

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

LARISSA MACEDO DOS SANTOS

**FRACIONAMENTO DE Ba, Cr, Cu, Ni E Zn EM SOLOS
TRATADOS COM LODO DE ESGOTO EM EXPERIMENTOS
DE LONGA DURAÇÃO**

São Carlos - SP
2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**FRACIONAMENTO DE Ba, Cr, Cu, Ni E Zn EM SOLOS
TRATADOS COM LODO DE ESGOTO EM EXPERIMENTOS
DE LONGA DURAÇÃO**

LARISSA MACEDO DOS SANTOS*

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

ORIENTADORA: Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

CO-ORIENTADOR: Dr. Ladislau Martin-Neto

*Bolsista CAPES

São Carlos - SP
2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237fs

Santos, Larissa Macedo dos.

Fracionamento de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn em solos tratados com lodo de esgoto em experimentos de longa duração / Larissa Macedo dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 120 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Química. 2. Preparação de amostra (Química analítica). 3. Metais pesados. 4. Substâncias húmicas. 5. ICP-OES. I. Título.

CDD: 540 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata Larissa Macedo dos Santos, realizada em 14 de maio de 2010:



Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira



Prof. Dr. Wanderley José de Melo



Dr. Mario Miyazawa



Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva



Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini

À Deus
pela sabedoria, visão e força.

OFEREÇO

Aos meus queridos pais
José Alfredo e Nilcéa
pelo exemplo de vida e de caráter
traduzidos em um consistente alicerce familiar.
À minha irmã
Poliana.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira e ao Dr. Ladislau Martin Neto pela orientação, confiança e amizade demonstrada durante o desenvolvimento deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos .

Ao Prof. Dr. Wanderley José de Melo, da FCAV-Unesp-Jaboticabal, por ter concedido as amostras de solo e pelo seu atencioso acompanhamento durante todo o trabalho.

À Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, Dr. Gilberto Batista de Souza, Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega, Dr. Marcelo Luiz Simões, Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva pela valiosa colaboração na realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos da Família Gaia, Adriana (Dri), Simone (Malufetti), Rodolfo, Eveline, Wladiana, Fernanda, Carla, Natália, Lais, Nayara, Patricia, Caio, Adriana, Silvia, Allen, Silmara, Renata, Catharinie, Edivaldo, Amália, Marcelo, Kelber, Paula, Rodrigo, Luana, Mario, Miriam, Dani, Beatriz, Andrea, Silvéria e Guto meus agradecimentos pela agradável convivência e amizade.

Aos colegas e amigos da Embrapa Instrumentação Agropecuária, Aline, Marcilene, Kelly, Ursula (Ursulita), Livia, Lilian, Lucimar, Bruno, Matheus, Edilene, Fernanda (Ferzoca), Fabíola, Sérgio, Humberto (Humberti), Willian (Xuxu), Kleber, Robson, Eduarda, Nelson, Joana (Jo) e Elisângela meus agradecimentos pela agradável convivência e amizade.

Aos amigos e colegas das mais diferentes origens e épocas Marcos (Marquito), Alessandra (Ale), Thais (Tatá), Francieli (Fran), Priscila (Pri), Rafael (Ceará), Luciana, Olívia (Baiana), Tatiana (Tati), Lilian (Lila), Elisandra (Elis), Fernando Garbuio, Gislaine, Graziela, Susana, Julius, Luciano, Gabriel, Thais, Marcos, Ismael, Renato, Geiser (GG), Jussara, Flávia, Simone, Natália (Natt), Osmar, Theodoro (Theo) meus sinceros agradecimentos.

Aos meus amigos de Ponta Grossa e meus familiares pelo incentivo e amizade.

À Dona Marlene e Dona Horizontina minhas mães Sãocarlenses.

Aos secretários, bibliotecárias, telefonistas, estagiários, técnicos, pesquisadores, etc., à todos os colegas da Embrapa Pecuária Sudeste e Embrapa Instrumentação Agropecuária, sempre atenciosos e prestativos.

Às secretárias da pós-graduação: Ariane, Cristina e Luciane pela total atenção.

À Embrapa Pecuária Sudeste e Embrapa Instrumentação Agropecuária pela infra-estrutura e pelo excelente ambiente de trabalho.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Visto à importância agronômica da disposição agrícola do lodo de esgoto e à crescente preocupação do ponto de vista ambiental desta prática, neste trabalho foram avaliados procedimentos de decomposição de amostras de solo submetidas à adição de lodo de esgoto visando à determinação dos teores totais de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn; determinados e comparados os teores totais dos elementos citados anteriormente para os solos Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distrófico, coletados ao longo dos 11 anos, a fim de se avaliar o acúmulo e a dinâmica dos elementos nos solos; por meio de extração sequencial, foi estudada a disponibilidade do Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para os dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto. Além disso, foi proposta uma metodologia para a determinação da disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos em solos submetidos à adição de lodo de esgoto a partir da avaliação das frações húmicas, ácido fúlvico 1, ácido fúlvico 2, ácido húmico e humina + minerais, obtidas durante o fracionamento químico da matéria orgânica do solo. O emprego de água régia invertida, H_2O_2 , pré-digestões e agitação após a adição de HF forneceu teores de recuperação acima de 90% para Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e a completa dissolução dos compostos silicatados presentes nos solos. A adição do lodo ao solo durante 11 anos consecutivos resultou em aumento significativo dos teores totais de Cr, Cu, Ni e Zn para o Latossolo Vermelho eutroférico e de Ba, Cu e Zn para o Latossolo Vermelho distrófico. Estudos de disponibilidade mostraram concentrações significativas de Cr, Cu, Ni e Zn ligados às frações óxidos de Mn e Fe e à fração residual, indicando baixa disponibilidade destes elementos nos solos Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distrófico. Os resultados obtidos a partir do fracionamento químico da matéria orgânica do solo confirmam a alta concentração de elementos potencialmente tóxicos presentes nos óxidos no Latossolo Vermelho eutroférico e no ácido húmico no Latossolo Vermelho distrófico. Apesar do lodo de esgoto adicionado ao solo elevar os teores de elementos potencialmente tóxicos, esses encontram-se nas frações mais estáveis do solo, ou seja, menos disponíveis ou menos móveis.

Palavras-chave: Preparo da amostra. Elementos potencialmente tóxicos. Substâncias húmicas. Extração sequencial. ICP OES.

ABSTRACT

As the agronomic importance of the provision of agricultural sewage sludge, and its growing concerning environmental point of view, in this work decomposition procedures of soil samples subjected to the addition of sewage sludge were evaluated for total content determination of Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn; the contents of the aforementioned elements present in two tropical soils, Typic Eutrorthox and Typic Haplorthox, collected through 11 years of experiment were determined and compared, in order to evaluate the accumulation and dynamic of these analytes; the availability of Ba, Cr, Cu, Ni and Zn in the soils subjected to the addition of sewage sludge after 11 consecutive years were evaluated by means of sequential extraction, and a methodology for determining the availability of elements potentially toxic in soils subjected to the addition of sewage sludge from the assessment of humic fractions, fulvic acid 1, fulvic acid 2, humic acid and humin + mineral obtained during the chemical fractionation of soil organic matter was proposed. The use of reversed aqua regia, H₂O₂, pre-digestion and agitation after the addition of HF presented above of 90% of recovery for Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn and the complete dissolution of silicate compounds for the tropical evaluated soils. The addition of sludge resulted in significant increase of total contents of Cr, Cu, Ni and Zn to Typic Eutrorthox and Ba, Cu and Zn to Typic Haplorthox. Availability studies presented significant amount of Cr, Cu, Ni and Zn bounded to the Mn and Fe oxides and residual fractions, indicating the low availability of these elements in the evaluated soils. The chemical fractionation of soil organic matter obtained results confirm the high concentration of potentially toxic elements in the oxides in the Typic Eutrorthox soil and in the humic acid in the Typic Haplorthox soil. Although the sewage sludge added to soil increase the levels of potentially toxic elements, these are present in the most stable fractions of soil. In other words, less available or less mobile.

Key-words: Sample preparation. Elements potentially toxic. Humic substances. Sequential extraction. ICP OES.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------|--|
| AF | Ácido Fúlvico |
| AH | Ácido Húmico |
| BCR | Community Bureau of References |
| CETESB | Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| CTC | Capacidade de Troca Catiônica |
| GFAAS | Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite |
| ICP OES | Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado |
| IHSS | Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas |
| I _{MD} | Índice de Mobilidade e Disponibilidade |
| ISE | International Soil-Analytical Exchange |
| LOD | Limite de Detecção |
| LOQ | Limite de Quantificação |
| LVd | Latosolo Vermelho distrófico |
| LVef | Latosolo Vermelho eutroférico |
| M% | Saturação por Alumínio |
| NIST | National Institute of Standard and Technology |
| PCA | Análise de Componentes Principais |
| PFA | Perfluoroalcoxi |
| PTFE | Teflon |
| SABESP | Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo |
| SANEPAR | Companhia de Saneamento do Paraná |
| TFM | PTFE quimicamente modificado |
| USEPA | United States Environmental Protection Agency |
| UV | Ultravioleta |
| V% | Saturação por Bases |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1.1 - Representação de uma parte do espectro eletromagnético, destacando a radiação micro-ondas de $2,45 \cdot 10^4$ MHz (comprimento de onda: 12,2 cm; energia: 10^{-5} eV) (ANDERSON, 1991)..... | 7 |
| FIGURA 1.2 - Representação esquemática dos dipolos de molécula da água (A) com e (B) sem a influência do campo elétrico (SANSEVERINO, 2002)..... | 9 |
| FIGURA 1.3 - Esquema de um forno de micro-ondas, mostrando frascos de decomposição em um rotor, sob ação de radiação micro-ondas espalhada por um refletor rotatório..... | 10 |
| FIGURA 1.4 - Solos utilizados no presente estudo: Perfil dos solos (a) LVef e (b) LVd..... | 20 |
| FIGURA 1.5 - Lodo de esgoto coletado na Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP localizada em Barueri-SP..... | 21 |
| FIGURA 1.6 - Aplicação do lodo de esgoto ao solo..... | 24 |
| FIGURA 1.7 - Coleta das amostras de solo..... | 24 |
| FIGURA 1.8 - Curvas de temperaturas de (■) pirólise e (●) atomização para o Cd utilizando 5 μ L do modificador fosfato de amônio monobásico..... | 32 |
| FIGURA 1.9 - Curvas de temperaturas de (■) pirólise e (●) atomização para o Pb utilizando 5 μ L do modificador fosfato de amônio monobásico..... | 32 |
| FIGURA 1.10 – Curva analítica para Cd em meio do branco da amostra ($y = 0,017 x + 0,0182$; $R = 0,988$)..... | 34 |
| FIGURA 1.11 – Curva analítica para Pb em meio do branco da amostra ($y = 0,0243 x + 0,0367$; $R = 0,997$)..... | 34 |
| FIGURA 1.12 - Silicatos insolúveis após decomposição segundo o procedimento 1 (Vieira et al., 2005). Amostras (A) LVef e (B) LVd..... | 36 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 1.13 - Gráfico de <i>scores</i> PC1 <i>versus</i> PC2 para as 32 amostras de solos..... | 42 |
| FIGURA 1.14 - Gráfico de <i>loadings</i> PC1 <i>versus</i> PC2..... | 43 |
| FIGURA 1.15 - Gráfico de <i>scores</i> PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de LVef..... | 45 |
| FIGURA 1.16 - Gráfico de <i>loadings</i> PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de LVef..... | 46 |
| FIGURA 1.17 - Gráfico de <i>scores</i> PC2 <i>versus</i> PC3 para as amostras de LVd..... | 47 |
| FIGURA 1.18 - Gráfico de <i>loadings</i> PC2 <i>versus</i> PC3 para as amostras de LVd..... | 48 |
| FIGURA 2.1 - Modelo de AH proposto por Schulten e Schnitzer (1993).... | 65 |
| FIGURA 2.2 - Modelos conceituais propostos pela teoria macromolecular: (a) moléculas das substâncias húmicas aleatoriamente enoveladas (Swift, 1989) e (b) AH proposto por Schulten e Schnitzer (1997), carbono=azul; oxigênio=vermelho; nitrogênio=preto e hidrogênio=branco. As letras A, B e C indicam os espaços “vazios” presentes na molécula das substâncias húmicas capazes de interagir com outros compostos..... | 67 |
| FIGURA 2.3 - Esquema de estrutura das substâncias húmicas proposto por Simpson et al. (2002b). As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as unidades pretas os polissacarídeos, as unidades azuis os polipeptídios, as unidades verdes as cadeias alifáticas e as unidades marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina..... | 68 |
| FIGURA 2.4 - Cátions adsorvidos à fase sólida do solo, na forma de complexos (trocáveis) em equilíbrio com cátions da solução do solo..... | 71 |
| FIGURA 2.5 - Esquema simplificado de extração e purificação das substâncias húmicas do solo, mostrando as etapas para determinação de metais nas diversas fases do processo..... | 79 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 2.6 - Gráfico de <i>scores</i> PC2 <i>versus</i> PC3 para as 28 amostras de solo..... | 87 |
| FIGURA 2.7 - Gráfico de <i>loadings</i> PC2 <i>versus</i> PC3..... | 88 |
| FIGURA 2.8 - Distribuição de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn nas frações do LVef após 11 anos sob o tratamento T4..... | 90 |
| FIGURA 2.9 - Distribuição de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn nas frações do LVd após 11 anos sob o tratamento T4..... | 91 |
| FIGURA 2.10 - Distribuição de Ba nas frações húmicas dos solos, LVef e LVd, após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4..... | 104 |
| FIGURA 2.11 - Distribuição de Cr nas frações húmicas dos solos, LVef e LVd, após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4..... | 104 |
| FIGURA 2.12 - Distribuição de Cu nas frações húmicas dos solos, LVef e LVd, após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4..... | 105 |
| FIGURA 2.13 - Distribuição de Ni nas frações húmicas dos solos, LVef e LVd, após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4..... | 105 |
| FIGURA 2.14 - Distribuição de Zn nas frações húmicas dos solos, LVef e LVd, após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4..... | 106 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1.1 - Características químicas do lodo de esgoto proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri entre os anos de 1997 e 2001.. | 22 |
| TABELA 1.2 - Características químicas dos lodos de esgoto provenientes das Estações de Tratamento de Esgoto de Franca e Barueri..... | 23 |
| TABELA 1.3 - Teores certificados de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para a amostra NIST 2709..... | 25 |
| TABELA 1.4 - Programa de aquecimento em forno de radiação micro-ondas com cavidade. Temperatura máxima de trabalho: 190°C..... | 27 |
| TABELA 1.5 - Descrição e condições operacionais do ICP OES..... | 28 |
| TABELA 1.6 - Comprimentos de onda para os elementos Ba, Cr, Cu, Ni e Zn..... | 29 |
| TABELA 1.7 - Descrição das amostras de solos analisadas..... | 30 |
| TABELA 1.8 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Cd..... | 33 |
| TABELA 1.9 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Pb..... | 33 |
| TABELA 1.10 - Recuperação de Ba, Cd Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para a amostra certificada NIST 2709 submetida ao procedimento 1 e 2..... | 38 |
| TABELA 1.11 - Resultados obtidos no teste t pareado ($p < 0,05$) para os procedimentos 1 e 2..... | 38 |
| TABELA 1.12 - Teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para o LVef..... | 40 |
| TABELA 1.13 - Teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para o LVd..... | 41 |
| TABELA 1.14 - TABELA 1.14 - Carga máxima acumulada de elementos pela aplicação do lodo (CETESB, 1999) e teores de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em $\mu\text{g g}^{-1}$ determinados para solos submetidos à adição de 20 t ha ⁻¹ lodo de esgoto durante 11 anos consecutivos..... | 50 |

