, através de tubulações, até o queimador da estações de tratamento de esgotos<sup>68,69,75</sup>.

O “lodo tratado” flui em fluxo horizontal e passa sob uma cortina retentora de espuma (gordura, óleos minerais, ligninas) para evitar entupimentos nos vertedores. E a seguir verte através de placas contendo vertedores triângulares (todos nas mesmas cotas e com as mesmas dimensões) e então cai em canaletas coletoras do efluente<sup>68</sup>.

O lodo é descarregado de vários locais no fundo do tanque RALF, para poços laterais, mediante abertura de válvula de descarga. O lodo fluirá por gravidade até os leitos de secagem de lodos<sup>68</sup>.

A eficiência dos processos citados, além de depender da temperatura e acidez, é também dependente do tempo de retenção hidráulica, ou seja, o tempo disponível para as bactérias utilizarem o substrato<sup>69</sup>.

Em resumo, o lodo de esgoto é uma denominação genérica para o resíduo gerado pelos sistemas de tratamento de águas residuárias. Sua composição depende, portanto, do tipo de tratamento empregado para purificar o esgoto e das características das fontes geradoras<sup>71,77</sup>.

## **2.2 – Reciclagem do Lodo de esgoto como fertilizante orgânico**

As principais opções de disposição de lodo no meio ambiente são: 1 – disposição no solo (uso agrícola; florestal; áreas de recuperação); 2 – disposição no mar; 3 – incineração<sup>78,79,80</sup>.

O aproveitamento dos resíduos urbanos (lixo e esgoto), como alternativa de produção de corretivos e fertilizantes mais barato, parece ser uma solução ambiental pautada<sup>77,81,82,83</sup>, pois além de resolver o problema de estocagem da grande quantidade produzida, principalmente nos grandes centros urbanos; o lodo contém matéria orgânica, que ajuda a melhorar as condições físicas, químicas e biológicas do solo, e também contém apreciáveis quantidades de nutrientes, podendo ser considerado como uma fonte de elementos para o desenvolvimento das plantas<sup>77,78,84,85</sup>.

O lodo apresenta-se tipicamente com 98% de água e dos sólidos contidos, 70 a 80% são matéria orgânica<sup>77</sup>. Possui bons teores de fósforo assimilável e nitrogênio<sup>10,85,86</sup> e alguns micronutrientes<sup>72,87</sup>. São geralmente pobres em potássio devido ao processo de obtenção, que perde esse nutriente em solução do esgoto tratado<sup>10,86</sup>, existindo a exigência de complementação com fertilizante potássio, quando este elemento se encontra em baixa disponibilidade no solo<sup>88</sup>.<sup>88</sup>Sommers (1977) considera os teores de cálcio e magnésio variáveis, dependendo do uso de tratamento químico com calagem para eliminar os agentes patogênicos.<sup>10</sup>Van Raij et al (1996) consideram a presença dos teores de N, P, K, Ca, Mg e S, em geral, no lodo desbalanceados; havendo a necessidade de suprir na adubação com fontes minerais.

A biodisponibilidade de fósforo existente no lodo esgoto é alta, variando de 40 a 80% do fósforo total. Desta forma, pode ocorrer uma elevação no teor de fósforo onde o lodo é utilizado como fonte de nitrogênio. No entanto, a maioria do fósforo, principalmente em solos tropicais, é transformada em formas pouco solúveis, constituindo-se em reservas para culturas subsequentes<sup>89,90</sup>.

<sup>89</sup>Webber & Shames (1984) e <sup>86</sup>Pierzynski (1994) assume-se que 10 a 40% do nitrogênio orgânico aplicado ao solo, via lodo de esgoto, tem sua disponibilidade no primeiro ano de cultivo, dependendo do processo de geração deste material.<sup>91</sup>Cripps et al. (1992) considera que a mineralização de nitrogênio no primeiro ano de aplicação é de aproximadamente 30 a 50 % para o ano seguinte. No estado do Paraná a recomendação de lodo de esgotos considera que 50 % do nitrogênio total estará disponível para as plantas no primeiro ano<sup>71</sup>.

Em experimentos com as culturas de milho, soja e arroz, foi observado que o lodo de esgoto na dosagem de nove toneladas por hectare não apresentou problemas

de fitotoxicidade, podendo ser usado como fonte de nitrogênio, fósforo e potássio, sem necessidade de uma complementação mineral para o último nutriente<sup>87</sup>.

O uso do lodo como fertilizante representa o reaproveitamento integral de seus nutrientes e a substituição de parte das doses de adubação química sobre as culturas<sup>92</sup>. No entanto, tal aplicação na agricultura pode ser limitada por fatores, tais como: a presença de organismos patogênicos, compostos orgânicos tóxicos, contaminação das águas superficiais por nitrato e transmissão de metais pesados na cadeia alimentar<sup>77,78,85,93</sup>. A presença de agentes patogênicos e metais pesados são considerados os principais critérios limitantes da utilização do lodo como adubo orgânico.

### **1.1.2 – Presença de agentes patogênicos no lodo de esgoto**

Os microorganismos presentes no lodo de esgoto podem ser saprófitos, comensais, simbioses e parasitos. Sendo que apenas uma pequena parte é patogênica, ou seja, capaz de causar doença nos animais e homem<sup>73</sup>.<sup>73</sup>Soccol. (1998) constatou a presença das bactérias patogênicas do gênero da *Salmonella* sp. e as indicadores: estreptococos e coliformes fecais. Todas as *Salmonellas* são patogênicas<sup>73,94</sup>. Os estreptococos fecais, constituem um grupo de bactérias reconhecidas como indicadores de contaminação fecal e coliformes fecais: a sua presença indica risco potencial da presença de organismos patogênicos<sup>73</sup>.

<sup>81</sup>Andreoli (1997) estudando os processos de higienização com tratamento químico (com a cal ou compostagem) observaram a elevada redução para as concentrações de coliformes fecais, coliformes totais, estreptococos, ovos e larvas de helmintos, e *Salmonella* spp. Assim, o tratamento químico com a cal e a compostagem apresentam boa eficiência e podem ser implantados como tecnologia simples, além de melhorar a consistência do lodo e de servir como corretivo no solo<sup>81,94,95</sup>.

A reciclagem do lodo submetido ao processo de higienização com a cal virgem interfere na disponibilidade dos nutrientes.<sup>77</sup>Costa & Krohling (1998) relataram que a adubação da cultura de café da variedade colinon com lodo de esgoto calado refletiu no desenvolvimento inicial das plantas.

A definição da dose de cal mais eficiência no processo de higienização, viabiliza a aplicação na agricultura em relação a eliminação de agentes patógenos, entretanto cuidados com relação as doses de cal e as características químicas do lodo

calado devem ser considerado, para evitar efeitos agronômicos desfavoráveis, como: diminuir a disponibilidade de nutrientes às plantas e alcalinizar o solo. Novos estudos são necessários para comprovar a dose de cal mais eficiência na higienização e seu efeito no desenvolvimento das plantas<sup>77</sup>.

### 2.2.1 – PRESENÇA DE METAIS PESADOS NO LODO DE ESGOTO

Uma das grandes preocupações do uso de lodo de esgoto como fertilizante orgânico é a concentração de metais pesados existentes. Nos EUA e na Austrália os limites para os poluentes no biossólido são fixados sob o conceito de administrar um risco ambiental aceitável. A Comunidade Européia(CCE) e o Canadá baseiam-se nas concentrações de poluentes pré-existent no solo, antes da aplicação do biossólidos). O estado do Paraná segue os limites de poluentes da CEE o estado de São Paulo segue EUA.<sup>96,97</sup>

<sup>98</sup>Korentajer (1991), cita uma série de medidas de segurança tais como: (i) análise química do resíduo, (ii) avaliação do local de aplicação, evitando assim dispor resíduos onde o lençol freático está próximo à superfície ou utilização do lodo em culturas não comestíveis como eucalipto, seringueira, etc; (iii) desenvolvimento de métodos de aplicação de lodo e programa de monitoramento das alterações ocorridas no solo e na composição da planta.

Os lodos tratados ou biossólidos em solos agrícolas é, entretanto, viável e desejável, sendo indispensável usar normas para controle de qualidade na produção e na aplicação<sup>97</sup>.

## 2.3 - Efeito do lodo de esgoto para produtividade e desenvolvimento das culturas

O efeito do lodo de esgoto na produtividade e desenvolvimento das culturas vem sendo avaliado em vários trabalhos em diferentes condições, dosagens, tipo de material, solo e cultura.

A aplicação do lodo de esgoto proporciona aumento na produtividade do milho<sup>91,99,100,101</sup>, bem como na produção de matéria seca desta cultura<sup>87,102</sup>.<sup>101</sup> Deschamps & Favaretto (1998) , constataram que a adubação orgânica com lodo de esgoto, a partir de 39 toneladas por hectares, pode substituir a adubação mineral recomendada, no que se refere a produtividade do milho.

<sup>100</sup>Lourenço, R.S. et al. (1995) pesquisaram as produtividades obtidas nas culturas do feijão e do milho, no sistema de produção da bracatinga na Região Metropolitana de Curitiba, em função da aplicação de doses crescentes de lodo de esgoto, constataram que houve aumento significativo na produção do milho e feijão proporcional ao aumento da dose de lodo.

<sup>104</sup>Sergienko & Mosienko (1991) e <sup>101</sup>Deschamps & Favaretto (1998), observaram a resposta da cultura do girassol à aplicação do lodo de esgotos, sendo que além do aumento de produtividade, foi constatado aumento na fertilidade do solo.

<sup>101</sup>Deschamps & Favaretto (1998) e <sup>100</sup>Lourenço et al. (1995), observaram efeito residual do lodo de esgoto para culturas subsequentes.

O lodo de esgoto é uma alternativa de fertilizante orgânico viável, já que obtêm rendimentos equivalentes ou superiores aos conseguidos com fertilizantes comerciais <sup>92</sup>.

## **2.4 - Efeito do lodo de esgoto nas características químicas do solo**

O adubo orgânico, além de fornecer nutrientes, normalmente aumenta o teor de matéria orgânica do solo contribuindo para a melhoria das características químicas, físicas e biológicas <sup>85,104</sup>.

A aplicação de lodo de esgoto aumentou o teor de matéria orgânica do solo de acordo com a literatura <sup>102,105,107</sup>, W.J. et al. (1994); enquanto que <sup>102</sup>Berton et al. (1989) e <sup>107</sup>Da Ross et al. (1993) não constataram efeito do lodo na matéria orgânica do solo. <sup>83</sup>Favaretto et al. (1997) também não constataram efeito do lodo e ao contrário dos demais trabalhos, observaram uma tendência de redução do carbono orgânico do solo nos tratamentos com maior dosagem do lodo. Segundo <sup>33</sup>Stevenson (1982), a adição de material orgânico pode estimular a decomposição do húmus do solo devido ao aumento demasiado de população microbiológica, a qual produz enzimas que atacam a matéria orgânica nativa no solo, ocasionando perda de carbono. No entanto, sucessivas aplicações poderia recuperar e inclusive aumentar o teor de matéria orgânica do solo.

Trabalho realizado por <sup>106</sup>Mello et al (1994), sobre o efeito de composto de lodo de cervejaria em propriedades químicas e físicas do solo indicou que as doses empregadas contribuíram para o aumento da matéria orgânica, do fósforo disponível às plantas e aumento da capacidade de troca catiônica.



A aplicação do lodo de esgoto no solo proporcionou aumento no pH<sup>102,105</sup>, maiores teores de fósforo extraível<sup>107,108,109</sup>, de cálcio, magnésio e potássio trocáveis<sup>102</sup>, aumento na capacidade de troca catiônica e da saturação de base<sup>110</sup>. O aumento no teor de potássio trocável, observado por<sup>102</sup> Berton et al. (1989), foi pequena em consequência de baixa quantidade do nutriente no lodo. O aumento de cálcio e magnésio no solo deve-se ao material corretivo adicionado ao lodo de esgoto, o qual apresentava teores de cálcio e magnésio equivalente a 6 a 10% respectivamente em base seca.

<sup>111</sup>Silva et al. (1995) verificaram que a aplicação de lodo de esgoto em soqueira de cana-de-açúcar proporcionou aumento do pH, da soma e da saturação de bases, da capacidade de troca catiônica e da disponibilidade de boro, cádmio, cromo, níquel e chumbo, bem como, neutralização de parte da acidez potencial.

<sup>112</sup>Zappi (1999) pesquisou o aumento do pH em três solos de diferentes textura (arenosa, média e argilosa), causada pela adição de lodo de esgoto. Constatou que a variação do pH está mais intensamente correlacionada a capacidade de troca catiônica, do que a textura do solo. Este autor, também constatou que os solos de textura média e arenosa em 131 dias a estabilidade do pH.

## **2.5 - Efeito do lodo de esgoto na disponibilidade de metais pesados no solo para as plantas**

A utilização do lodo de esgoto pode contribuir também na maior disponibilidade de micronutrientes essenciais às plantas proporcionando mais benefícios em solos deficientes. No entanto, em função da sua concentração de material orgânico, níveis tóxicos podem ser atingidos. Além dos micronutrientes, existem outros metais pesados, que não são essenciais às plantas e portanto apesar do lodo de esgoto ser utilizado como fertilizante orgânico, o conteúdo de metais pesados deve sempre ser previamente analisado para evitar contaminação no solo. De acordo com<sup>112</sup> Kabata-Pendias & Pendias (1992), a concentração de metais pesados na superfície do solo tem aumentado em escala global com o acréscimo de atividade agrícola e industrial. Na agricultura destaca-se a aplicação de fertilizantes, pesticidas e lodos de esgotos.

<sup>81</sup>Andreoli (1997) pesquisando o efeito da adição de lodo de esgotos em um Latossolo e Terra Roxa, observou a tendência de aumento dos teores de metais no horizonte A e que o fracionamento de metais de acordo com sua solubilidade mostra

que, para os metais: o cobalto, cádmio, cromo e níquel os teores relativos dos solo não foram alterados com adição de lodo.

<sup>113</sup>Miyazawa et al.(1996), estudando a lixiviação de metais pesados em solo tratado com o lodo de esgoto, constatou aumento na quantidade zinco na camada residual, apresentando em maior intensidade em solos com textura mais arenosa e em pH 4.0, mas as quantidades encontradas não alcançaram índice poluente. Outros metais também estudados o bário, cromo, chumbo, cobre, cobalto, níquel e cádmio não apresentaram lixiviação a ser considerada.

<sup>98</sup>Korentajer (1991), na avaliação da transferência de metais pesados do solo, tratados com lodo de esgoto, para alguns espécies de hortaliças (cenoura, brócolis, alface, espinafre, couve, beterraba, aipo e alho porro), observou que a taxa de transferência varia de planta para planta e, para uma mesma planta, varia de metal para metal. Os metais cádmio e zinco foram os que apresentaram as maiores taxa de transferência já o cromo e chumbo as menores taxas.

<sup>114</sup>Pigozzo (1998), observou que, no solo tratado com o resíduo de rerefino de cana-de-açúcar e lodo de esgoto neutralizado, houve um aumento significativo nos teores cobre, ferro, zinco e manganês em relação a testemunha.

### **3- JUSTIFICATIVA**

A utilização do lodo de esgoto como fertilizante orgânico no meio agrícola, vem tornando-se uma prática comum na reciclagem de resíduos urbanos e industriais. Mas a presença de metais pesados no lodo de esgoto, os quais podem ser transferidos para as plantas, torna-se uma área de interesse atualmente. Para se criar parâmetros de poluição causada pelos resíduos sólidos há a necessidade de conhecer o comportamento dos metais pesados no lodo e no solo, pois a adição de lodo e o tipo de solo pode proporcionar alterações na concentração e na disponibilidade dos metais presentes no solo para as plantas.

### **3– OBJETIVO**

#### **3.1 – Geral:**

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o grau de contaminação por lodo de esgoto nas áreas agrícolas.

#### **3.2 – Objetivo Específico**

O presente trabalho teve como objetivo específico, quantificar as formas dos metais: zinco, cobre e níquel em solos: Latossolo-vermelho da região de Ponta Grossa e de Terra Roxa da região de Londrina; tratados com lodos de esgotos industrial e urbano.

Realizando várias comparações:

1. Comparando os teores das formas de metais nos diferentes solos e lodo de esgotos,
2. comparando o solo originário do basalto tratado com lodo de esgoto urbano, industrial;
3. comparando o solo originário do arenito itararé com nível baixo de metais tratado com lodo de esgoto urbano, industrial;
4. comparando o potencial fitotóxico do lodo de esgoto urbano, industrial;
5. e quantificando a bioacumulação de metais nas plantas para cada tratamento.

## 4 - MATERIAL E MÉTODO

O experimento foi realizado em casa de vegetação da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, tendo a duração de 15/5 a 15/8 de 1999. Foi utilizado um Latossolo Vermelho-Escuro da região de Ponta Grossa (S1), proveniente de material de origem com baixo teor de metais pesados, e uma Terra Roxa da região de Londrina (S2), originários de basalto, com altos teores naturais de metais.

Cada solo foi distribuído em doze vasos de polietileno de três quilos, sendo quatro dos vasos adubados com lodo urbano(L1), outros quatro com lodo industrial (L2) e quatro vasos de testemunha adubados com fertilizante mineral- uréia, superfosfato e cloreto de potássio (L3). De cada quatro vasos, dois vasos foram cultivados com feijão(P1). Assim, obtendo os seguintes tratamentos:

S1L1P1 - solo de Ponta Grossa + lodo urbano + feijão

S1L2P1 - solo de Ponta Grossa + lodo industrial + feijão

**S1L3P1 - solo de Ponta Grossa + fertilizante mineral + feijão**

S1L1P2 - solo de Ponta Grossa + lodo urbano + sem feijão

S1L2P2 - solo de Ponta Grossa + lodo industrial + sem feijão

S1L3P2 - solo de Ponta Grossa + fertilizante mineral + sem feijão

S2L1P1 - solo de Londrina + lodo urbano + feijão

S2L2P1 - solo de Londrina + lodo industrial + feijão

S2L3P1 - solo de Londrina + fertilizante mineral + feijão

S2L1P2 - solo de Londrina + lodo urbano + sem feijão

S2L2P2 - solo de Londrina + lodo industrial + sem feijão

S2L3P2 - solo de Londrina + fertilizante mineral + sem feijão

O experimento foi conduzido com delineamento experimental inteiramente ao acaso, em esquema fatorial 3X2X2, com duas repetições.

## **4.1 - Procedimento de implantação**

### **4.1.1 - PROCEDIMENTO DE COLETA E SECAGEM DA AMOSTRA DE SOLO**

Foi coletado 240 Kg de cada solo, da região de Londrina e Ponta Grossa. Com a ajuda de uma cortadeira foi coletado amostras do horizonte A(0- 20 cm) e acondicionados em sacos. Do campo foi levado para o laboratório, onde colocou-se os solos em bandejas e essas mantidas por 72 horas em estufa de circulação de ar à 60°C. O solo foi homogenizado e peneirado em malha 2 mm, obtendo a terra fina seca ao ar - TFSA. Foi feita a especificação de zinco, cobre e níquel no solo, bem como análises física e química de rotina em laboratório oficial de solo. Foi determinada ainda o teor total de zinco, cobre e níquel nas plantas de feijão.

### **4.1.2- PROCEDIMENTO DE COLETA DO LODO DE ESGOTO**

O lodo de esgoto urbano foi coletado na estação da SANEPAR e o lodo de esgoto industrial foi obtido da empresa..... da região metropolitana de Curitiba – Paraná, com o auxílio de cortadeira, sendo acondicionados em sacos plásticos. Pesou-se 20 g do lodo e colocou em estufa de circulação de ar à 60°C. Foi analisado em laboratório o teor de umidade, pH, conteúdo total e especificação de zinco, cobre e níquel destes lodos, sendo também determinados os teores de nitrogênio, fósforo e potássio.