| | |
|--|-----|
| TABELA 2.1 - Métodos de extração sequencial de elementos potencialmente tóxicos em solos e sedimentos..... | 59 |
| TABELA 2.2 - Descrição das amostras de solos analisadas..... | 81 |
| TABELA 2.3 - Características químicas das amostras de LVef, nos tratamentos T1, T2, T3 e T4 e após 8, 10 e 11 anos de aplicação de lodo de esgoto ao solo..... | 84 |
| TABELA 2.4 - Características químicas das amostras de LVd, nos tratamentos T1, T2, T3 e T4 e após 8, 10 e 11 anos de aplicação de lodo de esgoto ao solo..... | 85 |
| TABELA 2.5 - Teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas frações F1, F2, F3, F4, F5, F6 e F7 do solo LVef após 11 anos sob o tratamento T4..... | 89 |
| TABELA 2.6 - Teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas frações F1, F2, F3, F4, F5, F6 e F7 do solo LVd após 11 anos sob o tratamento T4..... | 89 |
| TABELAS 2.7 - Teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas frações húmicas do LVef após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4..... | 100 |
| TABELAS 2.8 - Teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas frações húmicas do LVef após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4..... | 100 |
| TABELAS 2.9 - I_{MD} (%) de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para os solos LVef e LVd após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4..... | 101 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| RESUMO | i |
| ABSTRACT | ii |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | iii |
| LISTA DE FIGURAS | iv |
| LISTA DE TABELAS | vii |
| | |
| INTRODUÇÃO GERAL..... | 1 |
| | |
| CAPÍTULO 1 - PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS DE Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn EM AMOSTRAS DE SOLO..... | 4 |
| 1.1. REVISÃO DA LITERATURA..... | 4 |
| 1.1.1. PREPARO DA AMOSTRA..... | 4 |
| 1.1.1.1. PROCEDIMENTOS EMPREGADOS PARA DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLO..... | 4 |
| 1.1.1.1.1. RADIAÇÃO MICRO-ONDAS..... | 7 |
| 1.1.2. ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS..... | 12 |
| 1.1.3. USO AGRÍCOLA DO LODO DE ESGOTO..... | 16 |
| 1.1.4. LEGISLAÇÃO..... | 17 |
| 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 19 |
| 1.3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 19 |
| 1.3.1. SOLOS..... | 19 |
| 1.3.1.1. ÁREA EXPERIMENTAL..... | 19 |
| 1.3.1.2. CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS..... | 20 |
| 1.3.2. LODO DE ESGOTO..... | 21 |
| 1.3.3. TRATAMENTOS..... | 23 |
| 1.3.4. AMOSTRAGEM..... | 24 |
| 1.3.5. SECAGEM, LIMPEZA E MOAGEM..... | 25 |
| 1.3.6. AMOSTRA CERTIFICADA..... | 25 |
| 1.3.7. REAGENTES..... | 25 |
| 1.3.8. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO..... | 26 |
| 1.3.8.1. PROCEDIMENTO 1..... | 26 |
| 1.3.8.2. PROCEDIMENTO 2..... | 26 |
| 1.3.9. INSTRUMENTAÇÃO..... | 27 |
| 1.3.10. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS..... | 29 |

| | |
|--|----|
| 1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 31 |
| 1.4.1. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA AS DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb POR GFAAS..... | 31 |
| 1.4.2. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCEDIMENTOS AVALIADOS..... | 35 |
| 1.4.3. TEORES TOTAIS DE Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb E Zn NOS SOLOS..... | 39 |
| 1.4.4. IMPORTÂNCIA AGRONÔMICA DO USO AGRÍCOLA DO LODO DE ESGOTO..... | 48 |
| 1.5. CONCLUSÕES..... | 50 |
| | |
| CAPÍTULO 2 - DISPONIBILIDADE DE Ba, Cr, Cu, Ni e Zn EM AMOSTRAS DE SOLO SUBMETIDAS À ADIÇÃO DE LODO DE ESGOTO..... | 52 |
| 2.1. REVISÃO DA LITERATURA..... | 52 |
| 2.1.1. FRACIONAMENTO E EXTRAÇÃO SEQUENCIAL..... | 52 |
| 2.1.2. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL..... | 53 |
| 2.1.3. EXTRATORES..... | 55 |
| 2.1.3.1. SAIS NEUTROS..... | 55 |
| 2.1.3.2. ACETATO DE SÓDIO..... | 55 |
| 2.1.3.3. HIPOCLORITO DE SÓDIO..... | 55 |
| 2.1.3.4. CLORIDRATO DE HIDROXILAMINA..... | 56 |
| 2.1.3.5. ÁCIDO OXÁLICO E OXALATO ÁCIDO DE AMÔNIO..... | 56 |
| 2.1.3.6. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO..... | 57 |
| 2.1.3.7. ÁCIDOS FORTES (CONCENTRADOS)..... | 57 |
| 2.1.4. DESVANTAGENS DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL..... | 58 |
| 2.1.5. FATORES QUE INFLUENCIAM A MOBILIDADE E A DISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS..... | 62 |
| 2.1.5.1. ÓXIDOS..... | 63 |
| 2.1.5.2. MATÉRIA ORGÂNICA..... | 63 |
| 2.1.5.3. MINERAIS DE ARGILA..... | 69 |
| 2.1.5.4. pH..... | 70 |
| 2.1.5.5. CTC..... | 71 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 72 |
| 2.3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 72 |
| 2.3.1. SOLOS..... | 72 |
| 2.3.2. REAGENTES..... | 72 |
| 2.3.3. ANÁLISES QUÍMICAS DOS SOLOS..... | 73 |
| 2.3.3.1. pH EM CaCl ₂ | 73 |
| 2.3.3.2. MATÉRIA ORGÂNICA..... | 73 |

| | |
|--|-----|
| 2.3.3.3. DETERMINAÇÃO DE P, K, Ca E Mg..... | 74 |
| 2.3.3.4. ACIDEZ TOTAL DO SOLO (H+Al)..... | 74 |
| 2.3.3.5. CTC..... | 75 |
| 2.3.3.6. SATURAÇÃO POR BASES (V%)..... | 75 |
| 2.3.3.7. SATURAÇÃO POR ALUMÍNIO (m%)..... | 75 |
| 2.3.4. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL..... | 75 |
| 2.3.5. FRACIONAMENTO QUÍMICO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO..... | 78 |
| 2.3.6. INSTRUMENTAÇÃO..... | 79 |
| 2.3.7. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS..... | 80 |
| 2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 81 |
| 2.4.1. ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO..... | 81 |
| 2.4.2. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL..... | 88 |
| 2.4.3. FRACIONAMENTO QUÍMICO DA MATÉRIA ORGÂNICA..... | 96 |
| 2.5. CONCLUSÕES..... | 106 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 108 |

INTRODUÇÃO GERAL

O preparo da amostra é uma etapa crítica dentro de um protocolo analítico e envolve desde a simples diluição até a digestão parcial ou total (AGAZZI e PIROLA, 2000). No final da década de 70, a utilização da radiação micro-ondas foi proposta como uma estratégia analítica para a digestão de amostras (OLIVEIRA, 2003). Associada à utilização de ácidos oxidantes concentrados, tem sido utilizada eficientemente na decomposição de solos.

Atualmente, são encontrados na literatura diferentes métodos para a decomposição de amostras de solo (BETTINELLI et al., 2000; SANDRONI et al., 2003; SANDRONI e SMITH, 2002; VIEIRA et al., 2005). A United States Environmental Protection Agency (USEPA) recomenda três métodos: o 3050, 3051 e 3052 (USEPA, 1995). Em geral, os procedimentos de decomposição total para amostras de solo diferem entre si principalmente quanto à mistura de ácidos e ao sistema de aquecimento empregados. Assim, a escolha adequada do método é de fundamental importância para a obtenção de resultados exatos e precisos.

A concentração total de elementos potencialmente tóxicos no solo, apesar de bastante limitada do ponto de vista prático, fornece informações importantes quanto à avaliação do nível de contaminação (BETTINELLI et al., 2000), à poluição acumulada e até mesmo quanto a potencial deficiência, quando a poluição não é o problema (URE, 1996). Contudo, nada pode inferir sobre a disponibilidade e a mobilidade desses elementos (LOPES-MOSQUERA et al., 2000), sendo esses valores obtidos por meio de extração sequencial ou fracionamento químico do solo.

A extração sequencial ou o fracionamento químico do solo consiste na determinação da forma na qual um elemento está presente em uma dada matriz. Para tal, uma mesma amostra é submetida à extrações contínuas, em frações definidas, cujo poder de extração aumenta a cada fração, a partir do aumento do poder de extração do reagente (extrator) a ser utilizado (AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Dessa forma, obtêm-se informações a respeito das

frações químicas (quantidade do metal que é extraída por um reagente específico), sendo as fases (espécie química do metal que um reagente deve extrair) inferidas das primeiras. Tais métodos indicam, de acordo com o ambiente, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento (SPOSITO et al., 1982).

Com isso, a extração sequencial de elementos potencialmente tóxicos em solos é um método de fracionamento químico destes elementos. As informações obtidas permitem avaliar as formas geoquímicas em que os elementos podem estar presentes nos solos, fornecendo dados relevantes quanto à mobilidade e disponibilidade dos elementos (ARAÚJO e NASCIMENTO, 2005; MILLER et al., 1986; SILVEIRA, 2002).

Diferentes métodos de extração sequencial foram desenvolvidos nas três últimas décadas com o intuito de observar o comportamento e a forma específica dos elementos em diferentes matrizes, tais como: lodo de esgoto, solos e sedimentos. Muitos deles foram adaptados, principalmente a partir dos métodos de McLAREN e CRAWFORD (1973), SHUMAN (1979) e TESSIER et al. (1979). Contudo, atualmente os dois métodos de extração sequencial mais utilizados dentre todos os métodos encontrados na literatura são os propostos por TESSIER et al. (1979) e pelo Community Bureau of References (BCR) (URE et al., 1993).

Porém, apesar da extração sequencial mostrar-se uma importante ferramenta nos estudos de mobilidade e disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos em solos, algumas limitações são observadas, tais como a baixa seletividade dos extratores, a redistribuição e a readsorção dos elementos em fases posteriores.

Assim, baseado na capacidade que as substâncias húmicas possuem: a) de interagir com íons metálicos do solo (tanto os que exercem papel de nutrientes quanto os que são tóxicos), e b) para formar complexos organometálicos e quelatos de diferentes estabilidades e características estruturais (SPARKS, 1999), de acordo com a fração húmica e com o elemento

ao qual esta ligado (SCHNITZER, 1978), a determinação da mobilidade e da disponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos poderia ser realizada a partir da quantificação dos teores totais de cada elemento em cada fração húmica (AF1, AF2, AH e humina + minerais), obtidas ao longo da extração química da matéria orgânica, segundo a metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (SWIFT, 1996).