### **4.1.3- PROCEDIMENTO DA ANÁLISE FÍSICA DO SOLO**

Foi colocado 50 g de TFSA em copo plástico de 250 ml e em seguida foi adicionado 100 ml de água destilada e 25 ml de solução de hidróxido de sódio 1N. Agitou-se com bastão de vidro e deixou em repouso durante uma noite. Transferiu-se o conteúdo para um copo metálico do agitador elétrico “stirrer” e procedeu a agitação durante 15 minutos. Passou o conteúdo através de peneira de 20 cm de diâmetro e malha de 0,053 mm para uma proveta de 1.000 ml, completando com água se necessário e prepara uma prova em branco. Agitou-se a suspensão durante dois minutos com um bastão. O material que ficou retido na peneira deve-se lavar com água, obtendo-se uma lavagem eficiente e rápida das areias

Após concluída a agitação deixou em repouso por 90 minutos, transferiu-

se o volume, da suspensão que fica nos cinco primeiros centímetros, para copo plástico de 300 ml. Passou-se o conteúdo para uma proveta de 250 ml e em seguida agitou e introduziu o densímetro e procedeu-se à leitura da amostra e da prova em branco.

Completo-se a lavagem da areia retida na peneira de 0.053 mm com jato forte de água de torneira, secou-se em estufa por 3 a 5 horas, deixou-se esfriar e pesou, obteve-se o peso da areia grossa e da areia fina. Procedeu-se à separação da areia grossa com o uso da peneira de 20 cm de diâmetro e malha de 0,2 mm (no. 70). Pesou-se a areia fina. Calculou-se os valores das frações de acordo com as seguintes expressões:

$$\% \text{ de argila} = (\text{leitura densímetro} - \text{leitura da prova em branco}) \times 2 \times f$$

$$\% \text{ de areia fina} = \text{peso da areia fina} \times 2 \times f$$

$$\% \text{ da areia grossa} = (\text{areia fina} + \text{areia grossa}) - \text{peso da areia fina} \times 2 \times f$$

$$\% \text{ de silte} = 100 - (\% \text{ argila} + \% \text{ areia fina} + \% \text{ areia grossa})$$

#### 4.1.4 – Procedimento da análise química do solo e lodo de esgoto

A análise química oficial tem como objetivo fornecer dados para calcular a fertilidade do solo e quantificar a necessidade de nutrientes para cada cultura. O procedimento da análise química foi baseado no Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária<sup>115</sup>.

##### 4.1.4.1 Determinação do pH em CaCl<sub>2</sub>

Transferiu-se 10 cm<sup>3</sup> de TFSA para um copo plástico de 60 ml e adicionou-se 25 ml da solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M. Agitou-se em agitador horizontal durante 15 minutos a 250 rpm. Deixou-se em repouso por 30 minutos e efetuou a leitura no potenciômetro. O método estima as atividades do íon hidrogênio na suspensão do solo.

##### 4.1.4.2 – Determinação da acidez potencial (H<sup>+</sup> + Al<sup>+3</sup>) com solução tampão SMP.

Adicionou-se 4 ml da solução SMP em copo plástico contendo a amostra de solo utilizada para determinação do pH em CaCl<sub>2</sub> 0,01 M. Agitou-se por 20 minutos a 220 RPM em agitador horizontal e deixou em repouso por 12 horas. Agitou-se por 10

minutos, aguardou 30 minutos, foi feita a leitura em potenciômetro. Através da tabela de relação entre  $\text{pH}_{\text{SMP}}$  e  $(\text{H}^+ + \text{Al}^{+3})$  obteve o valor da acidez potencial.

A solução padrão é a mistura de; cloreto dihidratado de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ );  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , trietanolamina, nitrofenol e água destilada.

#### 4.1.4.3 – DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TROCÁVEL (AL) EM CLORETO DE POTÁSSIO (KCL)

Transferiu-se  $10 \text{ cm}^3$  TFSA para erlenmeyer de 125 ml. Adicionou-se 100 ml de KCl 1N, agitou-se por 15 minutos e deixou em repouso durante uma noite. A seguir, transferiu-se 25 ml do sobrenadante para erlenmeyer de 125 ml e colocou três gotas de solução de azul de bromotimol 0,1%. Titulou-se com hidróxido de sódio (NaOH) a 0,025 N, conduziu-se uma prova em branco. O teor de alumínio presente na amostra é dado pela igualdade:

$$\text{ml de NaOH } 0,025 \text{ N} = \text{meq}/100 \text{ cm}^3 \text{ de Al}^{+3}.$$

Os resultados desta determinação são apresentados apenas pelo teor de alumínio como sendo o principal componente da acidez trocável devido a baixa concentração de hidrogênio em nossas condições.

#### 4.1.4.4 – Determinação de cálcio e magnésio trocáveis

Transferiu-se  $10 \text{ cm}^3$  de TFSA para erlenmeyer de 125 ml e adicionou 100 ml da solução de KCl 1 N. Agitou-se por 15 minutos e deixou em repouso durante uma noite. Transferiu-se uma alíquota de 25 ml do extrato erlenmeyer de 125 ml. Adicionou-se 4 ml do coquetel (mistura de cianeto de potássio a 10% e solução tampão de trietanolamina a pH10), 20 ml de água destilada e 4 gotas do indicador negro de ericromo- T. Titulou-se com sal dissódico de EDTA 0,025 N. O teor de cálcio e magnésio foi dado pela igualdade:

$$\text{EDTA ml } 0,025 \text{ N} = \text{meq}/100 \text{ de Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$$

#### 4.1.4.5 – DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO TROCÁVEL (IAPAR, )

Pipetou-se 25 ml do extrato obtido na determinação de cálcio e magnésio para um erlenmeyer de 25 ml. Adicionou-se 2 ml da solução NaOH a 10%, 2 ml de KCN 5%, 4 gotas de trietanolamina e 4 gotas de calcon. Titulou-se com EDTA 0,025 N.



#### 4.1.4.6. - DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO E POTÁSSIO (MELICH)

O fósforo e potássio disponíveis no solo são extraídos com a solução de Melich, que é uma mistura de ácido sulfúrico 0,025 N e ácido clorídrico 0,05 N.

**(a) Determinação de fósforo:** colocou-se 10 ml de TFSA em erlenmeyer de 125ml e adicionou-se 100 ml de solução extratora (Melich). Agitou-se durante 5 minutos, deixou decantar durante uma noite. Pipetou-se 5 ml do extrato e passou para um recipiente plástico de aproximadamente 30 ml. Adicionou-se 10 ml da solução de molibdato de amônia (diluída), uma pitada de ácido ascórbico e agitou-se até a dissolução total. Após 30 minutos, efetuou-se a leitura no espectrofotômetro a 660 nm.

**(b) Determinação de potássio:** colocou-se 10 ml de TFSA em erlenmeyer de 125 ml e adicionou-se 100 ml de solução extratora (Melich). Agitou-se durante 5 minutos. Deixou-se decantar durante uma noite. Transferiu-se aproximadamente 25 ml do extrato para copos de plásticos de 30 ml e efetuou a leitura no fotômetro de chama.

#### 4.1.4.7 – Determinação do carbono pelo método colorimétrico

Transferiu-se 1 g de TFSA para um frasco de 100 ml. Adicionou-se 10 ml de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  4N e agitou-se por 10 minutos a 250 RPM, em agitador horizontal. Após repouso de uma hora, adicionou-se 50ml de água pura, promovendo a mistura das soluções, e deixou repousar durante uma noite. Então transferiu-se o líquido sobrenadante para o tubo do colorímetro com filtro de transmissão de 650 nm.

#### 4.1.4.8 - Determinação do nitrogênio total

Pesou-se 2 mg de TFSA, que foram introduzidos em um balão de Kjeldahl de 100ml. Adicionou-se, a seguir, 5 g da mistura digestora (100 partes de sulfato de potássio, 1 parte de sulfato de cobre e 0,8 parte de selênio metálico) e mais 5 ml de ácido sulfúrico a 95 –97 %. Aqueceu-se os tubos de ensaio em chapa digestora, a 400°C, por 1 hora e 30 minutos, ou até seu conteúdo ficar límpido. Deixou-se esfriar, juntou 25 ml de água, agitou para homogeneizar e adicionou 2 gotas de solução xaroposa de cloreto de férrico. Juntou-se, gradativamente, solução de hidróxido de sódio a 30% até que a solução apresente coloração castanho-claro. Deixou-se esfriar. Colocou o tubo no aparelho Kjeldahl. Paralelamente, colocou 25 ml de solução de ácido bórico a 4% em erlenmeyer de 125 ml, adicionou-se a esta solução 5 gotas do indicador misto. Insiriu-se a extremidade livre do destilador na solução, tendo o cuidado de mantê-lo sempre

imersa até o final da destilação. Adicionou à solução parcialmente neutralizada (extrato oriundo da mineralização do nitrogênio) 2 ml de soda 30% e procedeu a destilação da amônia, a vapor, durante 5 minutos. Titulou-se o volume destilado, depois de frio, com solução padronizada de ácido sulfúrico 0,01N, até a mudança da cor roxa ou azulada para rósea.

#### 4.1.5 - PROCEDIMENTO DA IRRIGAÇÃO

Colocou-se 3 kg de TFSA no vaso, o qual foi imerso em água por 24 horas até a saturação. Deixou escorrer água por 3 dias. Com o peso da massa seca menos o peso da massa saturada retirou a capacidade de campo. A capacidade de campo calculada foi de aproximadamente 1 litro de água. Os vasos foram mantidos com o peso de 4 Kg.

#### 4.1.6 - PROCEDIMENTO DA IMPLANTAÇÃO

Pesou-se 3 kg de solo, retirou uma amostra de cada vaso para análise de fracionamento de metais e demarcou-se cada vaso com seu respectivo tratamento. Em uma bandeija colocou-se o solo de cada vaso e adicionou adubação proporcional ao seu tratamento e um litro de água deionizada. O solo foi devolvido ao vaso já demarcado. Após esse procedimento, foi feito um sorteio da colocação dos vasos (mantendo sempre os pares vasos com planta e sem plantas na mesma localização). Após este procedimento, plantou-se sementes de feijão, colocou três sementes em cada vaso e efetuou o desbaste após 15 dias.

Após o término do ciclo de feijão, coletou-se amostras do solo e em seguida submeteu a avaliação da extração sequencial de cobre, zinco e níquel pesados. Paralelamente coletou-se a parte aérea, raiz da planta de feijão, avaliou-se os teores totais dos metais cobre, zinco e níquel.

### 4.2 - Extração sequencial zinco, níquel e cobre do solo e lodo de esgoto

A metodologia utilizada foi descrita por Tessier et al. (1979), com adaptações de Egreja Filho (1993), que demonstrou a maior eficiência do extrator nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) diante do cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) e que o melhor extrator complexante de metais contidos na matéria orgânica é o EDTA. O processo de extração sequencial encontra-se resumidamente no **Tabela 4.1** abaixo. As extrações

foram realizadas com amostras de 1 g cada. As extrações foram realizadas, em tubos de ensaios da centrífuga de polietileno, com 50 ml de capacidade, sob agitação mecânica, quando necessária, pois, na extração dos metais em estudo de algumas frações exigiu-se apenas a agitação ocasional. A agitação mecânica é empregada, quando se refere á agitação contínua, e foi feita em agitador horizontal EBERBACH quando exigido no processo. Após cada extração, a mistura obtida foi centrifugada a 1.650 xg durante 30 minutos, sendo o sobrenadante frascos de vidro de 25 ml. O resíduo do tubo de centrífuga, após cada extração, foi lavado com duas porções de 10 ml de água deionizada e o sobrenadante descartado.

**Tabela 4.1 – Procedimento de extração Sequencial**

FRAÇÃO	PROCEDIMENTO
TROCÁVEL	8 ml de KNO <sub>3</sub> 1M, pH7, agitação contínua durante 1h
CARBONÁCEA	8 ml de NaOAc 1 M, pH5, agitação durante 5 h
REDUTÍVEL	20 ml de NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,04 M em HOAc a 25%(v/v), 6h, 96° C, agitação ocasional
ORGÂNICA	20 ml de EDTA 0,05 M, pH 7,3, agitação contínua durante 2 h
RESIDUAL	2 X (5 ml de HNO <sub>3</sub> ) até próximo a secura e em seguida 2 ml de HF a 40% e 10 ml de HClO <sub>4</sub> concentrado até próximo à secura. Repetir a adição da mistura HF/HClO <sub>4</sub> até à abertura total da amostra

### 4.3 – Instrumental

A concentração dos metais foi determinada em FAAS, sendo utilizado um espectrômetro de absorção atômica Hitachi-Z-8200 equipado com corretor Zeeman de radiação de fundo, em chama. Todas as determinações foram em triplicata.

**Tabela 4.2 – Parâmetros instrumentais para as determinações de zinco, cobre e níquel por FAAS**

	Zn	Cu	Ni
Comprimento de onda			
Fenda			
Fonte de radiação			
Modo de medida			
Tubo de grafite			
Plataforma de L'Vov			
Modificador químico			
Volume de modificador			
Volume de amostra			

## 4.4- Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A água utilizada foi deionizada. Os reagentes utilizados são encontrados na **Tabela 4.3**.

**Tabela 4.3-** Reagentes utilizados nos procedimentos analíticos.

<i>REAGENTES</i>	<i>MARCA</i>
<i>Hidróxido de sódio (NaOH)</i>	REAGEN
<i>Cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>)</i>	REAGEN
<i>Cloreto hidratado de cálcio (CaCl<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O</i>	REAGEN
<i>Cromato de potássio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)</i>	REAGEN
<i>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub></i>	REAGEN
<i>Trietanolamina</i>	REAGEN
<i>Nitrofenol</i>	REAGEN
<i>Cloreto de potássio (KCl)</i>	REAGEN
<i>Solução de azul de bromotimol</i>	REAGEN
<i>Cloreto de amônia (NH<sub>4</sub>K)</i>	REAGEN
<i>Hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH)</i>	REAGEN
<i>MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</i>	REAGEN
<i>Na<sub>2</sub>EDTA.2H<sub>2</sub>O</i>	REAGEN
<i>Cianeto de potássio (KCN)</i>	REAGEN
<i>EDTA</i>	REAGEN
<i>Carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>)</i>	REAGEN
<i>Negro de eriocromo T</i>	REAGEN
<i>Calcon</i>	REAGEN
<i>Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</i>	REAGEN
<i>Ácido clorídrico (HCl)</i>	REAGEN
<i>Carbonato de bismuto</i>	REAGEN
<i>Hipofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)</i>	REAGEN
<i>Cromato de sódio (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)</i>	REAGEN
<i>Nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>)</i>	REAGEN
<i>Acetato de sódio (NaOAc)</i>	REAGEN
<i>Cloridrato de hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH.HCl)</i>	REAGEN
<i>Ácido acético (HOAc)</i>	REAGEN
<i>Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>)</i>	REAGEN
<i>Ácido fluorídrico (HF)</i>	REAGEN
<i>Ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>)</i>	REAGEN

## **4.5 – Análise Estatística**

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente pelo programa SAS.(software versão 6.12 TS 020) e STAT( software versão 2.0) com aplicação do Teste Tukey, que é indicativo para comparação de médias de tratamento qualitativo e quantitativo.

Sendo considerada uma pesquisa experimental agroquímica, na discussão utilizou os resultados obtidos das médias do Teste Tukey. Utilizou-se letras para o uso da diferença estatística entre os tratamentos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1-Recomendação de adubação

#### 5.1.1- ANÁLISE QUÍMICA E FÍSICA

##### 5.1.1.1- Solo:

Os solos Latossolo Vermelho Escuro (Latossolo Vermelho Ácrico) e Terra Roxa Estruturada (Nitossolo Vermelho Distrófico) são caracterizados como solos de textura argilosa, o qual pode ser confirmado pela análise física, de onde obteve-se 72,3 e 76 % de argila, 8 e 11,7% de silte e 18,3 e 16% de areia, respectivamente. Os latossolos apresentam limitações quanto à fertilidade natural, mas excelentes condições físicas e tornam-se excepcionalmente produtivos quando utilizados sistemas de manejo tecnificado, como: correção do pH e aumento da fertilidade com uso de fertilizante. Assim, para o melhor entendimento da condição química, os solos foram inicialmente caracterizados pelos teores do pH, nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio e potássio. Os dados encontram-se no **Tabela 5.1**.

**Tabela 5.1-** Dados químicos do Latossolo Vermelho-Escuro e Terra Roxa.

SOLO	PH em CaCl <sub>2</sub>	H + Al	Al	Ca+Mg	C	K	P (mehlich-I)	C	M.O	CTC	V	Ca/Mg	Ca+Mg/ k
		.....cmolc/dm <sup>3</sup> .....					mg/dm <sup>3</sup>	g/dm <sup>3</sup>	%	cmolc/dm <sup>3</sup>	%		
TR	5.5	3.97	0.0	8.7	6.0	0.4	13.1	20	34.4	13.11	70	2.2	19.8
LV	4.5	7.2	0.0	5.3	3.6	0.4	26.6	29	49.9	12.94	44	2.1	12.0

Os solos estudados possuem alta capacidade de troca catiônica que é obtida da soma das bases trocáveis (Ca, Mg e K) mais a acidez potencial (H+Al), as quais correspondem ao potencial de adsorção que os solos possuem. Também pode-se verificar que os solos têm acidez média com pH entre 4,5 a 5,5. Os valores de fósforo e potássio são altos. Esses resultados são consequência do uso de manejo de Plantio Direto, como sistema de cultivo.

O teor de cálcio na Terra Roxa é elevado e sua acidez potencial é menor, pois esta acidez é representada pelo íon de alumínio, o qual está ligado aos colóides do solo por força eletrostática; e pelo hidrogênio que está ligado covalentemente com os colóides do solo, portanto são trocáveis pelo cálcio. Pode-se observar ainda que a

saturação de bases da Terra Roxa é superior a do Latossolo Vermelho Escuro, que é considerada alta.

Os solos diferenciam-se no material de origem, pois o estado do Paraná é dividido em três planaltos, sendo que cada planalto é constituído de solos originários de períodos geológicos diferentes. Na região de Ponta Grossa, localizada no primeiro planalto, encontram-se solos de origem arenítica, precisamente Arenito Itararé. Os solos da região de Londrina, localizado no terceiro planalto, originam-se de rochas eruptivas, ou seja, basalto.

### 5.1.1.2 – Lodo de esgoto

Os lodos de esgotos também foram caracterizados quimicamente. Os dados encontram-se na **Tabela 5.2**

**Tabela 5.2** Dados químicos do Lodo de Esgoto Industrial, Lodo de Esgoto Urbano Calado

<i>LODO</i>	PH em CaCl <sub>2</sub>	H + Al	Al	Ca+ Mg	Ca	K	P (mehich-1)		C	C/N
		.....molc/dm <sup>3</sup> .....					mg/dm <sup>3</sup>		g/dm <sup>3</sup>	
LUC	12.0		0.0	56.0	52.0	0.41	1.4	2.6	26	10
LI	8.1	1.12	0.0	14.8	8.0	1.89	0.6	2.0	23	11,5

Os lodos foram caracterizados como fertilizante orgânico básico, com baixos teores de fósforo e altos teores de potássio. O lodo urbano possui elevado teor de cálcio e maior valor de pH.

A relação carbono com nitrogênio demonstrou a estabilização da matéria orgânica nos lodos utilizados no experimento, pois a relação C/N corresponde a ação dos microorganismos na fração orgânica do solo. Quanto menor o valor obtido maior a velocidade de decomposição matéria orgânica.

## 5.1.2 - CÁLCULO DA NECESSIDADE DE ADUBAÇÃO

### 5.1.2.1 - Necessidade de Nitrogênio, fósforo e potássio

Através dos dados do **Tabela 5.1**, obteve-se as necessidades de nitrogênio, fósforo e potássio da cultura de feijão segundo a recomendação de Van Raij et al. (1996)<sup>10</sup>; que é respectivamente 80kg/ha de nitrogênio (metade incorporada e outra aplicada por cobertura), 20 kg/ha de P<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 15 kg/ha de potássio.