Segundo SCHNITZER (1978), a capacidade de complexar elementos potencialmente tóxicos exercida pelas substâncias húmicas (AF, AH e humina + minerais) ocorre em função da grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como os agrupamentos fenólicos e carboxílicos.

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a dinâmica dos analitos Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na camada de 0-20 cm em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto durante onze anos consecutivos, um LVef (Latosolo Vermelho eutroférico) e um LVd (Latosolo Vermelho distrófico).

Para melhor apresentação e compreensão do trabalho realizado, a presente tese está estruturada em dois capítulos, sendo cada capítulo constituído por introdução, objetivos específicos, materiais e métodos, resultados e discussão e conclusões. As referências utilizadas são apresentadas ao final da tese.

No Capítulo 1 está descrita a adaptação e otimização de procedimento de decomposição e determinação dos teores totais de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de dois tipos de solo.

No Capítulo 2 procurou-se avaliar a disponibilidade de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn, nos dois solos, a partir do emprego de duas metodologias distintas, sendo a primeira um procedimento de extração sequencial desenvolvido para solos sob clima tropical, e a segunda, uma nova proposta, baseada no fracionamento químico da matéria orgânica do solo segundo a metodologia sugerida pela IHSS.

1.1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1.1. PREPARO DA AMOSTRA

A sequência analítica é composta por diferentes etapas: (1) definição do problema; (2) amostragem; (3) preparo da amostra; (4) determinação do analito de interesse; (5) tratamento dos dados e (6) tomada de decisões. Dentre as etapas descritas, é importante ressaltar que o preparo da amostra é a etapa mais crítica, pois requer aproximadamente 60% do tempo de análise e é responsável por 30% dos erros cometidos na sequência analítica. Os erros cometidos nessa etapa podem ser devido à contaminação, à perda de elementos e à decomposição ou a dissolução incompleta da amostra (KRUG e NÓBREGA, 2008).

A decomposição ou a dissolução incompleta da amostra ocorre quando uma ou mais fases resiste aos agentes escolhidos para a decomposição. Nesse sentido, é imprescindível o conhecimento prévio dos métodos de decomposição a serem empregados e suas limitações (KRUG e SANTOS JUNIOR, 2008), bem como as características da amostra que se deseja dissolver. Dentre as amostras de difícil dissolução estão as amostras geológicas, tais como solos e sedimentos.

1.1.1.1. PROCEDIMENTOS EMPREGADOS PARA DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLO

Diferentes procedimentos têm sido propostos para a decomposição de amostras de solo. A maioria é voltada à determinação para fins de fertilidade. Nesse caso, são considerados os teores que estariam disponíveis para as plantas

(RAIJ et al., 2001). Por outro lado, existem procedimentos voltados à determinação dos teores totais. A USEPA recomenda três procedimentos: o Método 3050, que emprega decomposição em frascos abertos em meio de HNO_3 , HCl e H_2O_2 , o Método 3051, que emprega decomposição por radiação micro-ondas em meio HNO_3 , e o Método 3052, que além de HNO_3 , emprega o HF , podendo ainda utilizar outras combinações de reagentes, como HCl e H_2O_2 (USEPA, 1995).

Outras metodologias para a decomposição total de amostras de solo são encontradas na literatura (BETTINELLI et al., 2000; SANDRONI et al., 2003; SANDRONI e SMITH, 2002; VIEIRA et al., 2005). Segundo HOENING e KERSABIEC (1996), para fins ambientais um ataque ácido forte usando água régia é geralmente satisfatório na determinação de elementos traços em amostras de solos, sedimentos e rochas.

VIEIRA et al. (2005) sugerem a decomposição de 100 mg de amostra de solo com uma mistura composta por 2 mL de água régia e 1 mL de H_2O_2 em frascos fechados com aquecimento assistido por radiação micro-ondas. Após resfriamento, a mistura resultante nos frascos de decomposição deverá ser centrifugada (3 min, 2000 rpm) para a separação dos compostos silicatados não digeridos, os quais serão dissolvidos em temperatura ambiente, adicionando-se 1 mL de HF concentrado, e, após dissolução, deverão ser adicionados 500 mg de H_3BO_3 para complexação dos fluoretos remanescentes. Segundo os autores, o procedimento de decomposição sugerido mostrou-se o mais eficiente para a decomposição e recuperação acima de 90% dos teores certificados para as amostras de solo produzidas pelo National Institute of Standard and Technology (NIST) San Joaquin Soil 2709 e pelo International Soil-Analytical Exchange (ISE) 92.2 S2.

SANDRONI e SMITH (2002) e SANDRONI et al. (2003) avaliaram a decomposição de amostras de solo, empregando diferentes misturas ácidas, tais como: HNO_3 , as misturas $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$ e $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ e programas de aquecimento em forno de micro-ondas com

cavidade. Os resultados obtidos mostraram teores de recuperação entre 103,9 e 142,3 % em relação aos valores certificados.

BETTINELLI et al. (2000) investigaram a decomposição total de amostras de solo e sedimento com uma mistura composta por HF:HCl:HNO₃ (1:3:1) em frascos fechados com aquecimento assistido por radiação micro-ondas e pré-digestão de 12 horas antes do aquecimento. Em seguida, foi adicionada a mistura 2 mL de solução saturada de H₃BO₃ e novamente submetida ao aquecimento assistido por radiação micro-ondas. Segundo os autores, o procedimento sugerido, quando aplicado a amostras certificadas de solos e sedimentos provenientes do BCR apresentou teores de recuperação entre 83 e 108% para Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em relação aos teores certificados.

Em geral, os procedimentos de decomposição total para amostras de solo diferem entre si principalmente quanto à mistura de ácidos e sistema de aquecimento empregado. Segundo HÖDREJÄRV et al. (1999), além do emprego da mistura HNO₃ e HCl é necessário o emprego do H₂O₂ ou HClO₄ para a destruição da matéria orgânica. Contudo, o emprego de HNO₃, HCl e H₂O₂ pode ser insuficiente para a dissolução de materiais que contêm silicatos. Vários trabalhos ressaltam a importância do emprego do HF para a completa dissolução do silicato resistente (NAKASHIMA et al., 1998; PAPP e FISCHER, 1987; QUE HE E BOYLE, 1988; SÁNCHEZ e MARINO, 1998; SASTRE et al., 2002; SULCEK e POVONDRA, 1989; WEISS et al., 1999; WILSON et al., 1997). Segundo FALCIANI et al. (2000), sem a adição de HF à amostra, a recuperação dos elementos, os quais podem estar presentes em concentração significativa dentro da matriz silicato e aluminossilicato, pode ser afetada.

Quanto ao sistema de aquecimento, a radiação micro-ondas tem mostrado ser o método mais adequado para a decomposição de matrizes complexas, tais como, solos, sedimentos, materiais contendo óxidos, argilas, silicatos e substâncias orgânicas. O seu emprego permite, dentre outras vantagens, a redução no tempo de decomposição, melhor recuperação, mesmo

para elementos voláteis, menor contaminação, redução no volume de reagentes e maior reprodutibilidade (KINGSTON e HASWELL, 1997; KINGSTON e JASSIE, 1988; MATUSIEWICZ e STURGEON, 1989) quando comparado aos sistemas de aquecimento convencionais (banho de areia e bloco digestor).

1.1.1.1. RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequência na faixa de 300 a 300.000 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1m. A região de microondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético (FIGURA 1.1).

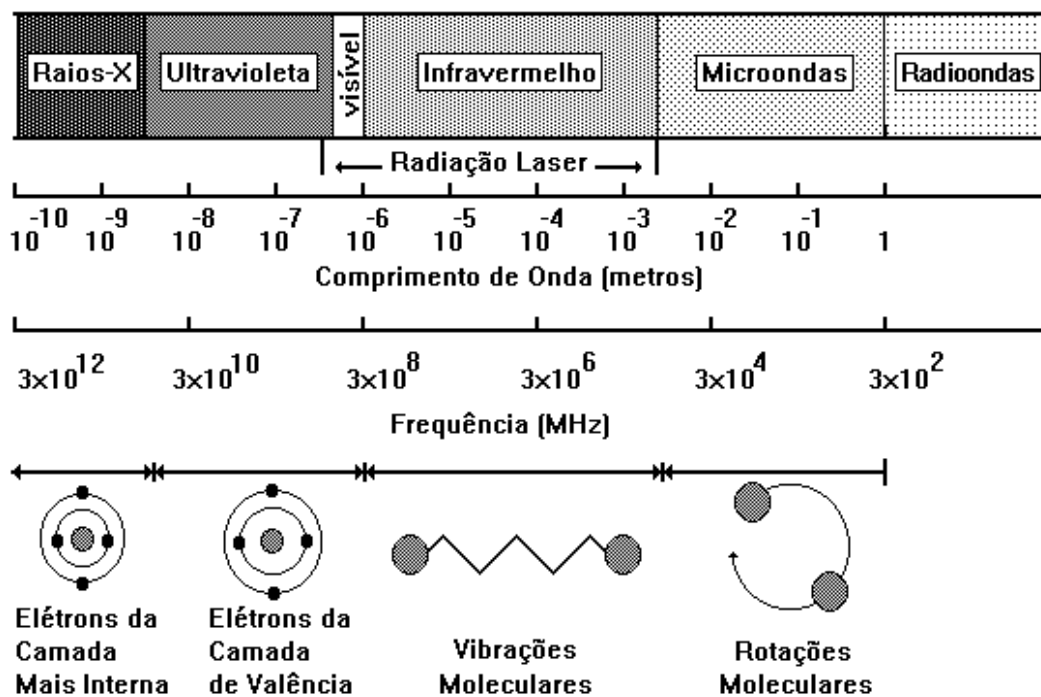


FIGURA 1.1 - Representação de uma parte do espectro eletromagnético, destacando a radiação micro-ondas de $2,45 \cdot 10^4$ MHz (comprimento de onda: 12,2 cm; energia: 10^{-5} eV) (ANDERSON, 1991).

O aquecimento de um material por irradiação com micro-ondas se dá devido à interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da

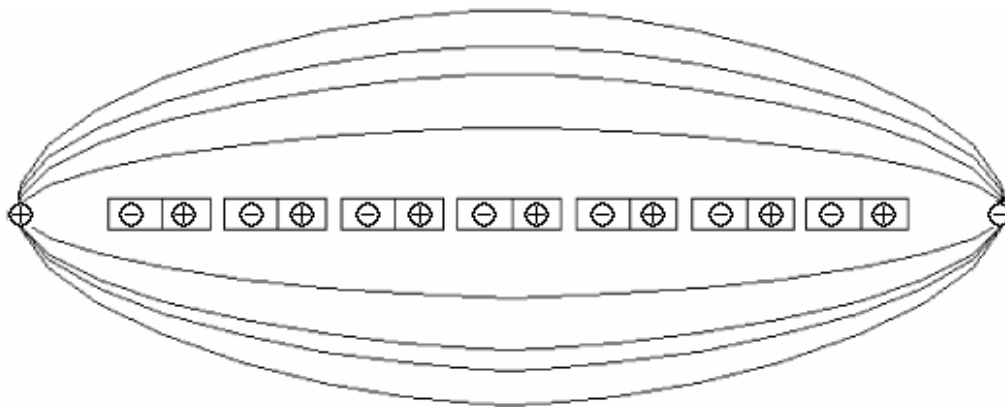
molécula. Um importante atributo do aquecimento empregando radiação micro-ondas é a absorção direta da energia pelo material a ser aquecido (WHITTAKER, 2002), ao contrário do que ocorre quando o aquecimento é realizado por convecção, no qual a energia é transferida lentamente do recipiente de reação para a solução (BARBOZA et al., 2001). Assim, o aquecimento por micro-ondas é seletivo e dependerá, principalmente, da constante dielétrica e da frequência de relaxação do material.

Para entender simplificada e o aquecimento de uma substância por radiação micro-ondas, pode-se fazer uma analogia ao que acontece quando as moléculas são submetidas à ação de um campo elétrico. Quando esse é aplicado, as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico ou que podem ter momentos dipolares induzidos tendem a se alinhar com o campo e quando o campo elétrico é removido, ocorrerá uma relaxação dielétrica, ou seja, as moléculas tenderão a retornar ao seu estado não alinhado, dissipando a energia absorvida na forma de calor (KINGSTON e JASSIE, 1988; BARBOZA et al., 2001). Ou seja, o aquecimento por microondas é um aquecimento dielétrico, e existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor (KINGSTON e JASSIE, 1988). O primeiro deles é chamado rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que têm dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. Como o campo elétrico na frequência de 2,45GHz oscila (muda de sinal) $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, ocorre um pronto aquecimento destas moléculas. Uma representação esquemática é mostrada na FIGURA 1.2. Nesta representação foi utilizada a água como exemplo.