### 5.1.2.1 - Necessidade de lodo de esgoto

A formulação de adubação dos lodos foram recomendados segundo as demandas de nitrogênio da cultura da cultura de feijão, ver 5.1.2.1, com complementação mineral de fósforo<sup>71</sup>.

O teor encontrado no lodo urbano de nitrogênio total é 2,6%, sendo considerado 1.6% o teor de nitrogênio para os cálculos de recomendação de adubação<sup>71</sup>. Assim para 40 kg/ha de nitrogênio a recomendação é 6g/ha de lodo de esgoto. A recomendação é válida para o lodo industrial e urbano.

Os lodos possuem quantidades muito baixas de fósforo, assim utilizou fertilizantes minerais para suprimir as necessidade nutricionais desses elementos. Adicionou 0,03 g de super fosfato para 3 kg de solo.

## 5.2 – Extração Sequencial

### 5.2.1- ANÁLISE SEQÜENCIAL DOS SOLO E LODOS

Objetivou-se, também, verificar as concentrações dos teores das formas zinco, cobre e níquel no Latossolo Vermelho Escuro, Terra Roxa antes da adubação e nos lodos de esgotos urbano e industrial.

Tabela 5.3 – Tabela da extração seqüencial de níquel (ppm) do lodo urbano e industrial, Latossolo Vermelho Escuro e Terra roxa sem adubação

LODO /SOLO	FRAÇÃO DE NÍQUEL (ppm)				
	TROCÁVEL	CARBONÁCEO	ÓXIDO DE Fe/Mn	MATÉRIA ORGÂNICA	RESIDUAL
LODO URBANO	0.0315	0.026	0.2215	0.11075	0.267
LODO INDUSTRIAL	54.55	52.315	4152.5	2076.25	1.193
TERRA ROXA	0.0435	0.13	0.829	0.4145	1.403
LATOSSOLO VERMELHO ESCURO	0	0	0	0	0.317



**Tabela 5.4** –Tabela da extração seqüencial de cobre (ppm) do lodo urbano e industrial, Latossolo Vermelho Escuro e Terra roxa sem adubação

LODO /SOLO	FRAÇÃO DE COBRE (ppm)				
	TROCÁVEL	CARBONÁCEO	ÓXIDO DE Fe/Mn	MATÉRIA ORGÂNICA	RESIDUAL
LODO URBANO	0.087	0.0435	0.078	0.113	0.656
LODO INDUSTRIAL	31.8	15.9	270.7	260.9	8.85
TERRA ROXA	0.0305	0.0153	0.754	0.481	2.581
LATOSSOLO VERMELHO ESCURO	0.05	0.025	0.071	0.1025	0.43

**Tabela 5.5**–Tabela da extração seqüencial de zinco(ppm) do lodo urbano e industrial, Latossolo Vermelho Escuro e Terra roxa sem adubação

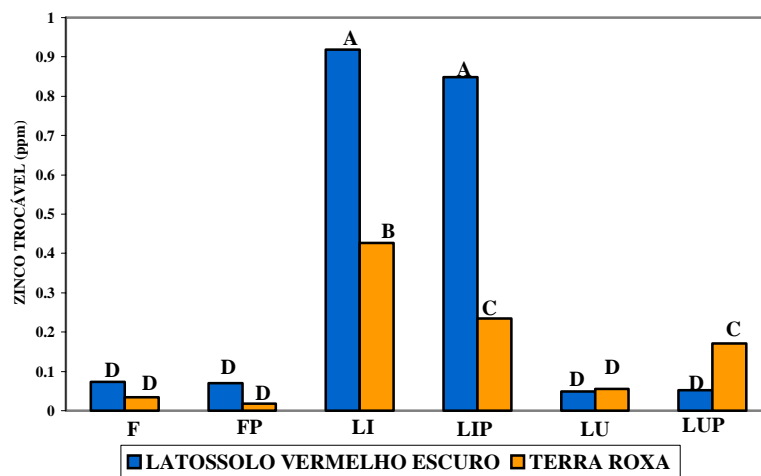
LODO/SOLO	FRAÇÃO ZINCO(ppm0)				
	TROCÁVEL	CARBONÁCEO	ÓXIDO DE Fe/Mn	MATÉRIA ORGÂNICA	RESIDUAL
LODO URBANO	0.195	1.6175	0.408	3.172	23.48
LODO INDUSTRIAL	0.0366	0	183.97	58.16	10.26
TERRA ROXA	0.0715	0.2577	1.157	0.1843	0.958
LATOSSOLO VERMELHO ESCURO	0.0632	0	0.18	0.2376	12.77

Dentre os lodos examinados (**Tabelas 5.3-5.5**) verificou-se que as concentrações de zinco, cobre e níquel no lodo industrial estão acima das concentrações críticas em lodos<sup>4</sup>. Portanto, o lodo industrial foi considerado como adubo potencialmente contaminante de solo.

A escassez de dados publicados referentes a concentração da especiação de metais em latossolos do Estado do Paraná dificulta a comparação com os dados obtidos neste trabalho (**Figuras 5.3-5.5**). No entanto, as concentrações dos metais examinados no solo em questão estão abaixo das concentrações totais críticas em solos, isto é, aquelas acima das quais podem ocorrer toxicidade nas plantas. Porém, na Terra Roxa observa maior teores zinco, cobre e níquel que em relação ao Latossolo Vermelho Escuro, essas diferenças foram coerentes com a literatura<sup>116,117,118</sup>.

## 5.2.1- ANÁLISE SEQÜENCIAL DE ZINCO

## 5.2.1.1- Zinco Trocável

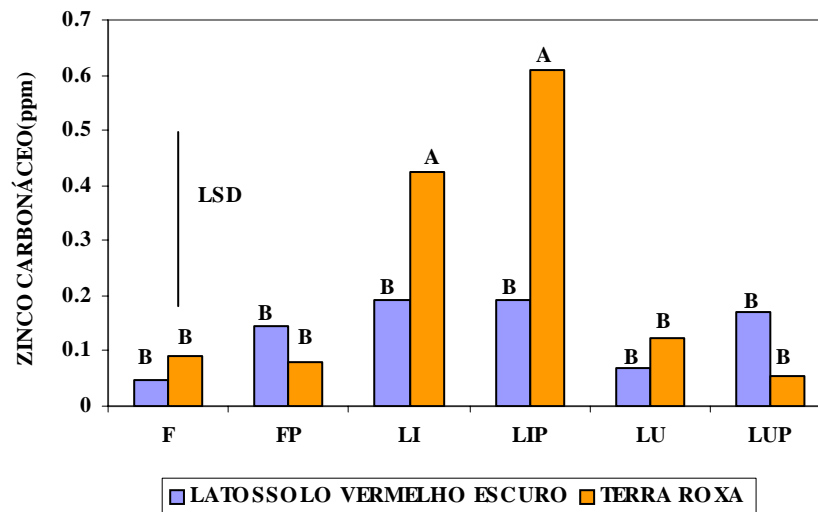


**Figura 5.1-** Comparação do teor de zinco trocável(ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano(LU), lodo industrial(LI) e fertilizante químico(F) e com a presença de feijão(P).

Por meio da **Figura 5.1** conclui-se que o zinco na fração trocável nos tratamentos com lodo industrial obteve diferença estatística (0,0001%) entre os solos. O teor de zinco trocável foi significativamente maior no Latossolo Vermelho Escuro em relação à Terra Roxa. Esses resultados estão coerentes com os obtidos por Amaral Sobrinho et al. (1998)<sup>27</sup>, que observou elevada fração de zinco na forma trocável em solos ácidos.

Pode-se também observar na **Figura 5.1** que se obteve diferença significativa entre os tratamentos com lodo industrial com a presença da cultura de feijão e no tratamento com lodo urbano observa-se diferença estatística em relação à presença da cultura de feijão, mas o limite de diferença estatística fica na faixa de transição.

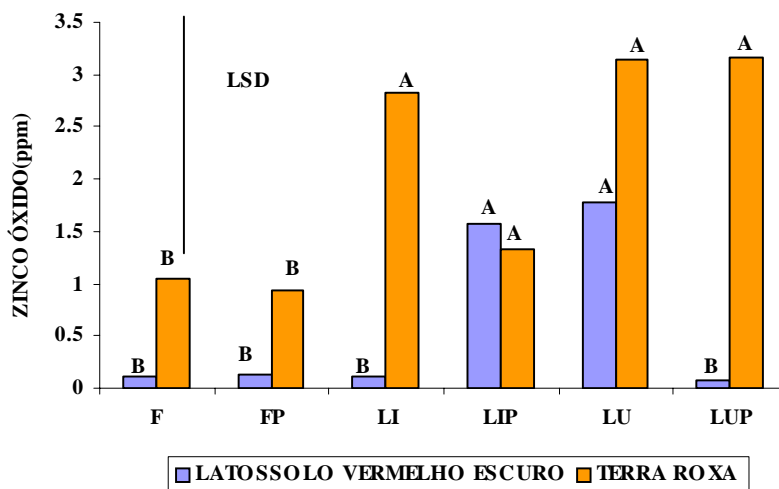
## 5.2.1.2 – Zinco Carbonáceo



**Figura 5.2-** Comparação do teor de zinco carbonáceo(ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano(LU), lodo industrial(LI) e fertilizante químico(F) e com a presença de feijão(P).

Como pode ser visto na **Figura 5.2** que o teor de zinco na fração carbonáceo nos tratamentos com lodo industrial apresentou aumento significativo na Terra Roxa de 0.0555%. Esses resultados podem ser causados pelo valor de pH que segundo dados obtidos por <sup>21</sup>Ribeiro-Filho et al. (1999) e <sup>96</sup>Chlopecka et al. (1996) , indicam ser o zinco imobilizado na forma carbonato em solos com pH acima de 5,0.

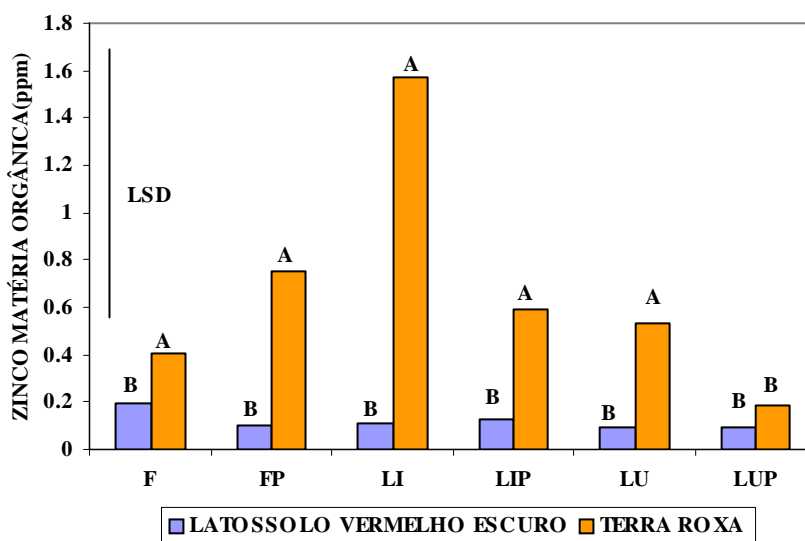
### 5.2.1.3– Zinco Óxido



**Figura 5.3-** Comparação do teor de zinco óxido(ppm) dos tratamentos no solo Latosolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano(LU), lodo industrial(LI) e fertilizante químico(F) e com a presença de feijão(P).

A **Figura 5.3** mostra que o teor de zinco na forma óxido de ferro ou manganês obteve diferencia estatística entre os solo tratados com lodo industrial sem planta e lodo urbano com planta a nível de 0.0461%. Observa-se também, que nos tratamentos com lodo de esgoto obteve-se diferença em relação ao tratamento com fertilizante, confirmando a ação dos óxidos adicionados ao solo através da adubação orgânica, os quais reduzem a disponibilidade dos metais no solo.<sup>371,78,83</sup>

#### D - Zinco Matéria Orgânica

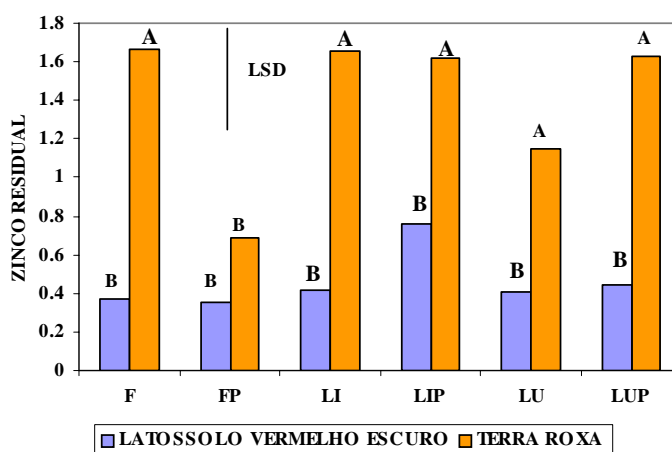


**Figura 5.4-** Comparação do teor de zinco matéria orgânica(ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano(LU), lodo industrial(LI) e fertilizante químico(F) e com a presença de feijão(P).

Através da **Figura 5.4** pode-se observar que o teor de zinco ligado à matéria orgânica obteve diferença estatística apenas entre os solos em todos os tratamentos, com exceção do tratamento com lodo urbano com a presença de feijão. Nota-se a grande capacidade da matéria orgânica proveniente da Terra Roxa em adsorver o zinco, este comportamento ser explicado pela ação do pH do solo no poder complexante da matéria orgânica que aumento em meio menos ácido e ou maior quantidade de matéria orgânica presente.

### 5.2.1.5- Zinco Residual

Através da **Figura 5.5** pode-se observar que o teor de zinco na forma residual é significativamente diferente a nível de 0,0536 % entre os solos, com exceção do tratamento com fertilizante químico com planta. Estes comportamentos foram coerentes com a literatura, as quais observam que a presença de zinco nos minerais



**Figura 5.5-** Comparação do teor de zinco residual(ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano(LU), lodo industrial(LI) e fertilizante químico(F) e com a presença de feijão(P).

primários de rochas básicas é maior que em rocha de arenito (ferromagnesianas e magnetita)<sup>1</sup>. Os minerais de zinco não resistem ao intemperismo mais enérgicas. Nessas condições, o zinco é um dos metais pesados mais móveis, do ponto de vista geoquímico. Sua remoção só

não é maior pela adsorção do íon zinco em minerais se argila, óxidos hidratados e matéria orgânica, este relato pode explicar a diferença entre os solos já relatados para outras frações<sup>43</sup>. Webber & Shames (1987)<sup>89</sup>, observaram que a contaminação do zinco em solo na região Halton, Canadá foi causada pelo material de origem.

## F – ZINCO

As **Figuras 5.6(a,b,c e d)** mostram que o zinco na Terra Roxa tratada com lodo urbano tendem a ligar-se com óxidos de ferro e manganês, mas no Latossolo Vermelho Escuro seu comportamento é variável. Nos solos tratados com lodo industrial o comportamento do zinco não apresentou diferença estatística, por causa do coeficiente de variação muito alto, mas pode-se observar nos Latossolo Vermelho o zinco manteve-se na forma trocável e na Terra Roxa o zinco tende-se a ficar adsorvido (**Figuras 5.7a,b,c,d**). Para os solos tratados com fertilizante químico pode observar a tendência do zinco adsorver nos óxidos, matéria orgânica e rede cristalina em todos os tratamentos<sup>119,121</sup> (**Figuras 5.8a,b,c,d**). A tendência do zinco em ligar-se a óxidos também foi obtido por Badora et al. (1977)<sup>120</sup>, os quais observaram que o mecanismo de adsorção do zinco dependem da quantidade de óxidos de ferro e alumínio contidos no solo e do pH. Esses também observaram que o zinco tem maior afinidade em formar complexo com óxido de ferro.

### 5.5.3- ANÁLISE SEQUENCIAL DE COBRE

O cobre faz parte dos elementos químicos aceitos tanto como micronutriente para as plantas quanto para os animais, com a característica de que, mesmo em concentrações relativamente baixas, pode apresentar toxicidade para as plantas e animais. O cobre é considerado o elemento menos móvel entre os metais mais pesados no solo.

Nos minerais primários o cobre está frequentemente associado ao enxofre, em virtude da grande afinidade a esses grupos. Nos minerais secundários que contêm cobre são principalmente: óxidos, como cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ); carbonatos, como malaquita

[Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]; silicatos, como crisocola (CuSiO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O); sulfatos, como brochantita [Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>], cloretos, como atacamita [Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl].

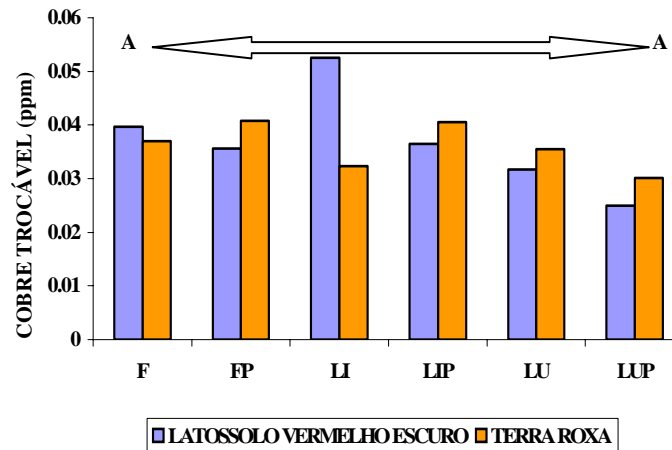
Os minerais de cobre apresentam solubilidade elevada e, portanto, não se deve esperar a sua persistência nos solos, principalmente naqueles de regiões tropicais altamente intemperizados, com acidez elevada e sujeitos a alta lixiviação. Constatando com a alta solubilidade dos minerais tem-se a baixa solubilidade do cobre no solo. O comportamento de cobre e do zinco nos solos tem muitos aspectos em comum. Ambos ocorrem em minerais primários, precipitam com hidróxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos; são adsorvidos por agrilas silicatados e formam complexos solúveis e insolúveis com a matéria orgânica do solo. A forma absorvida pelas plantas é o íon Cu<sup>+2</sup>, cuja solubilidade diminui com o aumento do pH do solo e portanto com a calagem.

O cobre na solução do solo e o adsorvido estão em equilíbrio e são considerados disponíveis para as plantas, enquanto o ligado a óxidos e em restos orgânicos é relativamente não disponível.

Ao que parece os dois fatores que mais afetam a disponibilidade do cobre são o pH e a matéria orgânica. A calagem do solo diminui a disponibilidade de cobre. Os complexos de cobre com a matéria orgânica do solo apresentam aspecto interessante os compostos formados com ácido fúlvico podem ser importantes como formas solúveis do elemento. O ácido húmico é uma fração relevante para ligar o cobre à matéria orgânica em formas insolúveis. Este papel do ácido húmico ajuda a entender porque em solos ricos em matéria orgânica, as doses de cobre usadas na adubação são algumas vezes maiores que as empregadas em solos com menor teor de húmus<sup>126</sup>.

## A – Cobre Trocável

A partir dos dados da análise de variância (ANOVA) obteve-se o gráfico da **Figura 5.11**. A figura mostra os teores de cobre trocável, comparando-os entre o Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa.