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, e o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Essas perdas dependem do tamanho, da carga, da condutividade dos íons dissolvidos e da

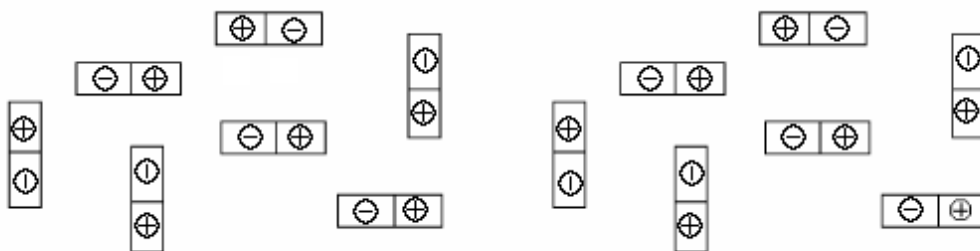
interação desses últimos com o solvente. A princípio, quanto maior for o dipolo elétrico, mais intensa deve ser a orientação molecular sob a ação do campo elétrico. Se um material possui um valor maior de constante dielétrica, a princípio, maior quantidade de energia pode ser armazenada. Em um campo de fases alternadas, como é o caso de uma onda eletromagnética, a orientação molecular varia ciclicamente, sendo que para um forno de micro-ondas com frequência de 2450 MHz, que é a frequência empregada em micro-ondas comerciais fabricados para uso domésticos ou para laboratórios segundo o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, ocorrem 109 orientações s^{-1} .

(A)



Dipolos alinhados com o campo eletromagnético

(B)



Dipolos após a retirada do campo eletromagnético

FIGURA 1.2 – Representação esquemática dos dipolos de molécula da água (A) com e (B) sem a influência do campo elétrico (SANSEVERINO, 2002).

Um forno de micro-ondas típico para uso em laboratório possui seis componentes principais: o gerador de micro-ondas (chamado magnetron), o guia de ondas, a cavidade do forno, a distribuição de ondas, um sistema de ventilação e um rotor (KINGSTON e JASSIE, 1988) (FIGURA 1.3).

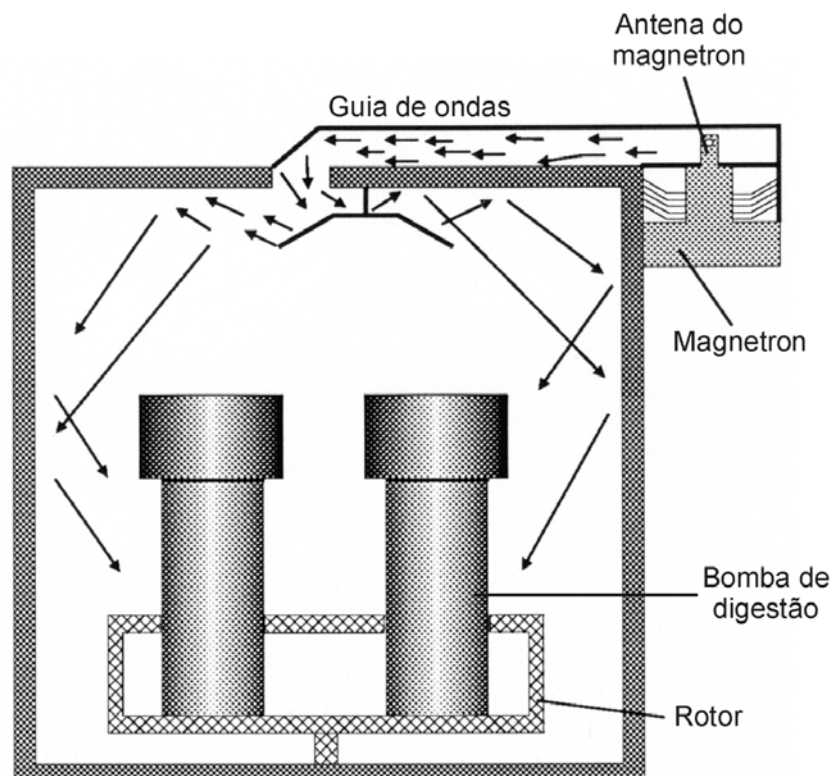


FIGURA 1.3 - Esquema de um forno de micro-ondas, mostrando frascos de decomposição em um rotor, sob ação de radiação micro-ondas espalhada por um refletor rotatório.

A radiação produzida pelo magnetron é transportada através do guia de ondas para a cavidade, onde é dispersada pelo distribuidor em direções específicas, que permitem maior irradiação da zona próxima ao centro da cavidade. A bandeja rotatória permite expor a amostra a uma radiação homogênea e reprodutível, dependendo do projeto do forno. Existem fornos que operam com 2 magnetrons e que garantem uma maior homogeneidade na transferência de energia para cada frasco de decomposição. O número de frascos varia de 1 a 48, dependendo do fabricante.

O magnetron consiste da combinação de um ânodo, um cátodo e uma série de cavidade de ressonância, todos organizados em uma geometria cilíndrica. Próximo ao cátodo desse tubo é gerado um campo magnético. Quando se aplica uma alta voltagem através dos eletrodos, geram-se elétrons que entram em ressonância sob a influencia do campo magnético, produzindo oscilações no magnetron. Nestas condições, os elétrons cedem energia com frequência fixa ou variável, a qual é irradiada.

A potência de radiação emitida pelo magnetron é controlada mediante a fixação de ciclos de operação de forma descontínua. Esses “ciclos de trabalho” definem a relação de tempo na qual o magnetron permanece ativo ou inativo. A eficiência na produção de micro-ondas de um magnetron é afetada, principalmente, pelo superaquecimento do mesmo. As ondas que retornam por reflexão ao seu ponto de origem são uma das principais causas do superaquecimento. Em equipamentos modernos esse inconveniente não se constitui em uma limitação séria.

Os frascos empregados para a decomposição assistida por radiação micro-ondas devem ser transparentes às mesmas, de tal forma que a radiação seja absorvida apenas pela solução do meio reacional. Os materiais mais empregados são o PTFE (Teflon® é marca registrada da Dupont), PFA (perfluoroalcoxi) e TFM® (marca registrada da Hoechst para PTFE quimicamente modificado). Existem vários tipos de frascos de decomposição para fornos de micro-ondas. De um modo geral, os frascos de decomposição para fins analíticos possuem volumes internos que variam de 25 a 120 mL, podendo ser equipados com sensores de pressão e temperatura individuais ou coletivos.

O uso de recipientes fechados para decomposições com micro-ondas tem sido inevitavelmente recomendado nos casos em que é preciso aproveitar o efeito de altas temperaturas para dissolver amostras de difícil decomposição. Devido a isto e às vantagens mencionadas anteriormente, o aquecimento com radiação micro-ondas no preparo de amostras de solos tem

sido amplamente utilizado nos últimos anos (LOMBARDI e GARCIA Jr, 2002; BETTINELLI et al., 2000; SANDRONI et al., 2003; SANDRONI e SMITH, 2002; VIEIRA et al., 2005).

O emprego da radiação micro-ondas no preparo de amostras de solo para a determinação dos teores totais de elementos potencialmente tóxicos é particularmente útil para se avaliar o nível e a extensão da contaminação dos mesmos (BETTINELLI et al., 2000), a poluição acumulada, bem como suprir deficiência onde a poluição não é o problema (URE, 1996).

1.1.2. ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

O termo “elemento potencialmente tóxico” será utilizado neste trabalho em substituição ao termo “metal pesado”. Contudo, será empregado para designar não somente elementos químicos com densidade maior que 5 g cm⁻³ e número atômico maior do que 20, mas sim um grupo de elementos associados com a poluição e a toxidez do ar, da água, do solo e dos alimentos, incluindo nessa definição alguns elementos que, em baixas concentrações, são considerados essenciais aos organismos vivos. A expressão engloba metais, semi metais e até não metais, portanto, trata-se de um conjunto heterogêneo de elementos.

Dentre as características citadas destacamos neste trabalho o Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. O Ba devido ao fato de recentes trabalhos mostrarem aumentos em seus teores em solos tratados com lodo de esgoto (COSCIONE e BERTON, 2009; IPPOLITO e BARBARICK, 2006), apesar do Ba não apresentar-se entre os elementos comumente encontrados no lodo de esgoto e aparentemente não apresentar função nutricional para as plantas, visto que não é considerado um macro ou micronutriente. O Cd e o Pb pelo elevado risco ambiental, em razão da alta toxicidade (BAIRD, 2002; LOGAN e CHANEY, 1983; NELLESSEN e FLETCHER, 1993; VALADARES et al., 1983) e por estarem entre os elementos comumente encontrados no lodo de esgoto

(BERTON, 2000), assim como o Cr, Cu, Ni e Zn, sendo o Cu, Ni e Zn micronutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas (Malavolta et al., 2008).

O Ba é um metal alcalino terroso, pertencente ao Grupo 2A da Tabela Periódica, com características geoquímicas similares as do Ca. As principais fontes naturais de Ba são os minerais barita e feldspato, os quais são liberados através do intemperismo e da erosão. Sais de Ba são frequentemente utilizados em diversas atividades industriais, gerando resíduos. Dentre eles, o lodo de esgoto, que, quando não disposto adequadamente, pode elevar os teores desse elemento no solo. Com isso, o uso agrícola do lodo de esgoto pode ser uma importante fonte de Ba para o solo (COSCIONE e BERTON, 2009). O Ba assim como os demais elementos potencialmente tóxicos, quando em excesso no solo pode inibir o crescimento das plantas e causar alterações nas comunidades vegetais, como também exercer efeitos adversos sobre os microrganismos do solo, interferindo nas funções do ecossistema, com conseqüências ao meio ambiente e à saúde pública. Devido à sua toxidez, a USEPA acrescentou o Ba à sua lista como elemento potencialmente poluente. No Brasil, o Ba encontra-se entre as substâncias inorgânicas regulamentada pela Resolução 375 de 29 de agosto de 2006 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sendo a concentração máxima permitida no lodo de esgoto 1300 mg kg^{-1} e carga acumulada teórica permitida pela aplicação do lodo de esgoto de 265 kg ha^{-1} .

O Cd é um elemento relativamente raro e não ocorre na natureza na forma pura, estando associado a sulfetos em minérios de Cu, Pb e Zn. Pertence ao Grupo 2B da Tabela Periódica, juntamente com o Zn e o Hg, sendo mais similar ao Zn que ao Hg. Devido a esta similaridade com o Zn, as plantas facilmente o absorvem, apesar desse elemento não ser considerado nutriente essencial ao seu desenvolvimento. O fator determinante para o teor de Cd no solo, em condições naturais, é a composição química das rochas de origem. Durante o processo de intemperização das rochas, o Cd segue prontamente para a solução do solo e, embora ocorra na forma de cátion Cd^{2+} , também vários

complexos iônicos e quelatos inorgânicos podem ser formados (MELO, 2002). Os aumentos nos teores de Cd observados nos solos e conseqüentemente nas plantas são na maioria devido ao uso agrícola de fertilizantes fosfatados, que contém Cd iônico (BAIRD, 2002) e ao uso agrícola de lodo de esgoto proveniente principalmente de estações de tratamento de esgoto industriais (KREBS et al., 1998, SILVA et al., 2001). Além destes, o solo também recebe Cd por deposição atmosférica (BAIRD, 2002). Dentre os elementos potencialmente tóxicos o Cd é considerado um dos principais contaminantes do ambiente e um dos mais tóxicos (CHEN e KAO, 1995).

O Cr é o 20º elemento mais abundante da crosta terrestre. As fontes naturais de Cr são principalmente as rochas que contém cromita e as principais fontes antropogênicas são os processos de galvanoplastia, fabricação de produtos químicos utilizados como pigmentos em curtumes, siderurgia, indústrias de cimentos, pilhas, como também lixões, aterros industriais, incineradores, aterros sanitários, disposição de resíduos de lodos de curtume. Fertilizantes nitrogenados e fosfatados também podem apresentar Cr em sua composição. É um elemento de transição e apresenta-se em duas formas de valência, III e VI. O Cr na sua forma trivalente é um nutriente essencial para a nutrição humana (MERTZ, 1969) que ocorre naturalmente, enquanto que o Cr VI é considerado cancerígeno para os seres humanos.

O Cu encontra-se no Grupo 1B da Tabela Periódica, sendo um metal de transição externa. Pode ser encontrado no estado de oxidação II e em menor escala no estado de oxidação I, em alguns sulfetos (KRAUSKOPF, 1972). É um elemento largamente encontrado na litosfera combinado com o S na forma de CuSO_4 . Ocorre em rochas principalmente como sulfetos complexos, facilmente intemperizados e liberam o Cu^{2+} , especialmente em meio ácido (RAIJ, 1991). É considerado um elemento essencial à nutrição de plantas, porém quando presente em altas concentrações no solo pode apresentar caráter tóxico (MALAVOLTA, 2008). O Cu pode estar presente em resíduos municipais e industriais e em compostos organometálicos, como agroquímicos, largamente

utilizados na agricultura. Ainda, fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas podem apresentar concentrações elevadas desse elemento. Com isso, o uso destes componentes continuamente na agricultura pode causar o acúmulo de Cu no solo, tornando-o tóxico às plantas, aos animais e ao homem (PEZZARROSSA et al., 1990).

O Ni é o 24^o elemento em ordem de abundância na crosta terrestre, existe, predominantemente, na forma de hidróxidos, que são insolúveis em valores de pH acima de 6,7 (MERIAN, 1991). A concentração de Ni no solo varia em função da rocha de origem e da intensidade da intervenção antrópica. Como fontes antropogênicas de Ni tem-se a liberação pelos emissores em operações de processamento de metais e a queima de carvão e óleo. A aplicação de resíduos e de certos fertilizantes fosfatados também pode ser uma fonte importante de Ni. Segundo OLIVEIRA (1995), o Ni está entre os elementos que vem ocorrendo em altas concentrações nos lodos de esgotos. Contudo, como para todos os elementos, os teores de Ni no lodo de esgoto variam enormemente, em função da origem do resíduo, do sistema de tratamento adotado pela estação de tratamento de esgoto e da época do ano (MATTIGOD e PAGE, 1983).