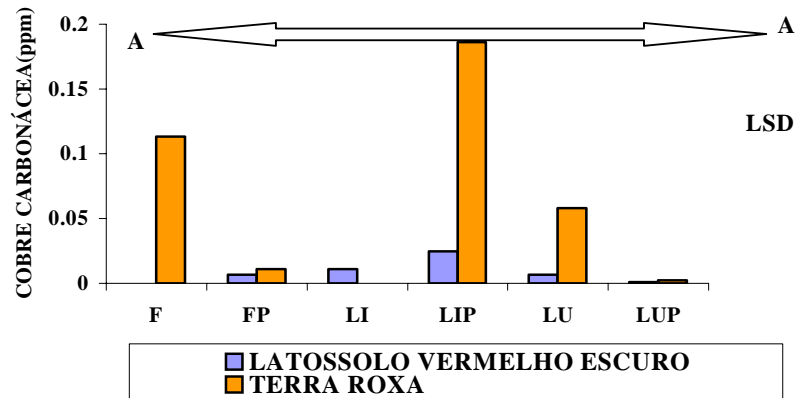
**Figura 5.11-** Comparação do teor de cobre trocável (ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano (LU), lodo industrial (LI) e fertilizante químico (F) e com a presença de feijão (P). O limite de diferença significativa (LSD) é 0.02155 e coeficiente de variação 26, dados obtidos através do teste Tukey.

Por meio da **Figura 5.11**, observa-se que o cobre na forma trocável não apresentou diferença estatística entre os tratamentos, pelo teste de Tukey. Os teores baixos de cobre dificultaram a análise estatística, porém estes resultados podem ser explicados pela influência do pH ácido, que segundo a literatura diminui a concentração de cobre na solução do solo e por sua elevada capacidade de complexar-se como pode-se observar nas **Tabela 1.1 e 1.2**. Phillips, et al (1998)<sup>129</sup> estudando a disponibilidade de metais pesados em solos corrigidos com zeólito, lama-vermelha e carbonato de potássio, observaram a afinidade do cobre em complexar-se especificamente, pois este tende a hidrolizar-se e complexar na forma de hidróxido de cobre, formando complexos mais estáveis. Este comportamento também foi verificado por Ribeiro Filho, et al. (1999)<sup>21</sup>, os quais estudando metais pesados em solos de áreas de rejeitos de indústrias de zinco, observaram que o cobre, em geral, apresenta baixa solubilidade, concordando com a alta afinidade deste elemento pelo colóides do solo.



## B – Cobre Carbonáceo

A partir dos dados da análise de variância (ANOVA), obteve-se o gráfico da **Figura 5.12**. A figura mostra os teores de cobre carbonáceo, comparando-os entre o Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa.

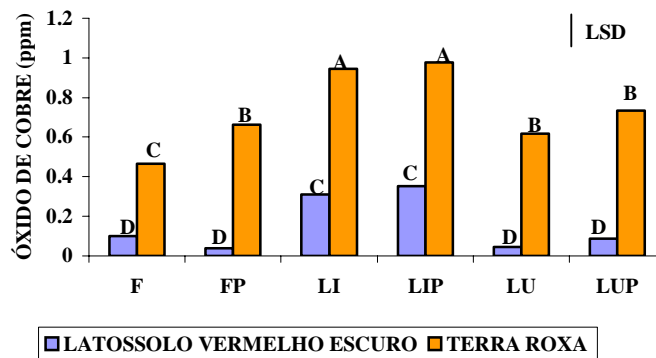


**Figura 5.12-** Comparação do teor de cobre carbonáceo (ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano (LU), lodo industrial (LI) e fertilizante químico (F) e com a presença de feijão (P). O limite de diferença significativa (LSD) é 0.1981 e coeficiente de variação 256, dados obtidos através do teste Tukey.

Através da **Figura 5.12**, observa-se que não se obteve diferença estatística entre os tratamentos para os teores de cobre na forma carbonáceo entre os tratamentos, determinado pelo teste de Tukey. Também aqui, os dados de teores de cobre foram muito baixos para análise estatística. O carbonato de cobre é instável na solução do solo e o cobre tende a complexar-se com os colóides do solo, como já discutido para cobre na forma trocável.

### C - Cobre Óxido

A partir dos dados da análise de variância (ANOVA), obteve-se o gráfico da **Figura 5.13**. A figura mostra os teores de cobre óxidos de ferro e manganês, comparando-os entre o Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa

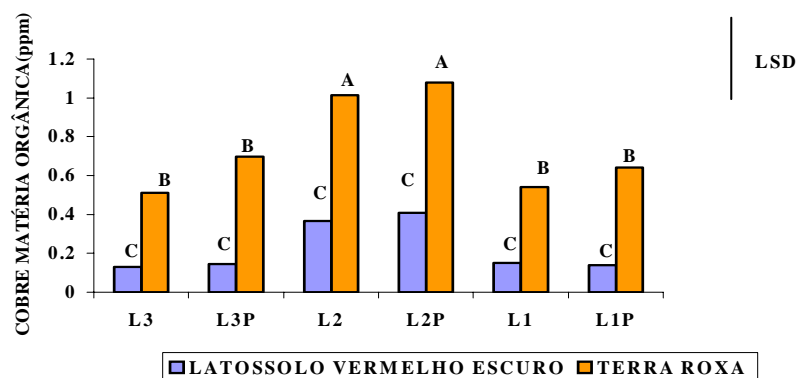


**Figura 5.13-** Comparação do teor de cobre óxido (ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano (LU), lodo industrial (LI) e fertilizante químico (F) e com a presença de feijão (P). O limite de diferença significativa (LSD) é 0.1868 e coeficiente de variação 19, dados obtidos através do teste Tukey.

A **Figura 5.13**, mostra que a fração de cobre ligado a óxidos de ferro e/ou manganês apresentou diferença estatística entre os solos, determinado pelo teste de Tukey (0,0001%). Em todos os tratamentos foi observado que houve maior retenção de cobre nos sítios de ligação dos óxidos de ferro presentes na Terra Roxa. Este comportamento é justificado quando se verifica o microscopia eletrônica de varredura (**Tabela 5.2**), onde se observa que os minerais da Terra Roxa contêm maior quantidade de ferro, provavelmente óxidos de ferro. Estes dados estão de acordo com os obtidos na literatura, da quantificação da adsorção de cobre em uma série de minerais de argila, sendo encontrado que a adsorção de cobre é maior em minerais com altos teores de óxidos de ferro que em outros, como Bertoni et al. (1999)<sup>25</sup> estudando a lixiviação dos metais em solos tratados com lodo de esgoto observou que a retenção de cobre aumentou com a elevação de teores de óxidos de ferro presentes nos solos.

## D – Cobre Matéria Orgânica

A partir dos dados da análise de variância (ANOVA), obteve-se o gráfico da **Figura 5.14**. A figura mostra os teores de cobre complexado organicamente, comparando-os entre o Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa.

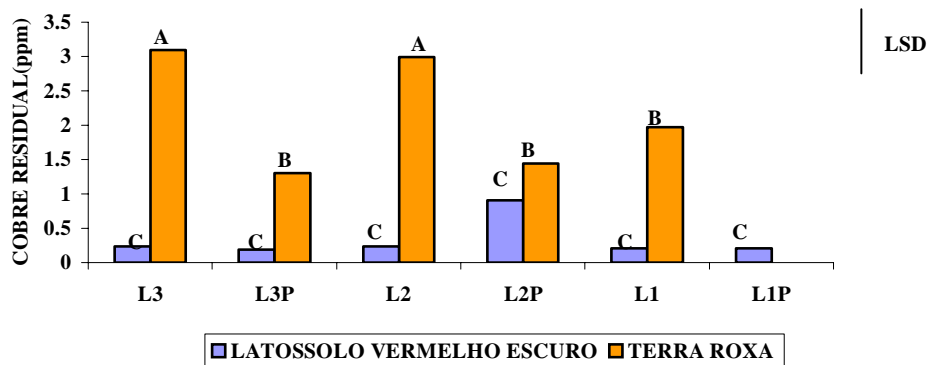


**Figura 5.14-** Comparação do teor de cobre matéria orgânica (ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano (LU), lodo industrial (LI) e fertilizante químico (F) e na presença de feijão P). O limite de diferença significativa (LSD) é 0,3997 e coeficiente de variação 37, dados obtidos através do teste Tukey.

A **Figura 5.14**, mostra que a fração de cobre ligado a matéria orgânica diferencia-se estatisticamente entre os solos para todos os tratamentos, determinados pelo teste Tukey (0,001%). Os tratamentos com lodo industrial na Terra Roxa, foram bastante significativos, chegando a atingir o dobro do teor de cobre encontrado nesta fração em Latossolo Vermelho Escuro. Estes resultados podem ser explicados em relação ao teor e qualidade das substâncias húmicas da matéria orgânica na Terra Roxa. As substâncias húmicas podem ser divididas em ácidos fúlvicos, húmicos e humina, sendo que a primeira fração possui maior conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio ( $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ) por unidade de peso do que as outras duas frações húmicas. Solos que contêm maior quantidade de ácidos fúlvicos terão sua capacidade de troca catiônica elevada. Pode-se observar na **Tabela 5.1** que a saturação de bases da Terra Roxa é maior em relação ao Latossolo Vermelho Escuro, indicando maior conteúdo de sítios de ligação.

## E- Cobre Residual

A partir dos dados da análise de variância (ANOVA), obteve-se o gráfico da **Figura 5.15**. A figura mostra os teores de cobre ligado a rede cristalina do solo, comparando-os entre o Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa.



**Figura 5.15-** Comparação do teor de cobre residual (ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano (LU), lodo industrial (LI) e fertilizante químico (F) e com a presença de feijão (P). O limite de diferença significativa (LSD) é 0,8952 e coeficiente de variação 38, dados obtidos através do teste Tukey.

Através da **Figura 5.15**, observa-se que houve diferença significativa entre os solos, e ainda pode-se observar que os tratamentos em solo Terra Roxa foram significativamente maiores que em solo Latossolo Vermelho Escuro, determinado pelo teste de Tukey (0,0333%). Estes dados comprovam que o material de origem da Terra Roxa possui maior teor de cobre que o encontrado no Latossolo Vermelho Escuro, o qual tem como material de origem o arenito Itararé.

O cobre ocorre em rochas ígnea principalmente como sulfetos, o que se deve ao forte caráter covalente das ligações do metal com outros elementos. Isto dificulta a ocorrência do cobre em silicatos. No intemperismo de minerais libera-se o íon divalente ou um dos numerosos complexos estáveis desse cátion. O elemento é bastante móvel em meios ácidos, nos quais o íon de cobre divalente forma compostos solúveis com a maioria dos ânions presentes em soluções naturais<sup>43</sup>. Estas características do cobre podem justificar seu comportamento apresentado na **Figura 5.15**, pois o Latossolo Vermelho Escuro pelo seu material de origem (arenito itararé) sofre maior ação do intemperismo e possui um pH ácido. Estes dados concordam com os encontrados por Valadares et al (1978)<sup>131</sup> que estudando os teores de metais pesados nos solos de São Paulo, observaram teores elevados de cobre em Terra Roxa e

Latossolo Roxo (89-334ppm) de origem basáltica do que teores encontrados em Latossolo Vermelho Escuro (6-49 ppm) de origem de sedimentos areníticos.

## F – Cobre

A **Figura 5.16 (a,b,c,d)** mostra a tendência do cobre a ligar-se com as frações: residual, matéria orgânica e óxidos nos solos tratados com lodo urbano sem a presença de feijão e nos mesmos tratamentos sem feijão não observou diferença estatística . A **Figura 5.17 (a,b,c,d)** mostra a tendência do cobre em ligar-se com as frações: matéria orgânica e residual em Latossolo Vermelho Escuro com feijão e nas frações óxidos e matéria orgânica na Terra Roxa. Os outros tratamentos não apresentam diferença estatística, mas pode-se observar que em Terra Roxa sem feijão o cobre concentrou nas frações óxidos e residual e no Latossolo Vermelho Escuro o cobre concentrou-se nas frações trocável, residual e matéria orgânica. A **Figura 5.18 (a,b,c,d)** o cobre em solos tratados com fertilizantes não observamos diferença estatística no tratamentos com Latossolo Vermelho Escuro e a tendência de zinco ligar-se a rede cristalina nos tratamentos com Terra Roxa.

O cobre possui maior capacidade de complexar-se segundo as **Tabela 1.1 e 1.2** e também confirmado em muitos trabalhos experimentais. Phillips (1999)<sup>129</sup>, estudando o mecanismo de sorção de cobre em solos irrigados e não irrigados, observou a grande afinidade de cobre ligar-se a óxidos de ferro. Gomes et al. (1997)<sup>130</sup>, estudaram a extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo tratados com soluções de sais de cádmio, cromo, cobre níquel, chumbo e zinco, observaram a grande tendência de cobre ligar a óxidos de ferro. Kabata et al. (1992) determinaram, que a grande quantidade de cobre adsorvido no solo está ligado aos óxidos de ferro presentes nos solos.

Pode-se observar o comportamento diferenciado do cobre entre os solos para tratamento com lodo urbano e fertilizante, ao efeito da presença da cultura de feijão nos tratamentos com Latossolo Vermelho Escuro.

### 5.5.4 - ANÁLISE SEQUENCIAL DE NÍQUEL

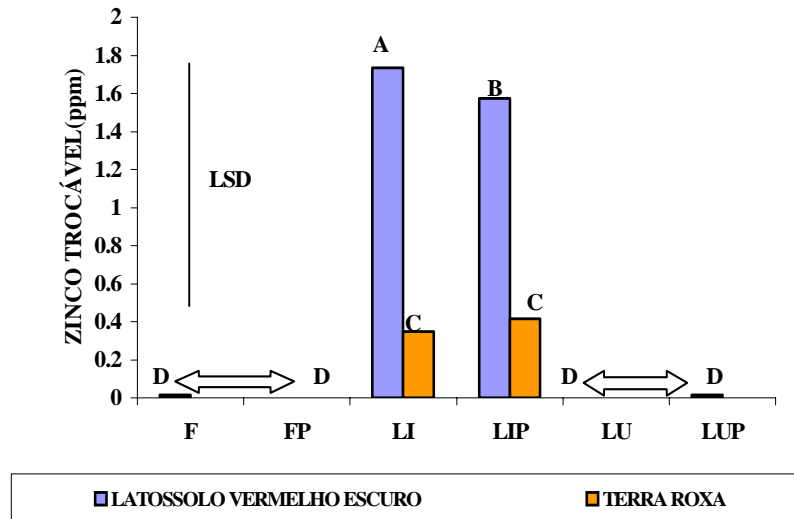
O teor de níquel total no solo é muito variável, dependendo de vários fatores inclusive da rocha de origem. As formas de ocorrência no solo são em sítios específicos de adsorção, adsorvido ou ocluído com sesquióxidos; fixo na rede cristalina de minerais de argila, em resíduos orgânicos e microorganismos, na solução do solo em forma iônica livre ou complexado com ligante minerais ou orgânicos.

A disponibilidade do níquel é inversamente relacionada com o pH. A calagem nos solos podem reduzir a quantidade de níquel trocável.

A matéria orgânica dependendo de sua natureza, pode fixar ou mobilizar o níquel. A adição de matéria orgânica ao solo, aumentando a capacidade de troca iônica e torna o níquel menos disponível. Em contraste, a matéria orgânica dissolvida ou coloidal pode formar complexos solúveis.

## A - Níquel Trocável

A partir dos dados da análise estatística de variância (ANOVA), obteve-se o gráfico da **Figura 5.19**. A figura mostra os teores de níquel na forma trocável no solo, comparando-os entre o Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa.

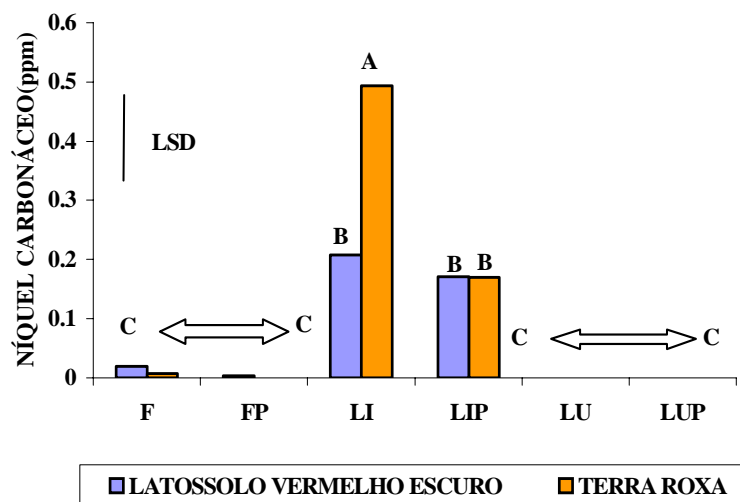


**Figura 5.19-** Comparação do teor de níquel trocável (ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano (LU), lodo industrial (LI) e fertilizante químico (F) e com a presença de feijão (P). O limite de diferença significativa (LSD) é 0.1460 e coeficiente de variação 19, dados obtidos através do teste Tukey.

Por meio da **Figura 5.19**, para o níquel na forma trocável, pode-se observar que houve diferença estatística obtidos pelo teste Tukey (0,0001%) entre os solos tratados com lodo industrial. Observa-se que o teor de níquel no Latossolo Vermelho Escuro é significativamente alto em relação a Terra Roxa. Estes resultados demonstram o efeito do pH, o qual pode ter proporcionado a dessorção do níquel. Amaral Sobrinho et al. (1998)<sup>27</sup> estudando a mobilidade de metais pesados em solos ácidos, observaram que para níquel a fração trocável situou-se em torno de 50%.

## B - Níquel Carbonáceo

A partir dos dados da análise estatística de variância (ANOVA), obteve-se o gráfico da **Figura 5.20**. A figura mostra os teores de níquel na forma carbonáceo no solo, comparando-os entre o Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa.



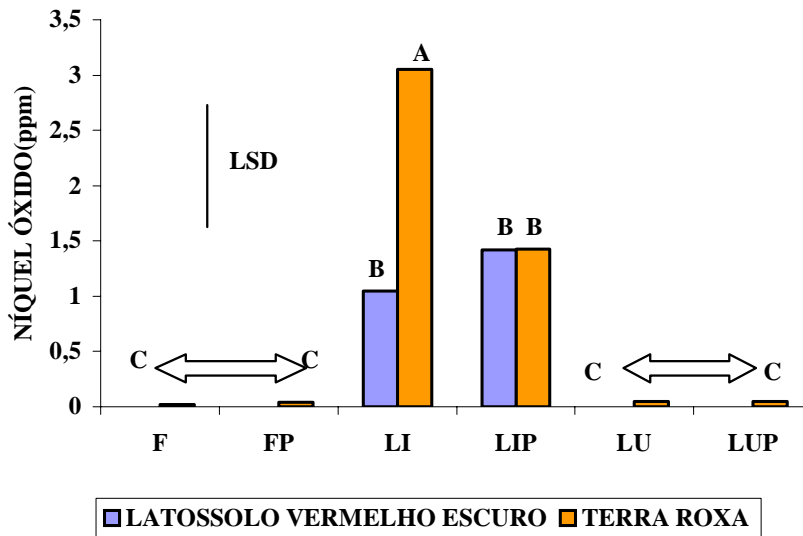
**Figura 5.20-** Comparação do teor de níquel carbonáceo (ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano (LU), lodo industrial (LI) e fertilizante químico (F) e com a presença de feijão (P). O limite de diferença significativa (LSD) é 0.1927 e coeficiente de variação 97, dados obtidos através do teste Tukey.

Através da **Figura 5.20**, observa-se diferença estatística entre solos tratados com lodo industrial, determinado pelo teste de Tukey (0.0001%). Pode-se também observar a influência da cultura do feijão em absorver o níquel na forma carbonáceo na Terra Roxa.



### C - Níquel Óxido

A partir dos dados da análise estatística de variância (ANOVA) obteve-se o gráfico da **Figura 5.21**. A figura mostra os teores de níquel ligado aos óxidos de ferro e manganês do solo, comparando-os entre o Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa.