O Pb é relativamente abundante na crosta terrestre e pode se apresentar em dois estados de oxidação, II e IV. Contudo, na natureza ocorre principalmente como Pb^{2+} . O teor natural de Pb nos solos é decorrente das rochas de origem, tendendo a ser mais elevado naqueles originados de rochas máficas. Porém, devida à ocorrência generalizada do elemento, em função da poluição, muitos solos são enriquecidos com este metal (MALAVOLTA, 1994). Uma das fontes deste metal em solos agrícolas é o lodo de esgoto adicionado ao solo (BERTON, 2000). A forma do Pb presente no solo pode variar grandemente em função do tipo de solo. Associa-se principalmente a minerais de argila, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e à matéria orgânica. Em alguns casos, pode concentrar-se em partículas de $CaCO_3$ e de fosfatos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2000). Assim como o Cd, o Pb é considerado um

elemento tóxico, sendo perigoso tanto na sua forma catiônica quanto ligado a cadeias curtas de átomos de carbono (ESCOSTEGUY, 2004).

O Zn pode existir no solo na forma de minerais primários ou íons Zn^{2+} adsorvidos às partículas mais finas, sendo esta última a forma disponível para as plantas. Em função da origem, os solos naturalmente contêm concentrações muito variáveis de Zn. Não apresenta estado de oxidação variável, mostrando-se sempre com estado de oxidação II e apresentando grande afinidade para ligantes contendo enxofre. As principais fontes antropogênicas de Zn para o solo são as atividades de mineração, o uso agrícola de lodo de esgoto, de resíduos e subprodutos de processos industriais e o uso de agroquímicos como fertilizantes. O Zn é considerado um elemento essencial às plantas, microorganismos e animais. Sua concentração nas plantas é bastante variada, causando por vezes deficiências ou toxicidade.

Com isso, os elementos descritos acima atingem o solo por meio de rotas diversas. Em solos agrícolas de alta tecnologia sua origem é decorrente principalmente da deposição atmosférica, da aplicação de defensivos agrícolas, da aplicação de resíduos orgânicos e inorgânicos urbanos e industriais, tal como o lodo de esgoto, do uso de fertilizantes e corretivos, e da irrigação com água contaminada (ALLOWAY, 1990). Neste trabalho destacamos o uso agrícola do lodo de esgoto.

1.1.3. USO AGRÍCOLA DO LODO DE ESGOTO

A utilização do lodo de esgoto em solos agrícolas vem sendo avaliada desde 1925 nos Estados Unidos da América, Holanda, Reino Unido e Dinamarca (KIRKHAM, 1982; PEDROZA et al., 2003). No Brasil, recentes trabalhos desenvolvidos pelo Programa de Pesquisa e Saneamento Básico no estado do Paraná, confirmaram que a reciclagem agrícola do lodo é uma técnica alternativa para a disposição final do lodo, quando os teores de elementos

potencialmente tóxicos e a presença de organismos patogênicos estiverem dentro dos limites propostos pela legislação (FERNANDES et al., 1996).

Contudo, o uso agrícola do lodo de esgoto não é a única alternativa para a disposição final desse resíduo. No Brasil, a disposição final do lodo geralmente é o aterro sanitário. Além do alto custo, que pode chegar a 50% do custo operacional de uma estação de tratamento de esgoto, a disposição de um resíduo com elevada carga orgânica no aterro agrava ainda mais o problema com o manejo do lixo urbano. Em países da Europa e América do Norte, o lodo geralmente é incinerado, depositado em aterros sanitários ou utilizado em áreas agrícolas, dependendo das características do resíduo. Nos Estados Unidos, durante o ano de 1998, 41% do lodo produzido foi disposto em solos agrícolas e florestais.

A adição de lodo de esgoto ao solo parece ser a melhor opção sob o ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que dentre as alternativas de disposição final desse resíduo é a que apresenta o menor custo, permite redução no uso de fertilizantes minerais e promove a reciclagem de matéria orgânica e nutrientes essenciais às plantas, tais como N, P, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, desempenhando importante papel na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo (BETTIOL e CAMARGO, 2001; NASCIMENTO et al., 2004; TSUTYA, 2000).

Porém, a presença de elementos potencialmente tóxicos no lodo de esgoto é motivo de grande preocupação ambiental e vem tornando-se um entrave na generalização do uso agrícola deste resíduo (BERTONCINI, 2002). Na maioria dos países existem normas que regulamentam o destino do lodo, garantindo uma disposição segura.

1.1.4. LEGISLAÇÃO

Nos Estados Unidos, o órgão responsável pela gestão de impactos ambientais, a USEPA desenvolveu normas regulamentando o uso e disposição

seguros de lodo de esgoto, incluindo o uso agrícola (USEPA, 1996). A Legislação Federal encoraja o uso racional do resíduo, dispensando-o da jurisdição e regulamentação relativas a resíduos perigosos, mas assegurando-se da proteção à saúde humana e ao ambiente de qualquer efeito adverso previsto, em função da presença de poluentes nesses resíduos. O Código Federal de Regulamentações, Título 40, Partes 257, 403 e 503 refere-se aos “Critérios para a utilização e disposição de lodo de esgoto” e foi finalizado em 1993.

No Brasil, alguns Estados possuem normas e/ou manuais orientando a maneira adequada de realizar o uso agrícola do lodo de esgoto. No Estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), órgão vinculado à Secretaria do Meio Ambiente, estabeleceu em 1999 normas provisórias estaduais (Norma Técnica P4.230) que regulamentam o uso agrícola de lodos resultantes de tratamentos biológicos, incluindo o lodo de esgoto. No Estado do Paraná, a Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) elaborou e publicou Manuais Técnicos que procuram orientar o futuro usuário do lodo de esgoto, os operadores de estações de tratamento e os tomadores de decisão sobre os procedimentos de produção do lodo, os métodos de higienização adequados ao uso agrícola, as vantagens, fatores limitantes e procedimentos para o uso do resíduo em áreas de produção, além de orientação para a elaboração de Plano de Distribuição de Lodo e monitoramento da atividade.

Em novembro de 2003, a Câmara Técnica de Saúde, Saneamento Ambiental e Gestão de Resíduos do CONAMA, determinou a formação de um grupo de trabalho para elaborar uma Resolução regulamentando o uso agrícola de lodo de esgoto. O grupo de trabalho, formado por representantes de diferentes setores envolvidos com o tema, como companhias de saneamento, órgãos ambientais, instituições de pesquisa, entre outros, elaboraram a Resolução CONAMA 375, de 29 de agosto de 2006, a qual define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de

tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências.

Contudo, a falta de resultados científicos referentes a experimentos de campo de longa duração constitui a principal razão da deficiência de informações para a complementação da legislação CONAMA 375. Assim, a grande motivação do presente trabalho deve-se a contribuição das pesquisas nessa área, a partir da avaliação dos teores totais de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos tropicais submetidos à adição de lodo de esgoto durante 11 anos consecutivos, por meio de metodologia que permita a determinação com confiabilidade dos teores totais dos elementos citados anteriormente.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar procedimentos de decomposição para o fornecimento dos teores totais de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de solo submetidas à adição de lodo de esgoto.

Determinar e comparar os teores totais de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn obtidos para os solos LVef e LVd coletados ao longo dos 11 anos, a fim de se avaliar o acúmulo e a dinâmica no tempo dos elementos nos solos.

1.3. MATERIAIS E MÉTODOS

1.3.1. SOLOS

1.3.1.1. ÁREA EXPERIMENTAL

As amostras de solo foram coletadas no 1º, 7º, 8º, 10º e 11º ano do experimento em campo, instalado em 1997 em solos submetidos à adição de lodo de esgoto, localizados na área experimental da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista, UNESP, em

Jaboticabal, SP, (21°15'22''S e 48°15'18''W) sob a coordenação do Prof. Dr. Wanderley José de Melo.

O clima da região é do tipo Aw, segundo a classificação climática de Köppen, com precipitação média anual de 1360 mm. As temperaturas máximas e mínimas médias anuais são 21 e 15°C, respectivamente, e a altitude do local é de 610 m.

A semeadura foi realizada logo após as chuvas entre os meses de novembro e janeiro, e logo após a adição do lodo de esgoto ao solo. A amostragem foi realizada 60 dias após a semeadura.

Quanto a cultura empregada foi o milho, exceto no ano agrícola 2003/2004, no qual foi plantado girassol e no ano agrícola 2004/2005, quando foi plantado crotalária. Essas culturas foram empregadas com a finalidade de rotação de cultura e descompactação do solo.

1.3.1.2. CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS

Foram estudados dois tipos de solo, classificados conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006), como LVef e LVd, solos de grande ocorrência na região e em todo o Estado de São Paulo. Os solos analisados foram escolhidos em função de suas diferenças texturais, sendo o LVef um solo argiloso e o LVd um solo arenoso (FIGURA 1.4).

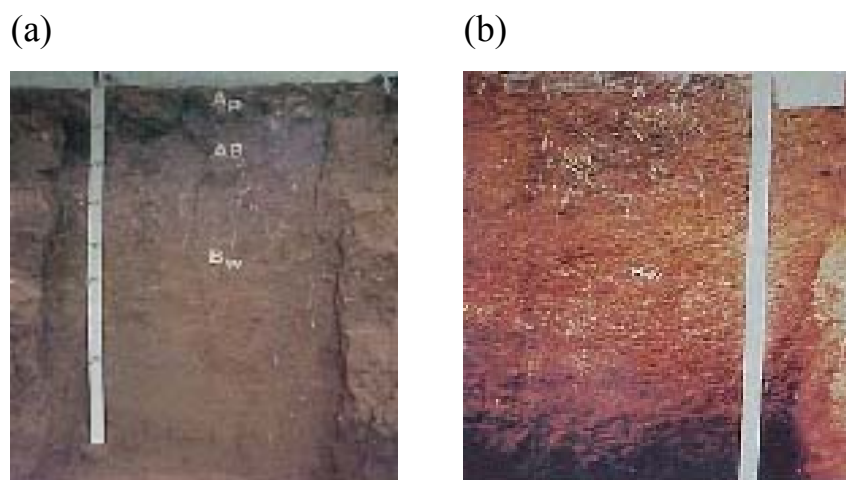


FIGURA 1.4 - Solos utilizados no presente estudo: Perfil dos solos (a) LVef e (b) LVd.

1.3.2. LODO DE ESGOTO

Até o 8º ano do experimento em campo, foi adicionado aos solos lodo de esgoto proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) localizada em Barueri-SP, constituído por uma mistura de lodo industrial e doméstico (FIGURA 1.5). A partir do 9º ano do experimento em campo, foi adicionado lodo de esgoto proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP localizada em Franca-SP, constituído por lodo de esgoto predominantemente doméstico.



FIGURA 1.5 - Lodo de esgoto coletado na Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP localizada em Barueri-SP.

Dados cedidos pelo Prof. Dr. Wanderley José de Melo mostram a grande variabilidade nas características químicas (N-total, P, K, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) do lodo de esgoto proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri (FIGURA 1.5) entre os anos de 1997 a 2001 (TABELA 1.1).

TABELA 1.1 - Características químicas do lodo de esgoto proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri entre os anos de 1997 e 2001.

| Características | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| N-total (g kg ⁻¹) | 6,40 | 37,31 | 28,72 | 28,94 | 36,75 |
| P (g kg ⁻¹) | 3,32 | 11,30 | 17,41 | 15,58 | 15,54 |
| K (g kg ⁻¹) | 0,97 | 1,70 | 1,57 | 1,85 | 2,74 |
| Cd (mg kg ⁻¹) | 8 | 12 | 8 | 10 | 9 |
| Cr (mg kg ⁻¹) | 290 | 1190 | 764 | 699 | 778 |
| Cu (mg kg ⁻¹) | 664 | 551 | 660 | 719 | 627 |
| Ni (mg kg ⁻¹) | 268 | 595 | 360 | 354 | 350 |
| Pb (mg kg ⁻¹) | 152 | 371 | 180 | 171 | 155 |
| Zn (mg kg ⁻¹) | 1800 | 3810 | 2328 | 1745 | 2354 |

Porém, maior variação das características químicas pode ser observada entre os lodos de Franca e Barueri, conforme dados TSUTYA (2001) (TABELA 1.2).