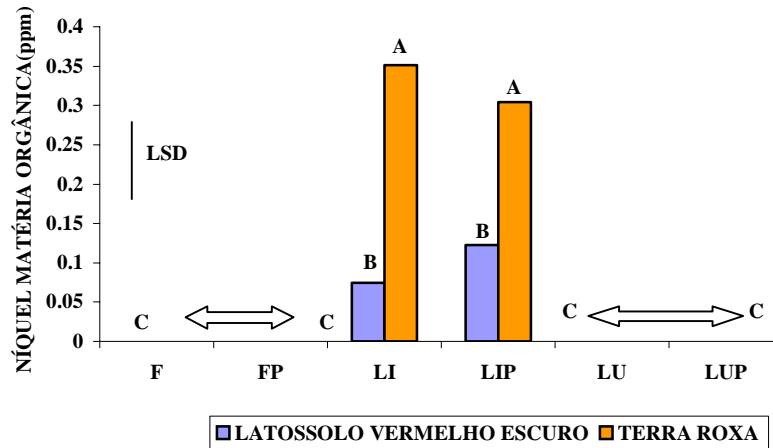
**Figura 5.21-** Comparação do teor de níquel óxido (ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano (LU), lodo industrial (LI) e fertilizante químico(F) e com a presença de feijão (P). O limite de diferença significativa (LSD) é 1.3151 e coeficiente de variação 100, dados obtidos através do teste Tukey.

Observa-se na **Figura 5.21** que para os teores de níquel ligado à óxidos de ferro ou manganês, houve diferença estatística pelo teste Tukey (0,0001%) entre solos tratados com o lodo industrial. Este comportamento é justificado quando se verifica a análise por microscopia eletrônica de varredura dos solos: Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa (**Figuras 5.1 e 5.2**), onde se observa uma maior conteúdo de ferro em Terra Roxa, provavelmente óxido de ferro. Kabata-Pendias & Pendias (1992)<sup>41</sup> observaram forte afinidade do níquel a óxidos de ferro e manganês.

Não observou-se diferença pelo teste de Tukey entre os solos tratados com lodo de esgoto industrial sem planta, este comportamento do níquel parece ser uma tendência na Terra Roxa.

## D - Níquel Matéria Orgânica

A partir dos dados da análise estatística de variância (ANOVA), obteve-se o gráfico da **Figura 5.22**. A figura mostra os teores de níquel ligado a matéria orgânica do solo, comparando-os entre o Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa.

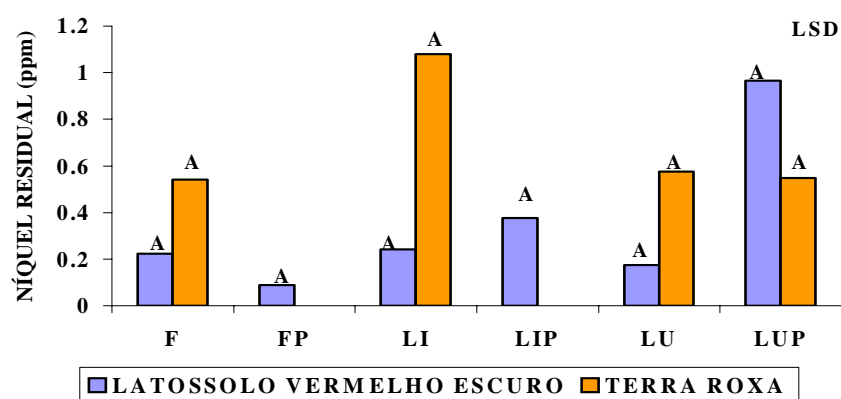


**Figura 5.22-** Comparação do teor de níquel matéria orgânica (ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano (LU), lodo industrial (LI) e fertilizante químico (F) e com a presença de feijão (P). O limite de diferença significativa (LSD) é 0.1059 e coeficiente de variação 67, dados obtidos através do teste Tukey.

Como pode ser visto na **Figura 5.22**, observa-se que o níquel ligado na matéria orgânica foi estatisticamente diferente em relação aos solos tratados com lodo industrial, determinado pelo teste de Tukey (0.0007%). O teor de níquel na matéria orgânica na Terra Roxa tratado com lodo industrial é relativamente maior em relação ao Latossolo Vermelho Escuro, que pode ser justificado pela qualidade e quantidade da matéria orgânica na Terra Roxa como explicado para o cobre ligado a matéria orgânica.

## E - Níquel Residual

A partir dos dados da análise estatística de variância (ANOVA), obteve-se o gráfico da **Figura 5.23**. A figura mostra os teores de níquel ligado a rede cristalina do solo, comparando-os entre o Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa.



**Figura 5.23-** Comparação do teor de níquel residual (ppm) dos tratamentos no solo Latossolo Vermelho Escuro e Terra Roxa adubados com: lodo urbano (LU), lodo indústria I(LI) e fertilizante químico (F) e com a presença de feijão (P). O limite de diferença significativa (LSD) é 1,1623 e coeficiente de variação 131, dados obtidos através do teste Tukey.

Através da **Figura 5.23** pode-se observar que não existe diferença estatística entre os tratamentos obtidos pelo Teste Tukey, pois o coeficiente de variação foi muito alto 131 e limite de diferença sinificativa alta (1,1623).

## F – NÍQUEL

Pode-se observar nas **Figuras 5.24-26 (a,b,c,d)** que o comportamento do níquel nos tratamentos com fertilizante químico e tratamento com lodo urbano tem a tendência, bastante significativa, em ligar-se com a fração residual confirmando dados da literatura <sup>41,126</sup>. Já na Terra Roxa nos tratamentos com lodo industrial (**Figura 5.25**) sem a presença da cultura de feijão, observamos uma afinidade com óxidos de ferro ou manganês. No Latossolo Vermelho Escuro tratado com lodo industrial sem a presença de feijão, observa-se a tendência do níquel na forma trocável e óxido. Os outros tratamentos com lodo industrial apesar de numericamente diferentes, não observou-se diferença estatística por causa do coeficiente muito alto.

### 5.5.5- A PLANTA DE FEIJÃO

Os tratamentos com lodo industrial apresentaram efeito de fitotoxicidez nas plantas de feijão, como pode ser visto nas **Figura 5.27-30**. As plantas não se desenvolveram e apresentaram queimaduras nas folhas e em seguida caíram, não formando assim, massa seca no final do ciclo, suficiente para se fazer análise química.



**Figura 5.27-** Planta de feijão cultivado em Terra Roxa tratados com lodo industrial



**Figura 5.28 -** Planta de feijão cultivado em Terra Roxa tratados com lodo industrial



**Figura 5.29-** Planta de feijão cultivado em Terra Roxa tratados com lodo industrial



**Figura 5.30 -** Planta de feijão cultivado em Terra Roxa tratados com lodo industrial

Considerando essas observações, quantificou-se o teor total de zinco, cobre e níquel nas plantas de feijão, sendo que as análises estatísticas não foram feitas pela falta de matéria seca de feijão para a realização de três leituras. Foram obtidos os seguintes resultados, **Tabela 5.7**.

**Tabela 5.7-** Teores de zinco, cobre e níquel em ppm, extraídos da planta de feijão.

TRATAMENTO		TEOR NA PLANTA EM PPM		
SOLO	LODO	ZINCO	COBRE	NÍQUEL
LATOSSOLO VERMELHO ESCUROS	LODO URBANO	2.87	0.40	0.04
	FERTILIZANTE	1.19	0.25	0.01
TERRA ROXA	LODO URBANO	1.87	0.44	0.03
	FERTILIZANTE	1.1	0.41	0.01

Obs: Os teores foram obtidos através das médias entre repetições.

Pode-se observar a maior tendência da absorção de zinco pela planta de feijão. Miyazawa et al. (1998)<sup>128</sup> estudando o efeito da adubação de lodo de esgoto urbano como fonte de nutrientes para a cultura feijão, em solo de Londrina, verificaram o aumento do conteúdo de zinco de 86 mg/Kg de massa seca da planta testemunha para 462 mg/Kg da planta cultivada no solo com lodo de esgoto. Foi sugerido que a adição de lodo de esgoto no solo de Londrina, aumentou a disponibilidade do metal zinco, na forma carbonácea.

## 6 - CONCLUSÕES

Os solos estudados neste trabalho foram considerados aptos para o uso agrícola, pois possuem características físicas e químicas consideradas ótimas para o cultivo de feijão. A Terra Roxa apresentou maior percentagem de ferro em relação ao Latossolo Vermelho Escuro.

A Terra Roxa e o Latossolo Vermelho Escuro são da mesma classe de solo, porém material de origem diferentes, os quais proporcionaram comportamentos diferentes dos metais estudados. As concentrações de zinco, cobre e níquel nos solos em questão, estão abaixo daqueles acima das quais podem ocorrer toxicidade nas plantas. A Terra Roxa obteve maiores teores destes metais em relação ao Latossolo Vermelho Escuro.

Os lodos foram caracterizados como fertilizantes orgânicos básicos. As concentrações de zinco, cobre e níquel no lodo industrial estão acima das concentrações permitidas no lodo para o emprego agrícola no estado do Paraná, sendo este considerado como adubo potencialmente contaminante de solo

O teor de zinco trocável nos tratamentos com lodo industrial foi significativamente maior no Latossolo Vermelho Escuro em relação à Terra Roxa.

O teor de zinco ligado à fração carbonácea nos tratamentos com lodo industrial apresentou aumento significativo na unidade de solo Terra Roxa. A fração de zinco ligado à óxido de ferro ou manganês não obteve diferença significativa.

O teor de zinco na forma residual e ligado à matéria orgânica apresentou-se significativamente diferente entre os solos em todos os tratamentos, sendo encontrado maiores teores na unidade de solos Terra Roxa.

O zinco na Terra Roxa e no Latossolo Vermelho Escuro tratados com lodo urbano tende a ligar-se com óxidos de ferro e manganês e na rede cristalina.

Nos solos tratados com lodo industrial o comportamento do zinco não apresentou diferenças estatísticas.

Nos solos tratados com fertilizante químico pode-se observar a tendência do zinco em ser adsorvido nos óxidos, matéria orgânica e rede cristalina na Terra Roxa e ser adsorvido na fração residual no Latossolo Vermelho Escuro.

O cobre na forma trocável e carbonácea não apresentou diferença estatística entre os tratamentos.

A fração de cobre ligado a óxidos de ferro e/ou manganês apresentou diferença estatística entre os solos. Em todos os tratamentos houve maior retenção do cobre nos sítios de ligação óxidos de ferro presentes na Terra Roxa.

A fração de cobre ligado a matéria orgânica e a rede cristalina diferencia-se estatisticamente entre os solos para todos os tratamentos, encontrando na Terra Roxa maiores teores de cobre que em Latossolo Vermelho Escuro.

Nos tratamentos com lodo urbano, observa-se a tendência do cobre a ligar-se com as frações: residual, matéria orgânica e óxidos, sendo que nos solos tratados com lodo urbano em Latossolo Vermelho Escuro com a presença de feijão e nos mesmos tratamentos em Terra Roxa sem feijão, não observou-se diferença estatística .

Os tratamentos com lodo industrial, mostram a tendência do cobre em ligar-se com as frações óxidos, matéria orgânica e residual em Latossolo Vermelho e na Terra Roxa Escuro sem feijão e os outros tratamentos não apresentam diferença estatística.

Nos tratamentos com fertilizante químico, o cobre apresentou a tendência em ligar-se à rede cristalina nos tratamentos com Terra Roxa, porém este não obteve diferença estatística nos tratamentos com Latossolo Vermelho Escuro.

Nos tratamentos com lodo industrial em Latossolo Vermelho Escuro obteve-se maiores teores de níquel na forma trocável em relação aos tratamentos em Terra Roxa.

O teor de níquel nas formas: carbonácea, óxidos e matéria orgânica observa-se diferença estatística entre solos tratados com lodo industrial, encontrando maiores teores nos tratamentos com Terra Roxa.

A fração residual de níquel não observou diferença estatística.

O comportamento do níquel nos tratamentos com fertilizante químico e tratamento com lodo urbano tem a tendência, bastante significativa, em ligar-se com a fração residual.

Já na Terra Roxa nos tratamentos com lodo industrial sem a presença da cultura de feijão, observamos uma afinidade com óxidos de ferro ou manganês.

No Latossolo Vermelho Escuro tratado com lodo industrial sem a presença de feijão, observa-se a tendência do níquel ligar-se nas formas trocável e óxido. Para os outros tratamentos com lodo industrial, apesar de numericamente diferentes, não observou-se diferença estatística por causa do coeficiente muito alto.



Os tratamentos com lodo industrial apresentaram efeito de fitotoxidez nas plantas de feijão e observa-se a maior tendência da absorção de zinco pela planta de feijão.

Esse trabalho determinou preliminarmente o comportamento de zinco, cobre e níquel provenientes da adição de lodo de esgoto em solos argilosos do Paraná. A análise destes dados fornece base para elaboração de recomendação diferenciada da adubação orgânica a base de lodo de esgoto nas áreas agrícolas de diferentes regiões.

**Tabela 1- ANOVA DE ZINCO TROCÁVEL**

SOLO	PLANTA	URBANO	INDUSTRIAL	FERTILIZANTES
LATOSSOLO VERMELHO	FEIJÃO	0.05240000 <sup>C</sup>	0.84907500 <sup>A</sup>	0.07055000 <sup>C</sup>
	SEM FEIJÃO	0.04942500 <sup>C</sup>	0.91885000 <sup>A</sup>	0.07367500 <sup>C</sup>
TERRA ROXA	FEIJÃO	0.17117500 <sup>B</sup>	0.23520000 <sup>C</sup>	0.01782500 <sup>C</sup>
	SEM FEIJÃO	0.05615000 <sup>C</sup>	0.42660000 <sup>B</sup>	0.03447500 <sup>C</sup>
Fonte de variação		GL	Quadrados	Pr > F
Médios				
SL		1	0.1917273	0.0001 **
LD		2	0.7847656	0.0001 **
PL		1	0.0044255	NS
SL*LD		2	0.2160646	0.0001 **
SL*PL		1	0.0000889	NS
LD*PL		2	0.0184191	0.0379 *
SL*LD*PL		2	0.0068382	NS
RESÍDUO		11	0.0041194	
C.V.		26.06055		

**Tabela 2 - ANOVA DE ZINCO CARBONÁCEO**

SOLO	PLANTA	LODO URBANO	LODO INDUSTRIAL	FERTILIZANTE
LATO SSOL O VER MEL HO- ESCU RO	FEIJÃO	0.17052500 <sup>B</sup>	0.19297500 <sup>A</sup>	0.14342500 <sup>B</sup>
	SEM FEIJÃO	0.07027500 <sup>B</sup>	0.19105000 <sup>A</sup>	0.04595000 <sup>B</sup>
TERR A ROX A	FEIJÃO	0.05412500 <sup>B</sup>	0.61080000 <sup>B</sup>	0.07930000 <sup>B</sup>
	SEM FEIJÃO	0.12475000 <sup>B</sup>	0.42280000 <sup>B</sup>	0.08977500 <sup>B</sup>
FONTE DE VARIAÇÃO		GL	QUADRADO MÉDIO	Pr>F
BL		1	0.0173882	NS
SL		1	0.0536477	NS
LD		2	0.1767920	0.0060 **
PL		1	0.0156622	NS
SL*LD		2	0.0797248	0.0555*
SL*PL		1	0.0014338	NS
LD*PL		2	0.0032985	NS
SL*LD*PL		2	0.0181520	NS
RESÍDUO		11	0.2306128	0.0209*
C.V.		79.13047		

**Tabela 3 - ANOVA ZINCO ÓXIDO**

SL		URBANO	INDUSTRIAL	FERTILIZANTE
LATOSSOLO VERMELHO- ESCURO	FEIJÃO	0.07785000 <sup>B</sup>	1.56682500 <sup>A</sup>	0.13345000 <sup>B</sup>
	SEM FEIJÃO	1.77465000 <sup>A</sup>	0.10330000 <sup>B</sup>	0.10957500 <sup>B</sup>
TERRA ROXA	FEIJÃO	3.16195000 <sup>A</sup>	1.33460000 <sup>A</sup>	0.94475000 <sup>B</sup>
	SEM FEIJÃO	3.14775000 <sup>A</sup>	2.82077500 <sup>A</sup>	1.05365000 <sup>B</sup>
Fonte de Variação	GL	QUADRADO MÉDIO		Pr>F
BL	1	5.474280		0.0186*
SL	1	12.921708		0.0015**
LD	2	4.384146		0.0169*
PL	1	0.254808		NS
SL*LD	2	0.914588		NS
SL*PL	1	0.534423		NS
LD*PL	2	0.579869		NS
SL*LD*PL	2	2.957422		0.0461*
Error	10	0.695551		
C.V.	59.28594			

**Tabela 4 - ANOVA DE ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA**

SOLO	PLANTA	URBANO	INDUSTRIAL	FERTILIZANTE
LATOSSO LO VERMELH O- ESCURO	FEIJÃO	0.09167500 <sup>B</sup>	0.12855000 <sup>B</sup>	0.10170000 <sup>B</sup>
	SEM FEIJÃO	0.09210000 <sup>B</sup>	0.11117500 <sup>B</sup>	0.19752500 <sup>B</sup>
TERRA ROXA	FEIJÃO	0.18997500 <sup>A</sup>	0.58885000 <sup>A</sup>	0.75555000 <sup>A</sup>
	SEM FEIJÃO	0.53657500 <sup>A</sup>	1.57057500 <sup>A</sup>	0.40235000 <sup>A</sup>
FONTE DE VARIACÃO		GL	QUADRADO MÉDIO	Pr>F
BL		1	0.2243827	NS
SL		1	1.8383396	0.0408 *
LD		2	0.2835834	NS
PL		1	0.1851527	NS
SL*LD		2	0.2601241	NS
SL*PL		1	0.1338773	NS
LD*PL		2	0.1865835	NS
SL*LD*PL		2	0.2629767	NS
RESÍDUO		11	0.3425548	
C.V.		147.3457		

**Tabela 5 - ANOVA DE ZINCO RESIDUAL**

SOLO	PLANTA	URBANO	INDUSTRIAL	FERTILIZANTE
LATOSSOLO VERMELHO-ESCURO	FEIJÃO	0.43942500 <sup>B</sup>	0.75542500 <sup>B</sup>	0.35282500 <sup>B</sup>
	SEM FEIJÃO	0.40337500 <sup>B</sup>	0.41380000 <sup>B</sup>	0.36642500 <sup>B</sup>
TERRA ROXA	FEIJÃO	1.62935000 <sup>A</sup>	1.62187500 <sup>A</sup>	0.69195000 <sup>B</sup>
	SEM FEIJÃO	1.15242500 <sup>A</sup>	1.65650000 <sup>A</sup>	1.66650000 <sup>A</sup>
FONTE DE VARIAÇÃO	GL	QUADRADO MÉDIO		Pr > F
SL	1	5.3909443		0.0001**
LD	2	0.2377557		0.0589*
PL	1	0.0047138		NS
SL*LD	2	0.0283065		NS
SL*PL	1	0.1338998		NS
LD*PL	2	0.3311013		0.0263*
SL*LD*PL	2	0.2478901		0.0536*
RESÍDUO	11	0.0641832		
C.V.	27.26603			

**Tabela 6-ANOVA COBRE TROCÁVEL**

FONTE DE VARIAÇÃO		GL	QUADRADO MÉDIO	Pr > F	
BL		1	0.0000226	NS	
SL		1	0.0000036	NS	
LD		2	0.0002153	NS	
PL		1	0.0000668	NS	
SL*LD		2	0.0000852	NS	
SL*PL		1	0.0001855	NS	
LD*PL		2	0.0000180	NS	
SL*LD*PL		2	0.0000693	NS	
RESÍDUO		11	0.0000957		
C.V.	26.84248				
SL	LD	PLANTA	URBANO	INDUSTRIA L	FERTILIZANT E
LATOSSOLO VERMELHO- ESCURO		FEIJÃO	0.0250000 <sup>A</sup>	0.03648500 <sup>A</sup>	0.03566500 <sup>A</sup>
		SEM FEIJÃO	0.03167000 <sup>A</sup>	0.05250000 <sup>A</sup>	0.03967000 <sup>A</sup>
TERRA ROXA		FEIJÃO	0.03017000 <sup>A</sup>	0.04050000 <sup>A</sup>	0.04083000 <sup>A</sup>
		SEM FEIJÃO	0.03550000 <sup>A</sup>	0.03233000 <sup>A</sup>	0.03700000 <sup>A</sup>