TABELA 1.2 - Características químicas dos lodos de esgoto provenientes das Estações de Tratamento de Esgoto de Franca e Barueri.

| Características | Estação de Tratamento de Esgoto | |
|--|---------------------------------|--------|
| | Barueri | Franca |
| N-total (g kg ⁻¹) | 22,5 | 55,3 |
| P (g kg ⁻¹) | 14,8 | 0,9 |
| K (g kg ⁻¹) | 0,1 | 2,6 |
| Matéria Orgânica (g kg ⁻¹) | 444 | 652 |
| Cd (mg kg ⁻¹) | 18 | 7 |
| Ca (mg kg ⁻¹) | 72,9 | 20,0 |
| Cu (mg kg ⁻¹) | 348 | 160 |
| Fe (mg kg ⁻¹) | 15117 | 11995 |
| Mg (g kg ⁻¹) | nd | 2,2 |
| Mo (mg kg ⁻¹) | 13,0 | 5,5 |
| Ni (mg kg ⁻¹) | 3349 | 34 |
| Pb (mg kg ⁻¹) | 189 | 31 |
| Zn (mg kg ⁻¹) | 1870 | 1650 |
| pH | 11,0 | 6,3 |

*nd = não detectáveis

1.3.3. TRATAMENTOS

Os solos foram submetidos a quatro tratamentos distintos, ou seja: Tratamento 1: testemunha, sem adição de lodo de esgoto e sem fertilização mineral no ano agrícola de 1997/98, e submetido à fertilização mineral com base na análise do solo terra nos anos agrícolas seguintes; Tratamento 2: com adição de 5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em base seca; Tratamento 3: com adição de 10 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em base seca e Tratamento 4: com adição de 2,5 t ha⁻¹ de lodo

de esgoto nos anos agrícolas 1997/98 a 1999/00 e $20,0 \text{ t ha}^{-1}$ nos demais anos agrícolas.

A aplicação do lodo de esgoto ao solo foi realizada manualmente com o emprego de baldes graduados conforme ilustrado na FIGURA 1.6. Após a adição o lodo foi incorporado até 10 cm por meio de gradagem.



FIGURA 1.6 - Aplicação do lodo de esgoto ao solo.

1.3.4. AMOSTRAGEM

As amostras de solos foram coletadas em parcelas com 6 m de largura e 10 m de comprimento, na profundidade de 0-20 cm.

As amostras foram coletadas com o emprego de trado holandês, conforme ilustrado na FIGURA 1.7, segundo o esquema de amostragem ao acaso, em dez pontos, dispostos em zigue-zague na parcela, intercalados na linha e entrelinha da cultura. Esse procedimento foi adotado visando maior representatividade.



FIGURA 1.7 - Coleta das amostras de solo.

1.3.5. SECAGEM, LIMPEZA E MOAGEM

Após a coleta, as amostras foram levadas ao laboratório e colocadas para secar a temperatura ambiente. Em seguida, foi realizada uma limpeza manual para a retirada de raízes e restos de plantas, sendo depois passadas em peneira de 0,5 mm de abertura de malha e homogeneizadas.

1.3.6. AMOSTRA CERTIFICADA

Para avaliação da eficiência dos procedimentos estudados, foi utilizada amostra de referência certificada proveniente do NIST 2709 (San Joaquin Soil SRM 2709, Gaithersburg, MD, EUA), cujas características químicas são apresentadas na TABELA 1.3.

TABELA 1.3 - Teores certificados de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para a amostra NIST 2709.

| Elementos | Teores certificados para a amostra NIST 2709 |
|-----------------------------|--|
| Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$) | 968 ± 40 |
| Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$) | $0,38 \pm 0,01$ |
| Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) | 130 ± 4 |
| Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) | $34,6 \pm 0,7$ |
| Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) | 88 ± 5 |
| Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) | $18,9 \pm 0,5$ |
| Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) | 106 ± 3 |

1.3.7. REAGENTES

Para a decomposição das amostras de solo foram utilizados os seguintes reagentes: HNO_3 65 % v v⁻¹ e HF 48% v v⁻¹ (IMPEX, Diadema-SP, Brasil), HCl 36 % v v⁻¹ (ACS), H_2O_2 (TEC-LAB, Hexis, Jundiaí-SP, Brasil) e H_3BO_3 P.A. (Dinâmica, São Paulo-SP, Brasil). A partir de soluções-estoque, contendo 1000 mg L⁻¹ de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Tec-Lab, Hexis, Jundiaí-SP, Brasil) foram construídas curvas analíticas para a determinação dos referidos analitos.

Em todas as diluições e preparo de solução foi utilizada água destilada e desmineralizada (resistividade 18,2 MΩcm), obtida a partir de um sistema Milli-Q (Water System, Millipore, Bedford, EUA).

A solução de água régia utilizada na decomposição das amostras de solo foi preparada a partir de 1 HNO_3 : 3HCl (v v⁻¹) e a solução de água régia invertida foi preparada a partir de 3 HNO_3 : 1HCl (v v⁻¹).

1.3.8. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO

1.3.8.1. PROCEDIMENTO 1

Foram adicionados 2 mL de água régia (1 HNO_3 : 3HCl) e 1 mL de H_2O_2 a 100 mg de amostra de solo. O procedimento de decomposição foi realizado com o emprego de radiação micro-ondas com cavidade, segundo o programa descrito na TABELA 1.4. Após resfriamento, a solução resultante foi transferida para frascos graduados (tubos tipo Falcon) e o volume ajustado para 10 mL com água destilada e deionizada. Os compostos silicatados não digeridos foram separados após centrifugação (3 min, 1100 g). O precipitado foi dissolvido em temperatura ambiente, adicionando-se 1 mL de HF concentrado e, após dissolução, foram adicionados 500 mg de H_3BO_3 para complexação dos fluoretos remanescentes. A mistura resultante foi acrescentada ao sobrenadante recolhido anteriormente (fase líquida do digerido), e o volume foi ajustado para 15 mL com água destilada e deionizada (VIEIRA et al., 2005).

1.3.8.2. PROCEDIMENTO 2

Foram adicionados 2 mL de água régia invertida (3HNO₃: 1HCl) à 100 mg de amostra de solo e a solução foi deixada em repouso por 1 hora, tempo necessário como pré-digestão. Em seguida, foi adicionado 1 mL de H₂O₂ e a solução foi deixada em repouso por 30 min. O procedimento de decomposição foi realizado por radiação micro-ondas com cavidade, segundo o programa descrito na TABELA 1.4. Após resfriamento, a mistura resultante foi transferida para frascos graduados e o volume ajustado para 10 mL com água destilada e deionizada. Os compostos silicatados não digeridos foram separados após centrifugação (3 min, 1100 g). O precipitado foi dissolvido em temperatura ambiente, adicionando-se 1 mL de HF concentrado e agitação por 48 horas. Antes da quantificação dos elementos, foram adicionados 500 mg de H₃BO₃ para complexação dos fluoretos remanescentes. A mistura resultante foi acrescentada ao sobrenadante recolhido anteriormente (fase líquida do digerido), e o volume foi ajustado para 15 mL com água destilada e deionizada.

TABELA 1.4 - Programa de aquecimento em forno de radiação micro-ondas com cavidade. Temperatura máxima de trabalho: 190°C

| Etapas | Potência Inicial (W) | Tempo (min) | Potência Final (W) | Ventilação (%) | Descrição |
|--------|----------------------|-------------|--------------------|----------------|-----------------|
| 1 | 400 | 3 | 400 | 25 | pré-aquecimento |
| 2 | 850 | 6 | 850 | 25 | Aquecimento |
| 3 | 1000 | 10 | 1000 | 25 | Aquecimento |
| 4 | 0 | 15 | 0 | 100 | Resfriamento |

1.3.9. INSTRUMENTAÇÃO

As decomposições assistidas por radiação micro-ondas foram realizadas com o emprego de forno Multiwave®, Anton Paar GmbH (Graz,

Áustria), em frascos de alta pressão de polietileno modificado (TFM) com volume de 50 mL.

A quantificação dos teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com configuração radial (VISTA PRO-CCD, Varian, Mulgrave, Austrália). As condições de operação do equipamento e os comprimentos de onda selecionados para os elementos Ba, Cr, Cu, Ni e Zn estão descritos nas TABELAS 1.5 e 1.6.

TABELA 1.5 - Descrição e condições operacionais do ICP OES.

| Parâmetros | Condições |
|-----------------------------------|--|
| Modo de observação | Radial |
| Altura de observação | 8 mm |
| Sistema de difração | Policromador Littrow com grade Echelle |
| Detector | Dispositivo de carga acoplada (CCD) |
| Potência de rádio frequência | 1,3 Kw |
| Nebulizador | V-Groove |
| Câmara de nebulização | Sturman-Masters |
| Vazão do gás de geração do plasma | 15 L min ⁻¹ |
| Vazão do gás auxiliar | 1,5 L min ⁻¹ |
| Vazão do gás de nebulização | 0,6 L min ⁻¹ |
| Replicatas | 3 |
| Tempo de leitura da replicata | 1 s |

TABELA 1.6 - Comprimentos de onda para os elementos Ba, Cr, Cu, Ni e Zn.

| Elemento | Comprimento de Onda (nm) |
|----------|--------------------------|
| Ba (II) | 614,171 |
| Cr (II) | 267,716 |
| Cu (I) | 327,395 |
| Ni (II) | 231,604 |
| Zn (I) | 213,857 |

(I) e (II) linhas atômicas e iônicas, respectivamente.

A quantificação dos teores totais de Cd e Pb foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS), Varian, modelo SpectrAA-800. Foram levantadas curvas de pirólise e atomização introduzindo-se 20 μL da solução padrão na concentração de 0,7 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb, respectivamente em presença do branco da amostra e 5 μL de modificador químico 5000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de fosfato de amônio monobásico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Os comprimentos de onda utilizados foram 228,8 e 283,3 nm para Cd e Pb, respectivamente. A resolução espectral do Cd e Pb foi de 0,5 nm. A corrente da lâmpada utilizada foi 4 e 5 mA para o Cd e Pb, respectivamente. A curva analítica de calibração foi feita a partir da solução padrão de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb, contendo uma faixa de concentração de 1 – 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e de 10 - 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Pb em presença do branco da amostra.

1.3.10. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os valores médios obtidos para os teores de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn das 32 amostras descritas na TABELA 1.7 foram tratados estatisticamente por meio da análise de componentes principais (PCA), utilizando o software

Pirouette versão 4.0 (Infometrix, Seattle, Washington, USA). O pré-processamento dos dados utilizados neste trabalho foi o auto-escalonamento, onde cada variável é centrada na média e dividida pelo seu desvio padrão.

TABELA 1.7 - Descrição das amostras de solos analisadas.

| Amostras | Solo | Tratamento (t ha ⁻¹) | Ano Agrícola |
|----------|------|----------------------------------|--------------|
| 1 | LVef | Testemunha | 7 |
| 2 | | 20 | |
| 3 | | Testemunha | 8 |
| 4 | | 5 | |
| 5 | | 10 | |
| 6 | | 20 | |
| 7 | | Testemunha | 10 |
| 8 | | 5 | |
| 9 | | 10 | |
| 10 | | 20 | |
| 11 | | Testemunha | 11 |
| 12 | | 5 | |
| 13 | | 10 | |
| 14 | | 20 | |
| 15 | LVd | Testemunha | 1 |
| 16 | | 5 | |
| 17 | | 10 | |
| 18 | | 20 | |
| 19 | | Testemunha | 7 |
| 20 | | 20 | |
| 21 | | Testemunha | 8 |
| 22 | | 5 | |
| 23 | | 10 | |
| 24 | | 20 | |
| 25 | | Testemunha | 10 |
| 26 | | 5 | |
| 27 | | 10 | |
| 28 | | 20 | |
| 29 | | Testemunha | 11 |
| 30 | | 5 | |
| 31 | | 10 | |
| 32 | | 20 | |

1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA AS DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb POR GFAAS.

Os resultados apresentados para os teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn na amostra certificadas e nos solos referem-se a medidas realizadas em ICP OES segundo as condições descritas anteriormente (TABELA 1.5) nos comprimentos de onda descritos na TABELA 1.6. Contudo, a determinação dos teores totais de Cd e Pb foi realizada em GFAAS, visto que testes preliminares efetuados com os solos LVef e LVd mostraram que os mesmos encontram-se abaixo dos limites de detecção do ICP OES, ou seja, inferior a $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ para o Cd e $0,19 \mu\text{g g}^{-1}$ para o Pb.

Foram necessários ajustes e atomização nos programas de aquecimento do equipamento para Cd e Pb através das curvas de temperatura de pirólise e atomização em diferentes situações.

Na FIGURA 1.8, são apresentadas as curvas de temperatura de pirólise e atomização para o Cd em meio HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando modificador fosfato de amônio monobásico. A temperatura máxima de pirólise obtida sem perdas para o Cd foi de 1000°C e a melhor sensibilidade na atomização foi obtida a 1500°C . Na FIGURA 1.9, são apresentadas as curvas de temperatura de pirólise e atomização para o Pb em meio HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando modificador fosfato de amônio monobásico. A temperatura máxima de pirólise obtida sem perdas para o Pb foi de 900°C e a melhor sensibilidade na atomização foi obtida a 1800°C .

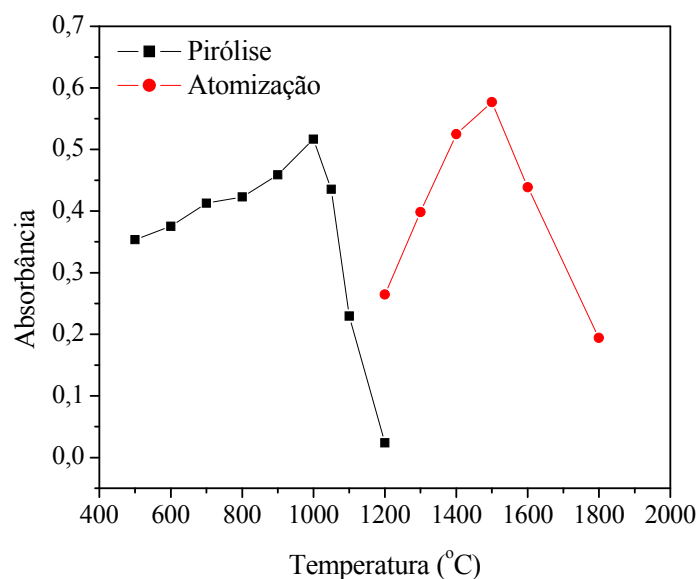


FIGURA 1.8 - Curvas de temperaturas de (■) pirólise e (●) atomização para o Cd utilizando 5 μ L do modificador fosfato de amônio monobásico.