**Tabela 7- ANOVA DE COBRE CARBONÁCEO**

FONTE DE VARIAÇÃO	GL	QUADRADO MÉDIO	Pr>F	
BL	1	0.0093481	NS	
SL	1	0.0171200	NS	
LD	2	0.0030161	NS	
PL	1	0.0002964	NS	
SL*LD	2	0.0012323	NS	
SL*PL	1	0.0000289	NS	
LD*PL	2	0.0130900	NS	
L*LD*PL	2	0.0110376	NS	
Error	11	0.0081143		
C.V.	256.8614			
SOLO	PLANTA	URBANO	INDUSTRIAL	FERTILIZANTE
LATOSSOLO VERMELHO-ESCURO	FEIJÃO	0.00083500 <sup>A</sup>	0.02483500 <sup>A</sup>	0.00666500 <sup>A</sup>
	SEM FEIJÃO	0.00666500 <sup>A</sup>	0.01116500 <sup>A</sup>	0.00000000 <sup>A</sup>
TERRA ROXA	FEIJÃO	0.00216500 <sup>A</sup>	0.18616500 <sup>A</sup>	0.01083500 <sup>A</sup>
	SEM FEIJÃO	0.05800000 <sup>A</sup>	0.00000000 <sup>A</sup>	0.11350000 <sup>A</sup>

**Tabela 8 -ANOVA COBRE ÓXIDO**

Fonte		QUADRADO		
De variação		GL	MÉDIO	Pr > F
BL		1	0.0005771	NS
SL		1	1.9989302	0.0001**
LD		2	0.2493956	0.0001**
PL		1	0.0227150	NS
SL*LD		2	0.0105612	0.0001
SL*PL		1	0.0177306	NS
LD*PL		2	0.0007958	NS
SL*LD*PL		2	0.0095346	NS
Error		11	0.0072157	NS
C.V.		19.09304		
LATOSSOLO VERMELHO- ESCURO	PLANTA	URBANO	INDUSTRIAL	FERTILIZANTE
	FEIJÃO	0.08800000 <sup>D</sup>	0.35416500 <sup>C</sup>	0.03750000 <sup>D</sup>
	SEM FEIJÃO	0.04666500 <sup>D</sup>	0.30966500 <sup>C</sup>	0.10183000 <sup>D</sup>
	TERRA ROXA	FEIJÃO	0.73433000 <sup>B</sup>	0.97817000 <sup>A</sup>
	SEM FEIJÃO	0.61783500 <sup>B</sup>	0.94316500 <sup>A</sup>	0.46566500 <sup>B</sup>



**Tabela 9 - ANOVA DE COBRE MATÉRIA ORGÂNICA**

FONTE DE VARIACÃO		GL	QUADRADO MÉDIO		
			Pr>F		
BL		1	0.0816258	NS	
SL		1	1.6486876	0.0001	
LD		2	0.3228040	0.0036	
PL		1	0.0265102	NS	
SL*LD		2	0.0277429	NS	
SL*PL		1	0.0159326	NS	
LD*PL		2	0.0017802	NS	
SL*LD*PL		2	0.0027449	NS	
Error		11	0.0330185		
C.V.			37.47771		
SL	PLANTA		URBANO	INDUSTRIAL	FERTILIZANTE
LATOSSOLO VERMELHO-ESCURO	FEIJÃO		0.13783000 <sup>C</sup>	0.40816500 <sup>C</sup>	0.14466500 <sup>C</sup>
	SEM FEIJÃO		0.15033500 <sup>C</sup>	0.36567000 <sup>C</sup>	0.12983500 <sup>C</sup>
TERRA ROXA	FEIJÃO		0.64167000 <sup>B</sup>	1.08000000 <sup>A</sup>	0.69617000 <sup>B</sup>
	SEM FEIJÃO		0.54033500 <sup>B</sup>	1.01333500 <sup>D</sup>	0.51016500 <sup>B</sup>

**Tabela 10- ANOVA COBRE RESIDUAL**

FONTE DE VARIACÃO		GL	QUADRADO MÉDIO	Pr>F
BL		1	0.082249	NS
SL		1	13.007064	0.0001**
LD		2	1.398283	0.0060**
PL		1	3.667815	0.0006**
SL*LD		2	0.780180	0.0333*
SL*PL		1	5.850622	0.0001**
LD*PL		2	0.174665	NS
SL*LD*PL		2	0.027867	NS
Error		11	0.165571	
C.V.		38.19752		
SL LATOSSOLO VERMELHO- ESCURO	PLANTA FEIJÃO	URBANO 0.20933500 <sup>C</sup>	INDUSTRIAL 0.90217000 <sup>B</sup>	FERTILIZANTE 0.18417000 <sup>C</sup>
	SEM FEIJÃO	0.20300000 <sup>C</sup>	0.23900000 <sup>C</sup>	0.23683000 <sup>C</sup>
TERRA ROXA	FEIJÃO	0.00000000 <sup>C</sup>	1.44683500 <sup>B</sup>	1.30350000 <sup>B</sup>
	SEM FEIJÃO	1.96866500 <sup>B</sup>	2.99466500 <sup>A</sup>	3.09500000 <sup>A</sup>

**Tabela 11- ANOVA DE NÍQUEL TROCÁVEL**

c. variação		G.L.	SQM	Pr>F
BL		1	0.0143082	0.0989
SL		1	1.1003884	0.0001**
LD		2	2.7421948	0.0001**
PL		1	0.0013954	0.5848
SL*LD		2	1.0628154	0.0001
SL*PL		1	0.0084000	0.1947
LD*PL		2	0.0016209	0.7003
SL*LD*PL		2	0.008791	0.1822
RESÍDUO		11	0.0044049	
C.V.			19.42281	
SOLO	PLANTA	ADUBAÇÃO		
		LODO URBANO	LODO INDUSTRIAL	Fertilizante QUÍMICO
LATOSSOLO VERMELHO ESCURO	Feijão	0.016000 <sup>D</sup>	1.57250000 <sup>A</sup>	0.00000000 <sup>D</sup>
	Sem	0.000000 <sup>D</sup>	1.73300000 <sup>B</sup>	0.01350000 <sup>D</sup>
TERRA ROXA	Feijão	0.000000 <sup>D</sup>	0.41600000 <sup>C</sup>	0.00000000 <sup>D</sup>
	Sem	0.000000 <sup>D</sup>	0.34950000 <sup>C</sup>	0.00000000 <sup>D</sup>

**Tabela 12 -ANOVA DE NÍQUEL CARBONÁCEO**

C. VARIAÇÃO		G.L.	SQM	Pr<F
BL		1	0.0006510	0.
SL		1	0.0119707	0.
LD		2	0.1759083	0.0001
PL		1	0.0246400	0.
SL*LD		2	0.0142427	0.
SL*PL		1	0.0130667	0.
LD*PL		2	0.0204828	0.
SL*LD*PL		2	0.0142187	0.
RESÍDUO		11	0.0076710	
C.V.			97.90490	
SOLO	PLANTA	ADUBAÇÃO		
		LODO URBANO	LODO INDUSTRIAL	FERTILIZANTE QUÍMICO
LATOSSOLO VERMELHO ESCURO	Feijão	0.0000 0000 <sup>c</sup>	0.17125000 <sup>B</sup>	0.00400000 <sup>C</sup>
	Sem	0.0000 0000 <sup>c</sup>	0.20800000 <sup>B</sup>	0.01950000 <sup>C</sup>
TERRA ROXA	Feijão	0.0000 0000 <sup>c</sup>	0.16925000 <sup>B</sup>	0.00000000 <sup>C</sup>
	Sem	0.0000 0000 <sup>c</sup>	0.49400000 <sup>A</sup>	0.00750000 <sup>C</sup>

**Tabela 13- ANOVA DE NÍQUEL ÓXIDO DE FERRO  
OU MANGANÊS**

C. VARIAÇÃO		G.L.	SQM	Pr>F
BL		1	0.777120	0.1683
SL		1	0.785540	0.1662
LD		2	7.864865	0.0001**
PL		1	0.254204	0.4169
SL*LD		2	0.625717	0.2187
SL*PL		1	0.657366	0.2022
LD*PL		2	0.265650	0.4979
SL*LD*PL		2	0.675664	0.1969
RESÍDUO		11	0.357330	
C.V.			100.9890	
SOLO	PLANTA	ADUBAÇÃO		
		LODO URBANO	LODO INDUSTRIAL	FERTILIZANTE QUÍMICO
LATOSSOLO VERMELHO ESCURO	Feijão	0.00000000 <sup>C</sup>	1.42075000 <sup>B</sup>	0.00000000 <sup>C</sup>
	Sem	0.00000000 <sup>C</sup>	1.04525000 <sup>B</sup>	0.00000000 <sup>C</sup>
TERRA ROXA	Feijão	0.04700000 <sup>C</sup>	1.42625000 <sup>B</sup>	0.04000000 <sup>C</sup>
	Sem	0.04800000 <sup>C</sup>	3.05500000 <sup>B</sup>	0.02075000 <sup>C</sup>

**Tabela 14-ANOVA DE NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA**

C. VARIAÇÃO		GL	SQM	Pr > F
BL		1	0.0048025	0.1780
SL		1	0.0349225	0.0026**
LD		2	0.1210550	0.0001**
PL		1	0.0000003	0.9917
SL*LD		2	0.0349225	0.0007**
SL*PL		1	0.0015121	0.4365
LD*PL		2	0.0000003	0.9999
SL*LD*PL		2	0.0015121	0.5400
RESÍDUO		11	0.0023190	
C.V			67.80560	
SOLO	PLANTA	ADUBAÇÃO		
		LODO URBANO	LODO INDUSTRIAL	FERTILIZANTE QUÍMICO
LATOSSOLO VERMELHO ESCURO	Feijão	0.00000000 <sup>C</sup>	0.12275000 <sup>B</sup>	0.00000000 <sup>C</sup>
	Sem	0.00000000 <sup>C</sup>	0.07450000 <sup>B</sup>	0.00000000 <sup>C</sup>
TERRA ROXA	Feijão	0.00000000 <sup>C</sup>	0.30400000 <sup>A</sup>	0.00000000 <sup>C</sup>
	Sem	0.00000000 <sup>C</sup>	0.35100000 <sup>A</sup>	0.00000000 <sup>C</sup>

**Tabela 15 -ANOVA DE NÍQUEL RESIDUAL**

C. VARIAÇÃO		G.L.	SQM	Pr>F
BL		1	0.0000260	0.9925
SL		1	0.0756004	0.6131
LD		2	0.2516029	0.4340
PL		1	0.1215527	0.5229
SL*LD		2	0.0287728	0.9029
SL*PL		1	0.9914535	0.0861
LD*PL		2	0.4216804	0.2632
SL*LD*PL		2	0.0821697	0.7507
RESÍDUO		11	0.2791133	
C.V			131.7349	
SOLO	PLANTA	ADUBAÇÃO		
		LODO URBANO	LODO INDUSTRIAL	FERTILIZANTE QUÍMICO
LATOSSOLO VERMELHO ESCURO	Feijão	0.96500000 <sup>A</sup>	0.37675000	0.08925000 <sup>A</sup>
	Sem	0.17450000 <sup>A</sup>	0.24050000	0.22350000 <sup>A</sup>
TERRA ROCHA	Feijão	0.00000000 <sup>A</sup>	0.30400000 <sup>A</sup>	0.00000000 <sup>A</sup>
	Sem	0.00000000 <sup>A</sup>	0.35100000 <sup>A</sup>	0.00000000 <sup>A</sup>

## 16 -ANOVA DA ESPECIAÇÃO DE ZINCO EM SOLOS TRATADOS COM LODO URBAN

**Tabela 16.1** -ANOVA DE ZINCO EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0017	NS
TRATAMENTOS	4.	0.0505	**
RESIDUO	4.	0.0006	
ZINCO TROCÁVEL		0.0524	C
ZINCO CARBONÁCEO		0.1705	B
ZINCO ÓXIDO		0.0779	BC
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		0.0917	BC
RESIDUAL		0.4394	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 15.31			

**Tabela 16.1**-ANOVA DE ZINCO EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0055	NS
TRATAMENTOS	4.	1.0930	**
RESIDUO	4.	0.0055	
ZINCO TROCÁVEL		0.0494	C
ZINCO CARBONÁCEO		0.0703	C
ZINCO ÓXIDO		1.7747	A
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		0.0917	BC
RESIDUAL		0.4034	B
COEFICIENTE DE VARIACAO = 15.46			

**Tabela 16.3**-ANOVA DE ZINCO EM TERRA ROXA COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.6754	NS
TRATAMENTOS	4.	3.6497	*
RESIDUO	4.	0.4689	
ZINCO TROCÁVEL		0.1712	AB
ZINCO CARBONÁCEO		0.0541	B
ZINCO ÓXIDO		3.1620	A
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		1.6294	AB
RESIDUAL		0.1900	AB
COEFICIENTE DE VARIACAO = 65.76			

**Tabela 16.4**-ANOVA DE ZINCO EM TERRA ROXA

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0138	NS
TRATAMENTOS	4.	3.2538	*
RESIDUO	4.	0.3299	
ZINCO TROCÁVEL		0.0562	B
ZINCO CARBONÁCEO		0.1248	B
ZINCO ÓXIDO		3.1478	A
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		0.5366	B
RESIDUAL		1.1524	AB
COEFICIENTE DE VARIACAO = 57.23			



## ABELA 17- ANOVA DA ESPECIAÇÃO DE ZINCO EM SOLOS TRATADOS COM LODO INDUSTRIAL

**Tabela 17.1** -ANOVA DE ZINCO EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	1.0932	NS
TRATAMENTOS	4.	0.6802	NS
RESIDUO	4.	0.7203	
ZINCO TROCÁVEL		0.8491	A
ZINCO CARBONÁCEO		0.1930	A
ZINCO ÓXIDO		1.5668	A
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		0.1286	A
RESIDUAL		0.7554	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 121.49			

**Tabela 17.2** -ANOVA DE ZINCO EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0000	NS
TRATAMENTOS	4.	0.2491	**
RESIDUO	4.	0.0133	
ZINCO TROCÁVEL		0.9188	A
ZINCO CARBONÁCEO		0.1911	B
ZINCO ÓXIDO		0.0517	B
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		0.1112	B
RESIDUAL		0.4138	AB
COEFICIENTE DE VARIACAO = 34.13			

**Tabela 17.3**-ANOVA DE ZINCO EM TERRA ROXA COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.1913	NS
TRATAMENTOS	4.	0.6650	NS
RESIDUO	4	0.2058	
ZINCO TROCÁVEL		0.2352	A
ZINCO CARBONÁCEO		0.6108	A
ZINCO ÓXIDO		1.3346	A
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		0.5889	A
RESIDUAL		1.6219	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 51.65			

**Tabela 17.4**- ANOVA DE ZINCO EM TERRA ROXA

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0925	NS
TRATAMENTOS	4.	2.0069	NS
RESIDUO	4.	1.7166	
ZINCO TROCÁVEL		0.4266	A
ZINCO CARBONÁCEO		0.4228	A
ZINCO ÓXIDO		2.8208	A
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		1.5706	A
ZINCO RESIDUAL		1.6565	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 94.98			

## TABELA 18 -ANOVA DA ESPECIAÇÃO DE ZINCO EM SOLOS TRATADOS COM FERTILIZANTE QUÍMICO

**Tabela 18.1** -ANOVA DE ZINCO EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0004	NS
TRATAMENTOS	4.	0.0248	NS
RESIDUO	4.	0.0115	
ZINCO TROCÁVEL		0.0706	A
ZINCO CARBONÁCEO		0.1434	A
ZINCO ÓXIDO		0.1335	A
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		0.1017	A
ZINCO RESIDUAL		0.3528	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 66.72			

**Tabela 18.2**-ANOVA DE ZINCO EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0004	NS
TRATAMENTOS	4.	0.0335	*
RESIDUO	4.	0.0024	
ZINCO TROCÁVEL		0.0737	B
ZINCO CARBONÁCEO		0.0460	B
ZINCO ÓXIDO		0.1096	B
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		0.1975	AB
ZINCO RESIDUAL		0.3664	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 30.64			

**Tabela 18.3**- ANOVA DE ZINCO EM TERRA ROXA COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.7530	NS
TRATAMENTOS	4.	0.3547	NS
RESIDUO	4.	0.1390	
ZINCO TROCÁVEL		0.0178	A
ZINCO CARBONÁCEO		0.0793	A
ZINCO ÓXIDO		0.9448	A
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		0.7555	A
ZINCO RESIDUAL		0.6920	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 74.90			

**Tabela 18.4**- ANOVA DE ZINCO EM TERRA ROXA

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
TRATAMENTOS	4.	0.9751	**
RESIDUO	5.	0.0563	
ZINCO TROCÁVEL		0.0345	C
ZINCO CARBONÁCEO		0.0898	C
ZINCO ÓXIDO		1.0537	AB
ZINCO MATÉRIA ORGÂNICA		0.4024	BC
ZINCO RESIDUAL		1.6665	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 36.54			

## TABELAS DA ANOVA DA ESPECIAÇÃO DE COBRE EM SOLOS TRATADOS COM LODO URBANO

ANOVA DE COBRE EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1	0.0001	.09 NS
TRATAMENTOS	4	0.0141	8.68 *
RESIDUO	4	0.0016	
COBRE TROCÁVEL		0.0250	B
COBRE CARBONÁCEO		0.0008	B
COBRE ÓXIDO		0.0880	AB
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		0.1378	A
COBRE RESIDUAL		0.2072	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 43.90			

ANOVA DE COBRE EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0126	.86 NS
TRATAMENTOS	4.	0.0172	1.17 NS
RESIDUO	4.	0.0147	
COBRE TROCÁVEL		0.2117	A
COBRE CARBONÁCEO		0.0067	A
COBRE ÓXIDO		0.0467	A
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		0.1503	A
COBRE RESIDUAL		0.2030	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 98.15			

ANOVA DE COBRE EM TERRA ROXA

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	7.6889	NS
TRATAMENTOS	4.	5.2133	NS
RESIDUO	4.	5.2240	
COBRE TROCÁVEL		0.0355	A
COBRE CARBONÁCEO		0.0580	A
COBRE ÓXIDO		3.8025	A
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		0.5403	A
COBRE RESIDUAL		1.9687	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 178.42			

ANOVA DE COBRE EM TERRA ROXA COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0042	NS
TRATAMENTOS	4.	0.2776	**
RESIDUO	4.	0.0069	
COBRE TROCÁVEL		0.0302	B
COBRE CARBONÁCEO		0.0022	B
COBRE ÓXIDO		0.7343	A
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		0.6417	A
COBRE RESIDUAL		-	

**TABELAS DA ANOVA DA ESPECIAÇÃO DE COBRE EM SOLOS  
TRATADOS  
COM LODO INDUSTRIAL**

ANOVA DE COBRE EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0483	0.28 NS
TRATAMENTOS	4.	0.2561	1.47 NS
RESIDUO	4.	0.1746	
COBRE TROCÁVEL		0.0365	A
COBRE CARBONÁCEO		0.0248	A
COBRE ÓXIDO		0.3542	A
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		0.4082	A
COBRE RESIDUAL		0.9022	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 121.05			

ANOVA DE COBRE EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0016	0.56 NS
TRATAMENTOS	4.	0.0492	17.16 *
RESIDUO	4.	0.0029	
COBRE TROCÁVEL		0.0525	B
COBRE CARBONÁCEO		0.0112	B
COBRE ÓXIDO		0.3097	A
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		0.3657	A
COBRE RESIDUAL		0.2390	AB
COEFICIENTE DE VARIACAO = 27.36			

ANOVA DE COBRE EM TERRA ROXA COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0184	0.13 NS
TRATAMENTOS	4.	0.7339	5.10 NS
RESIDUO	4.	0.1439	
COBRE TROCÁVEL		0.0405	A
COBRE CARBONÁCEO		0.1862	A
COBRE ÓXIDO		0.9782	A
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		1.0800	A
COBRE RESIDUAL1		0.4468	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 50.83			

ANOVA DE COBRE EM TERRA ROXA

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0260	1.16 NS
TRATAMENTOS	4.	2.9592	131.76 **
RESIDUO	4.	0.0225	
COBRE TROCÁVEL		0.0323	C
COBRE CARBONÁCEO		0.0000	C
COBRE ÓXIDO		0.9432	B
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		1.0133	B
COBRE RESIDUAL2		0.9947	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 15.04			

## TABELAS DA ANOVA DA ESPECIAÇÃO DE COBRE EM SOLOS TRATADOS COM FERTILIZANTE QUÍMICO

### ANOVA DE COBRE EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0001	0.31 NS
TRATAMENTOS	4.	0.0121	33.47 **
RESIDUO	4.	0.0004	
COBRE TROCÁVEL		0.0357	B
COBRE CARBONÁCEO		0.0067	B
COBRE ÓXIDO		0.0375	B
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		0.1447	A
COBRE RESIDUAL		0.1842	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 23.25			

### ANOVA DE COBRE LATOSSOLO VERMELHO ESCURO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0239	2.24 NS
TRATAMENTOS	4.	0.0181	1.69 NS
RESIDUO	4.	0.0107	
COBRE TROCÁVEL		0.2152	A
COBRE CARBONÁCEO		0.0000	A
COBRE ÓXIDO		0.1018	A
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		0.1298	A
COBRE RESIDUAL		0.2368	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 75.55			

### ANOVA DE COBRE EM TERRA ROXA COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.1227	4.00 NS
TRATAMENTOS	4.	0.5789	18.87 **
RESIDUO	4.	0.0307	
COBRE TROCÁVEL		0.0408	B
COBRE CARBONÁCEO		0.0108	B
COBRE ÓXIDO		0.6868	AB
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		0.6962	AB
COBRE RESIDUAL1		0.3035	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 31.98			

### ANOVA DE COBRE EM TERRA ROXA

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
TRATAMENTOS	4.	3.2532	399.00 **
RESIDUO	5.	0.0082	
COBRE TROCÁVEL		0.0370	D
COBRE CARBONÁCEO		0.1135	CD
COBRE ÓXIDO		0.4657	BC
COBRE MATÉRIA ORGÂNICA		0.5102	B
COBRE RESIDUAL		3.0950	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 10.70			

## TABELAS DA ANOVA DA ESPECIAÇÃO DE NÍQUEL EM SOLOS TRATADOS COM LODO URBANO

ANOVA DE NIQUEL EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.2296	NS
TRATAMENTOS	4.	0.3694	NS
RESIDUO	4.	0.2177	
NÍQUEL TROCÁVEL		0.0160	A
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.0000	A
NÍQUEL ÓXIDO		0.0000	A
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.0000	A
NÍQUEL RESIDUAL		0.9649	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 237.84			

ANOVA DE NÍQUEL EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0002	NS
TRATAMENTOS	4.	0.0122	**
RESIDUO	4.	0.0002	
NÍQUEL TROCÁVEL		0.0000	B
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.0000	B
NÍQUEL ÓXIDO		0.0000	B
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.0000	B
NÍQUEL RESIDUAL		0.1745	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 39.87			

ANOVA DE NÍQUEL EM TERRA ROXA COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.1202	NS
TRATAMENTOS	4.	0.1160	NS
RESIDUO	4.	0.1202	
NÍQUEL TROCÁVEL		0.0000	A
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.0000	A
NÍQUEL ÓXIDO		0.0470	A
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.0000	A
NÍQUEL RESIDUAL		0.5483	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 291.26			

ANOVA DE NÍQUEL EM TERRA ROXA

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.1300	NS
TRATAMENTOS	4.	0.1274	NS
RESIDUO	4.	0.1325	
NÍQUEL TROCÁVEL		0.0000	A
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.0000	A
NÍQUEL ÓXIDO		0.0480	A
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.0000	A
NÍQUEL RESIDUAL		0.5745	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 292.42			

## TABELAS DA ANOVA DA ESPECIAÇÃO DE NÍQUEL EM SOLOS TRATADOS COM LODO INDUSTRIAL

### ANOVA DE NÍQUEL EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0076	NS
TRATAMENTOS	4.	1.0114	**
RESIDUO	4.	0.0090	
NÍQUEL TROCÁVEL1		0.7330	A
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.2080	C
NÍQUEL ÓXIDO		1.0453	B
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.0745	C
NÍQUEL RESIDUAL		0.2405	C
COEFICIENTE DE VARIACAO = 14.40			

### ANOVA DE NÍQUEL EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0047	NS
TRATAMENTOS	4.	0.7019	NS
RESIDUO	4.	0.3883	
NÍQUEL TROCÁVEL		0.8827	A
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.1713	A
NÍQUEL ÓXIDO		1.4208	A
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.1228	A
NÍQUEL RESIDUAL		0.0920	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 115.85			

### ANOVA DE TERRA ROXA COM A PRESENÇA DE FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0111	NS
TRATAMENTOS	4.	0.0680	NS
RESIDUO	4.	0.0241	
NÍQUEL TROCÁVEL		0.4160	A
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.1693	A
NÍQUEL ÓXIDO		0.0000	A
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.3040	A
NÍQUEL RESIDUAL		0.0000	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 87.30			

### ANOVA DE NÍQUEL EM TERRA ROXA

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0605	NS
TRATAMENTOS	4.	2.6562	**
RESIDUO	4.	0.0309	
NÍQUEL TROCÁVEL		0.3465	B
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.4940	B
NÍQUEL ÓXIDO		3.0550	A
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.3510	B
NÍQUEL RESIDUAL		1.0803	B
COEFICIENTE DE VARIACAO = 16.51			

## TABELAS DA ANOVA DA ESPECIAÇÃO DE NÍQUEL EM SOLOS TRATADOS COM FERTILIZANTE QUÍMICO

ANOVA DE NÍQUEL EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0029	NS
TRATAMENTOS	4.	0.0031	NS
RESIDUO	4.	0.0033	
NÍQUEL TROCÁVEL		0.0000	A
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.0040	A
NÍQUEL ÓXIDO		0.0000	A
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.0000	A
NÍQUEL RESIDUAL		0.0893	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 306.34			

ANOVA DE NÍQUEL EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
BLOCOS	1.	0.0003	NS
TRATAMENTOS	4.	0.0187	**
RESIDUO	4.	0.0005	
NÍQUEL TROCÁVEL		0.0135	B
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.0195	B
NÍQUEL ÓXIDO		0.0000	B
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.0000	B
NÍQUEL RESIDUAL		0.2235	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 41.50			

ANOVA DE NÍQUEL EM TERRA ROXA COM FEIJÃO

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
TRATAMENTOS	4.	0.0006	**
RESIDUO	5.	0.0000	
NÍQUEL TROCÁVEL		0.0000	B
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.0000	B
NÍQUEL ÓXIDO		0.0400	A
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.0000	B
NÍQUEL RESIDUAL		0.0000	B
COEFICIENTE DE VARIACAO = 5.26			

ANOVA DE NÍQUEL EM TERRA ROXA

C. VARIACAO	G.L.	Q.M.	F
TRATAMENTOS	4.	0.1138	NS
RESIDUO	5.	0.1167	
NÍQUEL TROCÁVEL		0.0000	A
NÍQUEL CARBONÁCEO		0.0075	A
NÍQUEL ÓXIDO		0.0208	A
NÍQUEL MATÉRIA ORGÂNICA		0.0000	A
NÍQUEL RESIDUAL		0.5400	A
COEFICIENTE DE VARIACAO = 300.56			



## ANEXO

## 6-BIBLIOGRAFIA

- <sup>01</sup>FASSBENDER, H. W. **Química de Suelos, Com ênfasis em suelos de América Latina – Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura.** 4<sup>a</sup> ed. San José, Costa Rica: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, 1984. C 1975, 422 p.
- <sup>02</sup>PEREIRA, Cláudio Jordão. et al. **Adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> em latossolo vermelho-amarelo húmico.** Química Nova, 23(1) 2000.
- <sup>03</sup>TISDALE, Samuel L.; NELSON, Werner L. & BISTON, James D. **Soil Fertily and Fertilizers.** Macmillan, Copyright, 1985
- <sup>04</sup>KIEHL, E.J., **Manual de Edafologia.** Agrônomicas Ceres; São Paulo, p. 1979.
- <sup>05</sup>PRIMAVESI, Ana. **Manejo Ecológico do solo.** 9<sup>o</sup> edição. Nobel, São Paulo, 549 p., 1990.
- <sup>06</sup>SCHNITZER, M. & SKINNER, S.I.M. **Organo-metallic interactions in soils.** 4. Carboxylic and hydroxyl groups in organic matter and metal retention. Soil Science, 99: 278-284.
- <sup>07</sup>GOMES, João Bosco Vasconcellos et al. **Solos de três áreas de restinga, II Dinâmica de substâncias húmicas, ferro e alumínio.** Pesq. Agropec. Bras., Brasília, v.33, n11, p1921-1932, nov, 1998.
- <sup>08</sup>SCHNITZER, M. & KHAN, S.U. **Humic Substances in the Environment.** Marcel Dekker, New York, 1972
- <sup>09</sup>MOKMA, L. & BUURMAN, P. **Podzols and podzolization in temperate regions.** Wageningen: International Soil Museum, 126 p., 1982 (ISM monograph, 1)
- <sup>10</sup>VAN RAIJ, B. et al. **Recomendação de adubação e calagem para o estado de São Paulo.** Campinas: Instituto Agronômico, 1996.

- <sup>11</sup>BERTONCINI, E. I. & MATTIAZZO, M. E. **Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto.** R. bras. Ci. Solo , 23: 737-744, 1999.
- <sup>12</sup>AMARAL SOBRINHO, ;VELLOSO, A.C.X. & OLIVEIRA, C. de. **Solubilidade do metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico.** Re. Bras. Ci. Solo, Campinas, 21: 9-16, 1997.
- <sup>13</sup>SHUMAN, L.M. **Fractionation method for soil microelements.** Soil Scienc, Baltimore, 140: 11-22, 1985.
- <sup>14</sup>KINNIBURGH, D.C.; JACKSON, M.L. & SYERS, J.K. **Adsorption of alkaliene earth, transition and heavy metal cations by hydrous gels of iron and aluminium.** Soil Science Society of America, 40: 796-799, 1976
- <sup>15</sup>ROSS, Sheila M. **Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils.** Toxic Metals in Soil-Plant Systems. Edited by S. M. Ross © 1994 John Wiley & Sons Ltd.
- <sup>16</sup>McBRIDE, Murray B. **Enviromental Chemistry of soils: Chemisrotion and precipitation of inorganic ions.** New York, Oxfor – Oxford University Press. Cap 4, p. 121-143, 1994.
- <sup>17</sup>FORBES, E.A.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. **The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on geothite.** Journal of Soil Science, 27, 154-166, 1976
- <sup>18</sup>STUMM, W & MORGAN,J.J. **Aquatic Chemistry.** Wiley, New York, 1981
- <sup>19</sup>McBRIDE, M.B. **Reactions controllng heavy metal solubility in soils.** Ad. Soil Sci., New York, 10: 1-56, 1989.
- <sup>20</sup>SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. **Iron oxides.** In: Dixon, **JIB.** & Weed, **S.B. Minerals in soil environments.** 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989, p. 379-438.
- <sup>21</sup>RIBEIRO-FILHO, M. R.; CURI, N., SIQUEIRA, J, O. 7 MOTTA P.E.F.**Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco.** R. bras. Ci. Solo, 23:

- <sup>22</sup>SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils.** New York, Oxford, University Press, 1984, 234 p.
- <sup>23</sup>SCHNITZER, M. **Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil environments.** Soil Sci. Soc. Am. Proc. , 33:75-81, 1969
- <sup>24</sup>ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils.** New York: John Wiley & Sons, Inc., p. 103-105, 1990.
- <sup>25</sup>BERTONCINI, E.I. & MATTIAZZO, M. E. **Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto.** R. Bras. Ci. Solo, v/23, p. 7373-744, 1999.
- <sup>26</sup>MATTIGOD, S.V.; SPOSITO, G. & PAGE, A.L. **Factors affecting the** et al., 1979-81
- <sup>27</sup>AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M. & OLIVEIRA. **Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido.** R. bras. Ci. Solo, 22: 345-353, 1998.
- <sup>28</sup>GLEAM & McBRIDE , 1986
- <sup>29</sup>BLOOM, P.R. **Metal-organic matter interactions, in soil.** In: Stelly, Ml (ed) Chemistry in the Soil Environment, american Society of Agronomy Special Publication, p. 129-149.
- <sup>30</sup>HUE, N.V.; CRADDOCK, G.R. & ADAMS, F. **Effect of organic acids on aluminium toxicity in subsoils.** Soil Science Society of America, 50: 28-3
- <sup>31</sup>SENESSI, N. **Metal-humic substance complexes in the environment.** Molecular and mechanistic aspects by multiple espectroscopix approach. In: Adriano, D.C. (ed) Biogeochemistry of Trace Metals, p 429-496, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 1992
- <sup>32</sup>PICCOLO, A. **Reactivity of added humic substances towards plante available heavy metals.** The science of the Total Environmente, 81/82, 607-614, 1989
- <sup>33</sup>STEVENSON, J.C.& ARCAKAN, M.S. **Organic matter reactions involvin micronutriente in soils.** Em **Micrnutrientes in agriculture**, Mortvedt, J.J., Giodano, P.M. & Lindsay, el. Soil, Sci. America. Inc, Madison, 666p.

- <sup>34</sup>BERTON, R.S. et al. **Peletização do lodo de esgoto e adição de carbonato de cálcio na produção de matéria seca e absorção de zinco, cobre e níquel pelo milho em três latossolos.** R. bras. Ci. Solo, Viçosa, 21: 685-691, 1997.
- <sup>35</sup>LAKATOS, B.; TIBAI, T. & MEISEL, J. **EPR spectra of humic acids and their metal complexes,** *Geoderma*, 19: 319-338, 1977
- <sup>36</sup>MERCÊ, A.L.R.; MANGRICH, A.S.; SZPOGANICZ, B.; LEVY, N. M. & FELCMAN, J. **Potenctiometric \equilibrium Constants for Complexes of Nitrosalicylic Acids and Mg(II), Mn(II), Cu (II) and Zn(II).** J. Braz. Chem. Soc., v.7, n. 4, pp. 239-245, 1996.
- <sup>37</sup>BLOOM, P.R. **Metal-organic matter interactions in soil.** In: Stelly, M. (ed) *Chemistry in the Soil Environment.* American Society of Agromony Special Publication, pp. 129-149, 1981
- <sup>38</sup>PEARSON, R. **Hard and soft acids and bases.** HSAB, Part I- Fundamental principles. *Journal of Chemistry Education*, 45, 581-587, 1968.
- <sup>39</sup>Nieboer, E. & Richards, D.H.S. **The replacement of the nondecript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions.** *Environment Pollution ( Series B)*, 1: 2-26
- <sup>40</sup>STEVESON, F.J. & FITCH, A. **Reactions with organic matter.** In: Loneragan, J.F.; Robson, A.D.; Graham, R.D., ed. *Copper in soils and plants.* Sydney, Academic Press, p.69-96, 1981
- <sup>41</sup>KABATAS-PENDIAS & PENDIAS. **Trace elements in soils and plants.** 2 ed. Boca Raton (USA): CR Press, 365 p., 1992.
- <sup>42</sup>OLIVEIRA, T.S. et al. **Consideraram os metais pesados como indicadores de materiais de origem em uma topolitoseqüência do triângulo mineiro, Estado de Minas gerais.** *Pesq. Agropec. Bras.* , v. 34, n.8: 1451-1465, ago. 19
- <sup>43</sup>FERREIRA M.E. & CRUZ, M.C.P. **Cobre. Em: Micronutrientes na agricultura.** Ferreira, M.E. & Cruz, M.C.P. ed. POTAFOS/CNPq, Piracicaba, p. 734, 1991
- <sup>44</sup>TIFFIN, L.O. **Translocation of micronutrients in plants. Em: Micronutrientes in agriculture.** Mortvedt, J.J., Giodano, P.M. & Lindsay, el. *Soil, Sci. America. Inc,* Madison, 666p.
- <sup>45</sup>MALAVOLTA, Eurípedes. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos.** *ProduQuímica*, São Paulo, 1994, 153 p

- <sup>46</sup>ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**, Springer Verlag. Nova Yor, 533p.
- <sup>47</sup>LUND, L.J.; PAGE, A.L. & SPOSITO, G. **Determination and prediction of chemical forms of trace metals in sewage sludges and sludge-amended soils.** Cincinnati, USEPA, Ohio, 1980. (Final technical report, Grant, R7045160 10)
- <sup>48</sup>CHANG, A.C.; WARNEKE, J.E.; LUND, L.J. & PAGE, A.L. **Accumulation of heavy metals in sewage sludge treated soils.** J. Environ. Qual. , Madison, 13:87-92, 1984.
- <sup>49</sup>REDDY, M.R. & PERKINS, H.F. **Fixation of zinc by clay minerals.** Soil Sci. Soc. Am. Proc. , Madison, 38: 229-231, 1974.
- <sup>50</sup>KALBASI, M.G.; RACZ, J. & LOEWEN-RUDGERS, L.A. **Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum oxides.** Soil Sci, Baltimore, 125: 146-150, 1978.
- <sup>51</sup>BRÜEMMER, F.W.; FERTH, J. & HERMS, U. **Heavy metal species mobility and availability in soils.** Z. Pflanzenernähr, Weinheim, 149: 382-398, 1986.
- <sup>52</sup>LEVY, D.B. ; BARBARICK, K.A.; SIEMERE, E.G. & SOMMERS, L.E. **Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado,** J. Environ. Qual., 21:185-195, 1992.
- <sup>53</sup>LI, Z. & SHUMAN, L.M. **Mobility of Zn, Cu and Pb in soils as affected by poultry litter extract-II. Redistribution among soil fractions.** Environ, Pollut. , 95: 227-234, 1997
- <sup>54</sup>TESSIER, A. et al. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.** Anal. Chem., 51:844-851, 1979.
- <sup>55</sup>CRISTENSEN, T.H. **Cadmium soil sorption at low concentrations. VII Effect of stable solid waste leachate complexes.** Water Air Soil Pollut, v.44, pp. 43-56, 1989.
- <sup>56</sup>KING, L.D. **Retention of metals by several soils of the southeastern United States.** Journal of Environmental Quality, 17, 239-246, 1988
- <sup>57</sup>TILLER, K.G.; HODGSON, J.F. & PESCH, M. **Specific adsorption of cobalt on soil clays.** Soil Science Society of America, 15, 392-399, 1963
- <sup>58</sup>LION, L.W.; ALTMAN, R.S. & LECKIE. **Trace-Metal Adsorption Characteristics of Estuarine Particulate Matter: Evaluation of Contribution of Fe/Mn Oxide and Organic Surface Coatings.** Environ. Sci. Technol. 16:660-666, 1982

- <sup>59</sup>ZACHARA, J.M.; SMITH, S.C.; RESCH, C.T. & COWAN, C.E. **Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminium oxides.** Soil Science Society of America, 56, 1074-1084, 1992
- <sup>60</sup>TESSIER, A. ; CAMPBELL, P.G.X. & BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.** Anal. Chem. , Washington, 51(7):844-851, 1979.
- <sup>61</sup>CANÃDAS, R.C.; SANCHIDRIAN, J.R. & RIVERO, V.C. **Distribución de Pb, Cd Cu y Cr entre distintas fases sólidas en algunos tipos de suelos.** An. Edafol. Agrobiol. , Madrid, 45:613-630, 1986.
- <sup>62</sup>RAMOS, L.; HERNANDEZ, L.M. & GONZALEZ, M.J. **Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park.** J. Environ. Qual., 23:50-57, 1994
- <sup>63</sup>LAKE, D.L.; KIRK, P.W.W. & LESTER, J.N. **Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage and sludge-amended soils: a review.** J. of Environmental Quality, v.13, 175-183, 1984.
- <sup>64</sup>HE, Q.B. & SINGH, B.R. **Effect of organica matter on the distribution, extractability and uptale of cahmium in soils.** J. Soil Sci., 44: 641-650, 1993.
- <sup>65</sup>TEXEIRA, E.C.; PESTANA, M.H.D.; SANCHEZ, J. & FERNANDES, IL **Geochemical distribution of metallic elements in the mineral matter of brazilian coals.** Environ. Technol, 15:989-996, 1994.
- <sup>66</sup>XIANG, H.F.; TANG, H.A. & YING, Q.H. **Transformation and distribution of forms of zinc in adcid, neutral and calcareous soils of China.** Geoderma, 66: 121-135, 1995.
- <sup>67</sup>CHLOPECKA, A.; BACON, J.R.; WILSON, M.J. & KAY, J. **Forms of Cadmium, Lead, and Zinc in contaminated Soils from Southwest Poland.** J. Environ. Qual, 25:69-79, 1996.
- <sup>68</sup>COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ: **Manual de Operação e manutenção de ETE-RALF com tanques paralelepípedicos. XIX -10**
- <sup>69</sup>COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ: **Manual de Treinamento - Operação de Estação de Tratamento de esgoto – RALF – reator anaeróbio de lodo fluidizado.**
- <sup>70</sup>ERICSON, ARVID AUGUSTO. **Tratamento do esgoto sanitário em reator anaeróbio de lodo fluidizado (RALF).** SANEPAR, 1986.