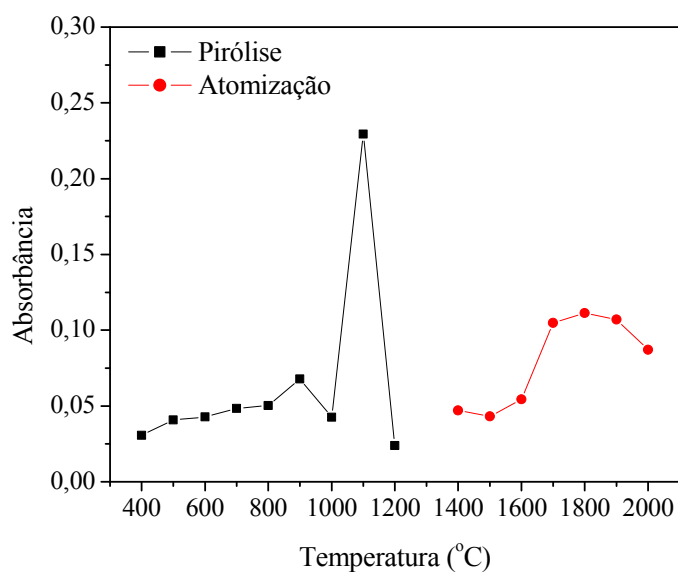


FIGURA 1.9 - Curvas de temperaturas de (■) pirólise e (●) atomização para o Pb utilizando 5 μ L do modificador fosfato de amônio monobásico.

Após a otimização do método, os programas de aquecimento utilizados para a determinação da concentração de Cd e Pb na amostra utilizada como referência (NIST 2709) por GFAAS estão apresentados nas TABELAS 1.8 e 1.9, respectivamente.

TABELA 1.8 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Cd.

| Etapa | T (°C) | Tempo (s) | Fluxo (L min⁻¹) | Leitura |
|--------------|---------------|------------------|-----------------------------------|----------------|
| Secagem | 85 | 5,0 | 3,0 | Não |
| Secagem | 95 | 40,0 | 3,0 | Não |
| Secagem | 120 | 10,0 | 3,0 | Não |
| Pirólise | 1000 | 6,0 | 3,0 | Não |
| Pirólise | 1000 | 2,0 | 0 | Não |
| Atomização | 1500 | 2,8 | 0 | Sim |
| Limpeza | 1800 | 2,0 | 3,0 | Não |

TABELA 1.9 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Pb.

| Etapa | T (°C) | Tempo (s) | Fluxo (L min⁻¹) | Leitura |
|--------------|---------------|------------------|-----------------------------------|----------------|
| Secagem | 85 | 5,0 | 3,0 | Não |
| Secagem | 95 | 40,0 | 3,0 | Não |
| Secagem | 120 | 10,0 | 3,0 | Não |
| Pirólise | 1100 | 6,0 | 3,0 | Não |
| Pirólise | 1100 | 2,0 | 0 | Não |
| Atomização | 1800 | 3,0 | 0 | Sim |
| Limpeza | 2100 | 2,0 | 3,0 | Não |

As FIGURAS 1.10 e 1.11 mostram as curvas analíticas de calibração para o Cd e Pb, respectivamente, obtidas em meio do branco da amostra.

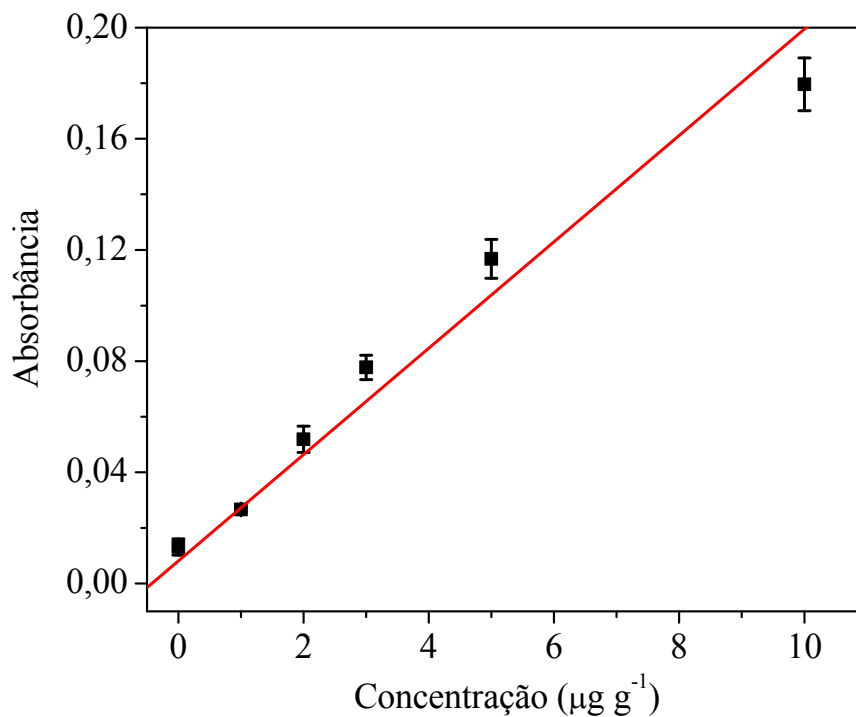


FIGURA 1.10 – Curva analítica para Cd em meio do branco da amostra ($y = 0,017 x + 0,0182$; $R = 0,988$).

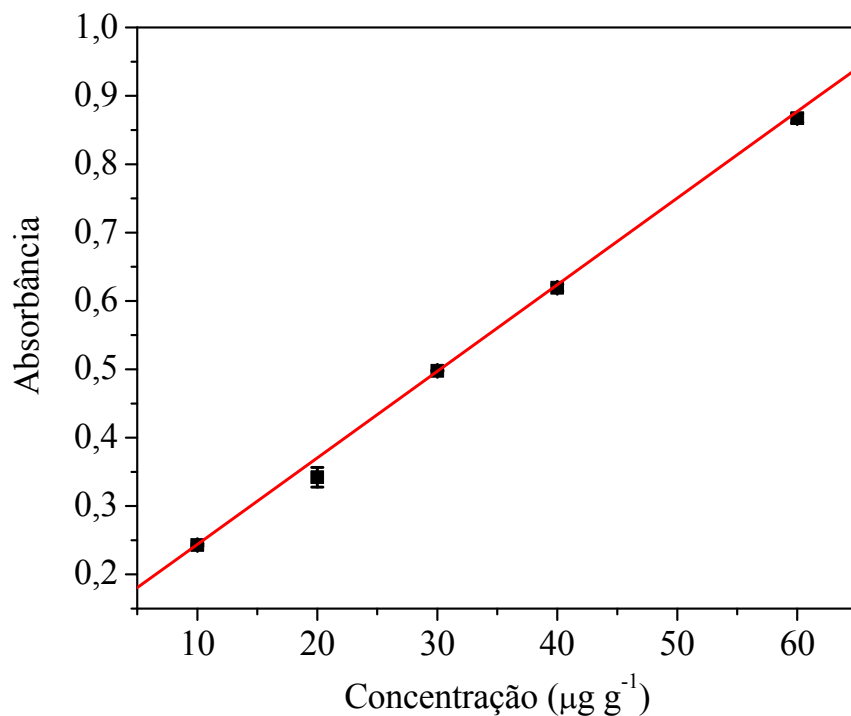


FIGURA 1.11 – Curva analítica para Pb em meio do branco da amostra ($y = 0,0243 x + 0,0367$; $R = 0,997$).

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para o elemento Cd foram calculados utilizando 10 medidas do branco analítico. Para o cálculo do LOD e do LOQ foram utilizadas as equações 1.1 e 1.2, respectivamente.

$$\text{LOD } (\mu\text{g L}^{-1}) = \frac{3 \times \sigma}{a} \quad (\text{Equação 1.1})$$

$$\text{LOQ } (\mu\text{g L}^{-1}) = \frac{10 \times \sigma}{a} \quad (\text{Equação 1.2})$$

σ = desvio padrão de 10 medidas do branco analítico

a = coeficiente angular da curva de calibração

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) para determinação de Cd por GFAAS, utilizando-se as condições otimizadas, foram $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,60 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os LOD e LOQ para determinação de Pb por GFAAS, utilizando-se as condições otimizadas, foram $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,66 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Após a otimização das condições experimentais, foram realizadas as determinações de Cd e Pb por GFAAS.

1.4.2. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCEDIMENTOS AVALIADOS

O procedimento 1, empregado inicialmente neste trabalho, foi o proposto por VIERIRA et al. (2005). Os autores empregaram nos estudos amostras de solo provenientes do NIST (San Joaquin Soil SRM 2709, Gaithersburg, MD, EUA) e do programa interlaboratorial de controle de qualidade - ISE (93.2 S2, 93.2 S3, 93.2 S4, 95.1 S3, 95.1 S4, 95.4 S2, 97.4 S3; 98.2 S1 e 98.2 S4, Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, Holanda). Os resultados obtidos indicaram que o

procedimento proposto foi eficiente para a decomposição e recuperação superior a 90% dos teores certificados para as amostras de solo NIST 2709 e ISE 92.2 S2. Resultados similares aos de VIEIRA et al. (2005) foram obtidos neste trabalho para a amostra de solo NIST 2709.

Contudo, o mesmo procedimento, quando aplicado aos solos LVef e LVd, empregados neste estudo, apresentou dissolução incompleta de silicatos na solução final (FIGURA 1.12). Os silicatos constituem a maior e mais importante classe dos constituintes minerais das rochas e conseqüentemente dos solos. Em mineralogia são divididos de acordo com a sua estrutura molecular. Dentre esses, as argilas, feldspatos e quartzo são os silicatos mais comumente encontrados nos solos.

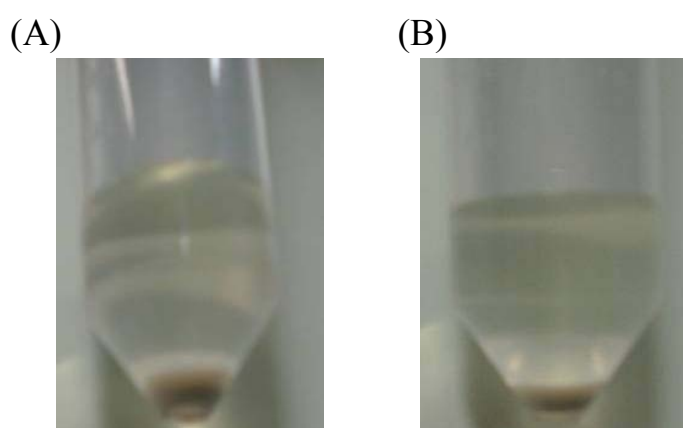


FIGURA 1.12 - Silicatos insolúveis após decomposição segundo o procedimento 1 (VIEIRA et al., 2005). Amostras (A) LVef e (B) LVd.

A presença de silicatos insolúveis após a decomposição total dos solos é, provavelmente, devida à alta concentração nos latossolos, o que difere significativamente das características apresentadas pela amostra certificada NIST 2709. Assim, apesar do procedimento sugerido por VIEIRA et al. (2005) apresentar teores de recuperação acima de 90% para o Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para a amostras certificada (TABELA 1.10), o mesmo foi modificado a fim de promover a decomposição total das amostras de solos LVef e LVd.

O procedimento proposto neste trabalho, denominado de procedimento 2, consiste no emprego de água régia invertida, H_2O_2 e HF para a decomposição, e na inclusão de tempos para que ocorra pré-digestão de 1 hora para a água régia invertida e de 30 min para o H_2O_2 , além de 48 horas de agitação com HF. Tais alterações aumentaram a eficiência do procedimento de decomposição e propor uma metodologia de decomposição para solos com altos teores de silicatos. A separação das fases (líquida e sólida) foi realizada para a dissolução do material silicatado sólido pelo HF concentrado (VIEIRA et al., 2005) e o tempo de agitação foi adotado para melhorar a eficiência na dissolução dos silicatos.

Os teores de recuperação (%) obtidos após a decomposição da amostra certificada NIST 2709 por meio do procedimento 2 mostraram que o emprego de água régia invertida promoveu a dissolução dos analitos, a adição do H_2O_2 , a decomposição da matéria orgânica, as pré-digestões, maior eficiência dos mesmos, e a adição de HF ao precipitado e sua agitação por 48 horas promoveu a solubilização dos silicatos. Com isso, pode-se observar que o procedimento sugerido foi eficiente na decomposição total da amostra certificada NIST 2709, fornecendo teores de recuperação acima de 90% para os elementos Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (TABELA 1.10). A formação de fluoretos insolúveis foi evitada pela separação por centrifugação do sobrenadante, tendo sido o HF adicionado apenas ao sólido residual resultante após a decomposição conforme descrito por VIEIRA et al. (2005).