<sup>71</sup>COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ. **Manual técnico para utilização agrícola do lodo de esgoto no Paraná / Companhia de Saneamento do Paraná.**

Curitiba: SANEPAR, 1997, 96 p

<sup>72</sup>FERNANDES, Fernando & PEIRRO, Antonio Carlos & YAMAMOTO, Rodolf, YASSUHIRO. **Produção de fertilizante orgânico por compostagem do lodo gerado por estações de tratamento de esgotos.** Pesquisa agropecuária Brasília, v.28, n.5, p 567 –574, maio 1993

<sup>73</sup>SOCCOL, Vanette Thomas. **Aspecto sanitários do lodo de esgoto. Anais I seminário sobre Gerenciamento de Biossólidos do Mercosul. 1 a 4 dez/1998, Ctb/Pr. P 65-71 COSTA, AURELIANO NOGUEIRA & KROHLING, BRUNO. Efeito do processo de higienização do lodo de esgoto com a cal virgem no desenvolvimento do cafeeiro *Coffea canephora*.** Anais do I Seminário sobre gerenciamento de biossólidos de Mercosul 1-4 dez/1998. Ctba-Pr. P 285-289.

<sup>74</sup>JORDÃO, Eduardo Pacheco & PESSÔAS, Constantino Arruda. **Tratamento de esgotos domésticos.** Editora ABES(Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental).3 edição/1995, RJ. Pg 187-217. Cap 9 – Digestão do Lodo.

<sup>75</sup>BARÉA, Luis César. **Tratamento de esgoto doméstico utilizando reatores tipo UASB.** Revista técnica da Sanepar – SANERA- v.2, n.2, out-nov/1994.pg 18-20.

<sup>76</sup>GOMES, Celso Savelli. **Experiência da SANEPAR com RALF=RAFA=UASB cilíndricos, tronco cônico e paralelepípedicos e sugestões de uso do modelo mais adequado a cada caso.** Revista técnica da SANEPAR – SANERA, v.7 n.7 Jan-julho/1997. Pg 85-93.

<sup>77</sup>COSTA, Aureliano Nogueira & KROHLING, Bruno. **Efeito do processo de higienização do lodo de esgoto com a cal virgem no desenvolvimento do cafeeiro *Coffea canephora*.** Anais do I Seminário sobre gerenciamento de biossólidos de Mercosul 1-4 dez/1998. Ctba-Pr. P 285-289.

<sup>78</sup>DAMASCENO, S. & CAMPOS, J. R. **Caracterização de lodo de estação de tratamento do esgotos sanitários para uso agrícola**199

- <sup>79</sup> BIDONE, F.R.A. **Alternativas de disposição final de biossólidos: aterros, Landfarming e incineração.** Anais do I Seminário sobre gerenciamento de biossólidos de Mercosul 1-4 dez/1998. Ctba-Pr.p. 131-136.
- <sup>80</sup> KARABOLAD, J.C.; FERRETI, M.R.J. et al. **Aterro exclusivo para lodo/biossólido d ETE's alternativa para a disposição final.** Anais do I Seminário sobre gerenciamento de biossólidos de Mercosul 1-4 dez/1998. Ctba-Pr.p.137-146
- <sup>81</sup> ANDREOLI, Cleverson Vitorio & FERNANDES, Fernando. **Principais fatores limitantes (metais pesados e patógenos) para o uso agrícola do lodo de esgoto no Paraná.** Revista Tec. Da SANEPAR – SANERA., v.7. n.7. jan- jun/1997. P 68-72.
- <sup>82</sup> McBRIDE, M.B. **Enverionmental Issues.** Journal Qual., v.24, p. 5-18, 1995.
- <sup>83</sup> FAVARETTO, N.; DESCHAMPS, C.; DAROS, E.; PISSAIA, A. **Efeito do lodo de esgoto na fertilidade do solo e no crescimento e produtividade do milho.** Braz. Arch. Biol. Tecnol., v.40, n. 4, p. 837-848, 1997.
- <sup>84</sup> DE DEUS, A.B.S. **Avaliação sanitária e ambiental de lodos de ETEs.** Porto Alegre (RS), Dissertação de Mestrado, Engenharia de Recursos Hidricos e Saneamento Ambiental, UFRGS, 105 p. 1992.
- <sup>85</sup> SOMMERS, L.E. & GIORDANO, P. M. **Use of nitrogen from agricultural, industrial and municipal wastes.** In: Hauck, R. D. (ed). Nitrogen in crop production, Maidson: American Society of Agronomy, p. 208-218, 1984.
- <sup>86</sup> PIERZYNSKI, G.M. **Plant nutriente aspects of sewage sludge: land utilization and the environment.** Madison: American Society of Agronomy, p. 21-25, 1994.
- <sup>87</sup> BERTTIOL, W. **Utilização de lodo de esgoto como fertilizante,** In: CERRI, C.C.; ATHIE, D. & SODRZEIESKI, D. anais do colóquio regional sobre matéria orgânica do solo. Piracicaba, CENA/USP, 1982, p.227-232.
- <sup>88</sup> LINDEN. D.R.; CALPP, C. E. & DOWDDY , R.H..**Hidrologic management nutrientes.**In: Utilization of muicipal waste water and sludge on land. Riverside: University of California, p. 79-103, 1983.



- <sup>89</sup>WEBBER, M.D. & SHAMESS, A. **Heavy metal concentrations in Hlato region soils: as assessmente for future municipal sludge utilization.** Canadian Journal of soil Science, v.67, p.893-903, 1984.
- <sup>90</sup>SABEY, B.R. **The of sewage sludge as a fertilizer.** In: Michael, W. M. Handbook of organic waste conservations. New York. Bewich Van Nostrand Reinhold, p.72-107, 1980.
- <sup>91</sup>CRIPPS, R.W.; MATOCHA. J.E. **Effectas of sewage application to ameliorate iron deficieny of grain sorghum.** Comm. Soil Sci. Plant Anal., v.22, p. 1931-1940, 1991.
- <sup>92</sup>SOMMERS, I.e. **Chemical composition of sewage sludges and analysis of their potencial use as fertilizers.** J. Enviroment Qual. V.6, n.2, p.225-232, 1977.
- <sup>92</sup>ANDREOLI, C.; BARRETO, C.L.G. & BONNET, B.R.P. **Tratamento e disposição final do lodo esgoto no Paraná.** Revista Técnica da SANEPAR, Curitiba, v.1, n.1, p.10-15, 1998.
- <sup>93</sup>SANTOS, Hilton Felício. **Normas e critérios para o uso agrícola dos biossólidos de estações de tratamento de esgotos sanitários - ETE's.** Anais do I seminário sobre o gerenciamento de biossólidos do Mercosul. 1 -4 dez/ 199
- <sup>94</sup>SUMAIA, Andraus et al. **Eficiência da calagem na remoção de bactérias entéricas, no lodo aeróbio da ETE-Belém, em Ctba - Pr.** Ver. Tec. SANEPAR - SANERA. V.10 n.10 Jul-Dez/1998.
- <sup>95</sup>ANDREOLI, V.A. & PEGORINI, E.S. **Gestão de Biossólidos: Situação e Perspectivas.** Anais do I Seminário sobre Gerenciamento de Biossólidos do Mercosul, Curitiba, Paraná, dez, p.11-18, 1998
- <sup>96</sup>LUE-HING; ZENZ, D.R.; KUCHENRITHER, R. **Municipal Sewage Sludge Management-processing: Utilization and Diposal.** Technomic Publising CO. Inc., Lancaster, PA 17604, v.4, 1992

- <sup>97</sup>SANTOS, Hilton Felício de et al. **Crítérios para o uso agrícola dos biossólidos de ETE's da SABESP.** \* Encontro Técnico da Associação de Engenheiro da SABESP( AESABESP) –5 – 9/ setembro/97.
- <sup>98</sup>KORENTAJER, L. A. **a review of the agricultural use of sewage sludge: beneficts and potencial hazards.** Water S.A., v.17, n.3, jul, p. 189-196, 1991.
- <sup>99</sup>RAPPAPORT, B. D.; MARTENS, D.C.; RENGAV JR, R.B. & SIMPSON, T.W. **Metal availability in sludge-amend soils with elevated metal levels.** J. Environ.Qual. Madison, v.17, p. 42-47, 1988.
- <sup>100</sup>LOURENÇO, Riavail Salvador; ANJOS, Ana Rosa Martins dos; LIBARDI, Paulo Leonel & MEDRADO, Moacir José Sales. **Efeito do lodo de esgoto na produtividade de milho e feijão, no sistema de produção da bracatinga.** Revista Técnica da SANEPAR, v.5, n.5, janeiro-junho/1996, pg 90-92.
- <sup>101</sup>DESCAHMPS, Cícero & FAVARETTO, Nerilde. **Efeito do lodo de esgoto complementado com fertilizante mineral na produtividade e desenvolvimento da cultura do feijoeiro e do girassol.** SANARE, Curitiba, v.8, n.8 , pg 33 – 38, 1998.
- <sup>102</sup>BISCAIA, Rui Carlos M. & MIRANDA, Gil Maia. **Uso de lodo de esgoto calado na produção de milho.** Revista Técnica da SANEPAR, v.5, n.5, janeiro-junho/1996, pg 86-89.
- <sup>103</sup>BERTON, R. S., CAMARGO, O. A. & VALADARE, J.M.A.S. **Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas.** R. Bras. Ci. Solo, Campinas, 13:187 –192, 1989.
- <sup>104</sup>SERGIENKO, L.I.; MOSIENKO, N.A.; TYAN, V.P. **Heavy metal content of ecosystems when sewage sludge is used as fertilizer.** Society Agricultural Sciences, Russia, v.8, p. 55-57, 1991.
- <sup>105</sup>HUE, N. V.; SILVA, J. <sup>a</sup> & ARIFIN, R. **Sewage sludge-soil interactions as measured by plant and soil chemical composition.** J. Environ, Qual.; v, 17, n.3, p. 308-390, 1988.
- <sup>106</sup>MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R.<sup>a</sup> & LEITE, S. A. S. **Efeito de doses crescentes de lodo de esgot sobre frações da matéria orgânica e capacidade de troca iônica de um latossolo cultivado com cana-de-açúcar.** R. bras. Ci. Solo, Campinas, 18:449-455, 1994
- <sup>107</sup>DA ROS, C.O. , AITA, C., CERETA, C. A. & FRIES, M.R. **Lodo de esgoto: efeito imediato no milho e residual na associação aveia-ervilhaca.** R. Bras. Ci. Solo,

Campinas, 17:257-261, 1993.

- <sup>108</sup>SERGIENKO, L.I.; MOSIENKO, N.A.; TYAN, V.P. **Heavy metal content of ecosystems when sewage sludge is used as fertilizer.** *Soviet Agricultural Sciences, Russia*, v.8, p. 55-57, 1991.
- <sup>108</sup>FOLLE, F. ; SHUFORD, F. W. ; TAYLOR, R. W.; MEHADI, A.A. 7 TADESSE, W. **Effect of sludge treatment, heavy metals, phosphate rate, and pH on soil phosphorus.** *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, v.26, p1369-1381, 1995.
- <sup>109</sup>HERNÁNDES, T.; GRACÍA, C.; ARIFIN, R. **Sewage sludge-soil interactions as measured by plant and soil chemical composition.** *J. Environment. Qual.*; v:17, n.3, p 380-390,1992
- <sup>110</sup>WISNEWSKI,C.; MOTTA METO, J.A.; PERREIRA, M.; RADONSKI, M.I.; SESSEGOLO, G.C. **Uso do lodo de esgoto da ETE-BELÉM na recuperação de áreas degradadas por mineração de calcário.** *SANARE, Curitiba*, v.5, p 76-85, 1996.
- <sup>111</sup>SILVA, F.C. ; BOARETTO, A.E.; BERTON, R.S. **Características agrotecnológicas, teores de nutrientes e de metais pesados em cana-de-açúcar (soqueira), cultivada em solo adubado com lodo de esgoto.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DE SOLO, v.25, p. 2279-2291. Viçosa,1995.
- <sup>112</sup>ZAPPI, Krystous Mikaelis. **Influência do lodo de esgoto alcalinizado no pH do solo.** Sub-projeto final de reciclagem Agrícola do Lodo de Esgoto vinculado à SANEPAR. Ctb/ julho / 1999
- <sup>113</sup>MIYAZAWA, Mário; KAMAGAWA, Marcos Y.; MATTOS, Maurício do S. ; MORAES, Sandra R. de & PARRA, Mairo S. **Lixiviação de metais pesados do lodo de esgoto no solo.** *Revista Técnica da SANEPAR*, v.5, n.5 janeiro-junho/1996, pg 63-67.
- <sup>114</sup>PIGOZZO, Ana Tereza Jordão; GOBBI, Marlene A., LENZI, Erwin & LUCHESE, Eduardo B. **Efeito da aplicação de lodo de esgoto e resíduo petroquímico no cultivo do milho como fonte de nutriente no Lve.** *Anais I seminário sobre Gerenciamento de Biossólidos do Mercosul.* 1 a 4 dez/1998, Ctb/Pr. P 65-71.

- <sup>115</sup> VIEIRA, LÚCIO SALGADO. **Manual de Morfologia e Classificação de Solos**. Ed. Ceres. São Paulo, 1983, 309 p.
- <sup>116</sup> BRADY, N. C. **Natureza e Propriedades dos solos**. Ed. Ceres, 7 ed. Rio de Janeiro, 1989, 898 p.
- <sup>117</sup> OLEYNIK, J. **Análise dos solos: tabelas para transformações de resultados analíticos e interpretação de resultados**. Instituto Agrônômico do Paraná, IAPAR, Curitiba, 25 p., 1987.
- <sup>118</sup> MAACK, REINHARD. **Geografia física do Estado do Paraná**. 2<sup>a</sup> ed., Coedição:Secretaria da Cultura e do Esporte do Governo do Estado do Paraná, Curitiba, p. 384-426, 1981.
- <sup>119</sup> LIMA, V.C. **Caracterização e Classificação de solos derivados de rochas eruptivas básicas do terceiro planalto Paranaense**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, p.17-119, 1979.
- <sup>120</sup> SANTOS, 1983
- <sup>121</sup> BULISANI, EDUARDO ANTÔNIO. **Feijão: Fatores de Produção e Qualidade**. Campinas, Fundação Cargil, 326 p., 1987.
- <sup>123</sup> Sociedade Brasileira de Ciência do Solo- Núcleo Regional sul – **Recomendação de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 3<sup>a</sup> ed., Santa Maria, 224 p., 1997.

- <sup>124</sup>SANTOS, H.F. dos **Normas e Critérios para o uso Agrícola dos Biossólidos de Estações de Tratamento de Esgostos Sanitários (ETE'S)** Anais I seminário sobre Gerenciamento de Biossólidos do Mercosul. 1 a 4 dez/1998, Ctb/Pr. p. 123-129.
- <sup>125</sup>SOUZA, MARCOS LUIZ DE PAULA, ANDREOLI, CLEVERSON VITÓRIO, AMARAL, MAURÍCIO BURMESTER DO & DOMASZAK, SUSAN CARLA **Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná.** Revista Técnica da SANEPAR, Curitiba, v.5, n.5, jan-jun, 1996.
- <sup>126</sup>LUCHESE, L.A.C. **The effects of two processed sewage sludges on the characteristics of three soils from Paraná, Brazil, and the behaviour of sludge zinc.** Dissertação de Doutorado. University the Ohio State, p. 1-64, 1997
- <sup>127</sup> WASAY, S.A.; BARRINGTON, S. & TOKUNAGA, S. **Retention form of heavy metals in three polluted soils.** J. of Soil Contamination, v.7, n. 1, p. 103-119, 1998.
- <sup>128</sup>BADORA, ALEKSANDRA; FURRER, GERHARD; GRÜNWALD, ANNA & SCHULIN, RAINER. **Immobilization of zinc and cadmium in polluted soils by polynuclear Al<sub>13</sub> and Al-montmorillonite.** J. of Soil Contamination, v.7, n. 5, pp. 573-588, 1998.
- <sup>129</sup> PHILLIPS, I.R. **Use of soil amendments to reduce nitrogen, phosphorus and heavy metal availability.** J. of Soil Contamination, v.7, n.7, p. 191-212, 1998
- <sup>130</sup> VALADARES, J.M.A.S. & CATANI, R.A. **Zinco em solos do estado de São Paulo. I. Zinco total.** Anais 14 Congresso Bras. Ci. do Solo, Santa Maria, p. 291-293, 1978.

- <sup>13</sup>VAN RAIJ, BERNARDO; QUAGGIO JOSÉ ANTÔNIO, CANTARELLA, HEITOR; FERREIRA, MANOEL EVARISTO; LOPES, ALFREDO SCHEID & BATAGLIA, ONDINO CLEANTE. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Fundação Cargil, Campinas, Sp, julho, 171 p. 1987.
- <sup>121</sup>McBRIDE, M.B. & BLASIAK, J..J. **Zinc and copper solubility as a function of ph in na acid soil**. Soil Sci. Soc. Am. J., v.43, p. 866-870, 1979.
- <sup>122</sup>LINDSAY, W.L. **Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils**. In: Micronutrients in agriculture. Mortvedt, J.J., Giordano, P.M. & Lindsay, W.L., ed. Soil Sci. Soc. America, Inc. Madison, 66p., 1972.
- <sup>123</sup>McLAREN, R.G.; WILLIAMS, F.G. & SWIFT, R.S. **Some observaitons on the desorption and distribution behaviour of copper with soil components**. J. of Soil Sci. , Oxford, v.34, pp. 325-331, 1983
- <sup>124</sup>GOMES, P.C.; FONTES,M.P.F.; COSTA,L.M. & MENDONÇA, E.S. **Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo**. R. bras. Ci. Solo, v.21, p. 543-551, 1997.
- 125
- <sup>126</sup>QIO, L. & HO, G. **The effects of clay amendment and composting on metal speciation in digested sludge**. Wat. Sci. Tech., v.34, n. 7-8, pp. 413-420, 1996
- <sup>127</sup>ROVERS, H.; CAMARGO, O.A. & VALADARES, J.M.A.S. **Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo**. R. bras. Ci. Solo ,