Assim, quando comparados os procedimentos 1 e 2, podem ser observados teores de recuperação similares para a amostra certificada NIST 2709, maior eficiência do procedimento 2 na dissolução total de silicatos para os solos LVef e LVd, e diferenças significativas entre os teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para os solos, LVef e LVd. Estes resultados sugerem que o procedimento proposto neste trabalho é diferente do procedimento 1, diferença esta confirmada a partir do teste *t* pareado, onde para todos os elementos o valor de *t* calculado foi superior ao valor do *t* crítico (2,4) (TABELA 1.11).

TABELA 1.10 - Recuperação de Ba, Cd Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para a amostra certificada NIST 2709 submetida ao procedimento 1 e 2.

| Elementos | Teores de Recuperação (%) | |
|-----------|---------------------------|----------------|
| | Procedimento 1 | Procedimento 2 |
| Ba | 99 ± 3 | 98 ± 2 |
| Cd | 91 ± 3 | 95 ± 5 |
| Cr | 95 ± 8 | 99 ± 2 |
| Cu | 92 ± 2 | 103 ± 5 |
| Ni | 101 ± 2 | 93 ± 8 |
| Pb | 95 ± 3 | 99 ± 3 |
| Zn | 96 ± 2 | 90 ± 4 |

TABELA 1.11 - Resultados obtidos no teste t pareado ($p < 0,05$) para os procedimentos 1 e 2.

| Elementos | t calculado |
|-----------|---------------|
| Ba | 4,5 |
| Cr | 7,4 |
| Cu | 3,1 |
| Ni | 3,1 |
| Zn | 4,7 |

t crítico: 2,4

Os valores de Cd não foram incluídos nos cálculos do teste t pois os teores obtidos apresentarem-se abaixo do LOD ($<0,18 \mu\text{g g}^{-1}$).

Outros procedimentos distintos dos apresentados nesse capítulo foram realizados para a decomposição total das amostras de solo, e em geral variaram quanto à mistura de ácidos empregada e tempos de pré-digestão e agitação. Contudo, não são apresentados devido aos teores de recuperação e dissolução de silicatos serem insatisfatórios, se comparados ao procedimento 2.

A partir dos resultados obtidos, o procedimento 2 foi adotado para a decomposição das 32 amostras de solo coletadas ao longo dos 11 anos de adição de lodo de esgoto (TABELA 1.7).

Quanto ao emprego de solução de água régia invertida ($3\text{HNO}_3:1\text{HCl}$), ao invés da solução de água régia ($1\text{HNO}_3:3\text{HCl}$), apesar de apresentar resultados semelhantes, a escolha se deu em função da interferência dos cloretos nas determinações por GFAAS, que podem ocasionar perdas do elemento, além de atacar o grafite, mesmo recoberto piroliticamente.

1.4.3. TEORES TOTAIS DE Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb E Zn NAS AMOSTRAS DE SOLO.

Os teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para as amostras dos solos LVef e LVd digeridas segundo o procedimento 2 são apresentados nas TABELAS 1.12 e 1.13, respectivamente.

TABELA 1.12 - Teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para o LVef.

| Amostras | Tratamentos | Ano | -----µg g ⁻¹ ----- | | | | |
|----------|-----------------------|-----|-------------------------------|----------|----------|------------|----------|
| | | | Ba | Cr | Cu | Ni | Zn |
| 1 | Testemunha | 7 | 225 ± 5 | 119 ± 2 | 191 ± 1 | 48,0 ± 0,3 | 180 ± 4 |
| 2 | 20 t ha ⁻¹ | 7 | 238 ± 1 | 115 ± 2 | 190 ± 2 | 44,4 ± 0,1 | 189 ± 1 |
| 3 | Testemunha | 8 | 219 ± 1 | 112 ± 2 | 202 ± 2 | 49 ± 5 | 188 ± 4 |
| 4 | 5 t ha ⁻¹ | 8 | 213 ± 3 | 119 ± 6 | 196 ± 2 | 53 ± 6 | 195 ± 2 |
| 5 | 10 t ha ⁻¹ | 8 | 214 ± 4 | 116 ± 1 | 197 ± 2 | 48 ± 6 | 198 ± 2 |
| 6 | 20 t ha ⁻¹ | 8 | 224 ± 9 | 126 ± 6 | 209 ± 3 | 56 ± 2 | 225 ± 6 |
| 7 | Testemunha | 10 | 226 ± 2 | 123 ± 6 | 206 ± 9 | 51 ± 2 | 193 ± 12 |
| 8 | 5 t ha ⁻¹ | 10 | 220 ± 3 | 125 ± 12 | 199 ± 12 | 52 ± 8 | 198 ± 8 |
| 9 | 10 t ha ⁻¹ | 10 | 221 ± 9 | 128 ± 1 | 211 ± 6 | 58 ± 3 | 224 ± 9 |
| 10 | 20 t ha ⁻¹ | 10 | 234 ± 3 | 138 ± 3 | 212 ± 2 | 55 ± 3 | 248 ± 1 |
| 11 | Testemunha | 11 | 223 ± 2 | 121 ± 3 | 208 ± 7 | 52 ± 3 | 194 ± 7 |
| 12 | 5 t ha ⁻¹ | 11 | 225 ± 1 | 130 ± 4 | 210 ± 3 | 51 ± 2 | 224 ± 3 |
| 13 | 10 t ha ⁻¹ | 11 | 228 ± 2 | 134 ± 2 | 214 ± 2 | 52,9 ± 0,3 | 231 ± 4 |
| 14 | 20 t ha ⁻¹ | 11 | 233 ± 2 | 138 ± 2 | 220 ± 3 | 51 ± 4 | 254 ± 4 |

TABELA 1.13 - Teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para o LVd.

| Amostras | Tratamentos | Ano | Ba | Cr | Cu | Ni | Zn |
|----------|-----------------------|-----|-------------------------------|----------|------------|-----------|------------|
| | | | -----µg g ⁻¹ ----- | | | | |
| 15 | Testemunha | 1 | 31 ± 1 | 85 ± 2 | 15,9 ± 0,2 | 20 ± 8 | 23,7 ± 0,2 |
| 16 | 5 t ha ⁻¹ | 1 | 39 ± 10 | 84 ± 13 | 19 ± 7 | 17 ± 3 | 29 ± 8 |
| 17 | 10 t ha ⁻¹ | 1 | 32 ± 5 | 91 ± 7 | 11,8 ± 0,4 | 14 ± 6 | 15 ± 1 |
| 18 | 20 t ha ⁻¹ | 1 | 27,8 ± 0,2 | 104 ± 5 | 10,3 ± 0,4 | 15 ± 1 | 14,8 ± 0,4 |
| 19 | Testemunha | 7 | 27 ± 7 | 73 ± 14 | 14 ± 2 | 5,5 ± 1 | 62 ± 40 |
| 20 | 20 t ha ⁻¹ | 7 | 40 ± 4 | 112 ± 24 | 29 ± 2 | 28 ± 11 | 92 ± 14 |
| 21 | testemunha | 8 | 28 ± 6 | 80 ± 9 | 13 ± 4 | 7,0 ± 0,1 | 25 ± 4 |
| 22 | 5 t ha ⁻¹ | 8 | 74 ± 1 | 96 ± 7 | 59 ± 5 | 22 ± 5 | 84 ± 5 |
| 23 | 10 t ha ⁻¹ | 8 | 41 ± 2 | 105 ± 9 | 25 ± 2 | 8 ± 1 | 64 ± 2 |
| 24 | 20 t ha ⁻¹ | 8 | 38 ± 4 | 107 ± 14 | 25 ± 1 | 6 ± 5 | 54 ± 1 |
| 25 | testemunha | 10 | 32 ± 1 | 87 ± 7 | 14,2 ± 0,2 | 17 ± 4 | 29 ± 2 |
| 26 | 5 t ha ⁻¹ | 10 | 38 ± 1 | 94 ± 6 | 20 ± 1 | 17 ± 7 | 49 ± 2 |
| 27 | 10 t ha ⁻¹ | 10 | 50 ± 3 | 114 ± 7 | 30 ± 1 | 14 ± 3 | 72 ± 3 |
| 28 | 20 t ha ⁻¹ | 10 | 49 ± 2 | 126 ± 23 | 31 ± 1 | 17 ± 3 | 88 ± 8 |
| 29 | testemunha | 11 | 33 ± 5 | 90 ± 6 | 14,1 ± 0,2 | 6 ± 9 | 27,3 ± 0,2 |
| 30 | 5 t ha ⁻¹ | 11 | 37 ± 2 | 90 ± 4 | 19 ± 1 | 18 ± 7 | 41,7 ± 0,2 |
| 31 | 10 t ha ⁻¹ | 11 | 50 ± 3 | 120 ± 22 | 30 ± 1 | 9 ± 13 | 40 ± 1 |
| 32 | 20 t ha ⁻¹ | 11 | 44,3 ± 0,2 | 104 ± 9 | 29,0 ± 0,3 | 7,5 ± 0,2 | 114 ± 58 |

Os solos testemunha, ou seja, os solos que não receberam a adição de lodo de esgoto, apresentaram teores detectáveis de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn. Essa concentração, denominada de concentração total natural, depende principalmente do tipo de material de origem sobre o qual o solo foi formado, dos processos de formação e da composição e proporção dos componentes da fase sólida do solo (AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Outros trabalhos encontrados na literatura (FADIGAS et al., 2006; ROVERS et al., 1983; SANTOS FILHO e ROCHA, 1982; SOUZA et al., 1996), relacionam alguns atributos do solo com o conteúdo de elementos potencialmente tóxicos,

mostrando correlação positiva entre o teor de argila e ferro e os teores totais de elementos potencialmente tóxicos. Por isso, foram observadas grandes variações nos teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn entre os dois tipos de solo analisados, sendo os maiores teores observados no LVef, solo argiloso com altos teores de óxidos de Fe.

A diferença significativa entre os solos analisados pode ser observada mais claramente a partir do gráfico de *scores* (FIGURA 1.13) obtido a partir dos valores médios de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para as 32 amostras de solos. Segundo a PC1 (92%) ficou clara a separação entre os dois tipos de solo.

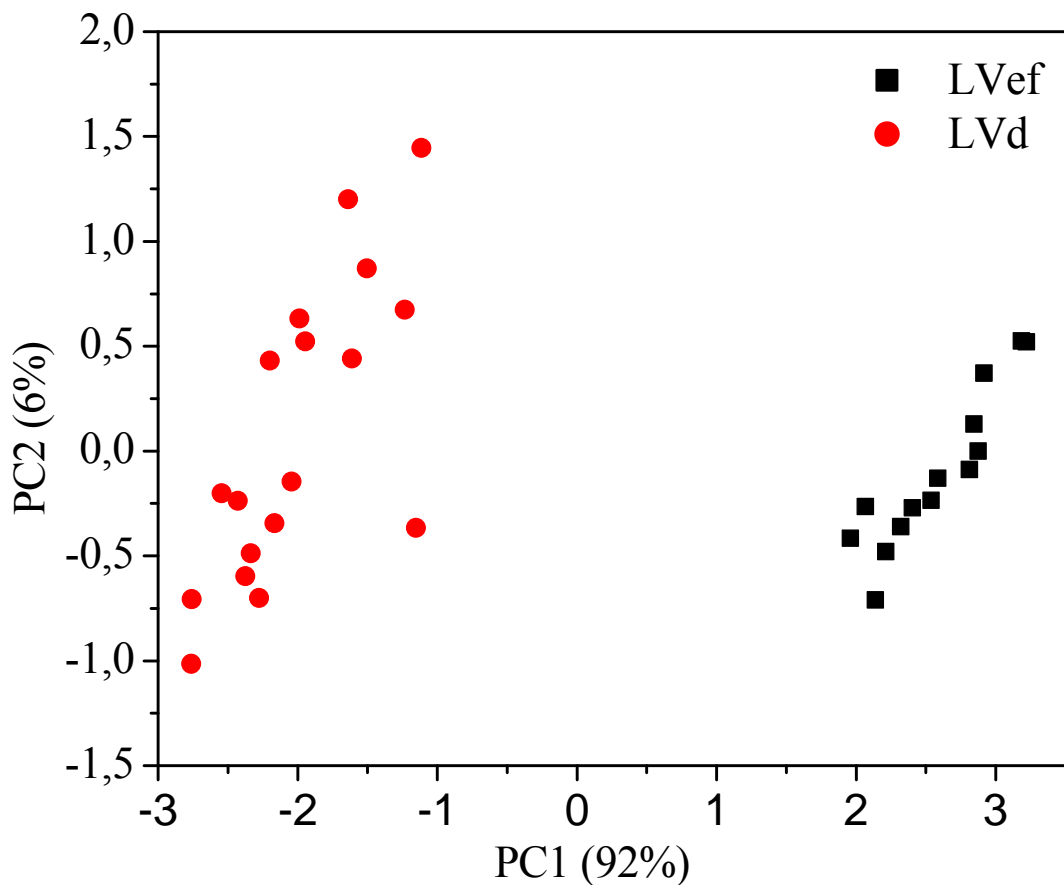


FIGURA 1.13 - Gráfico de *scores* PC1 versus PC2 para as 32 amostras de solos.

O gráfico de *loadings* (FIGURA 1.14) mostrou que os teores de Ba, Cu, Ni e Zn são responsáveis pela caracterização do LVef, enquanto os teores de Cr, responsável pela caracterização do LVd.

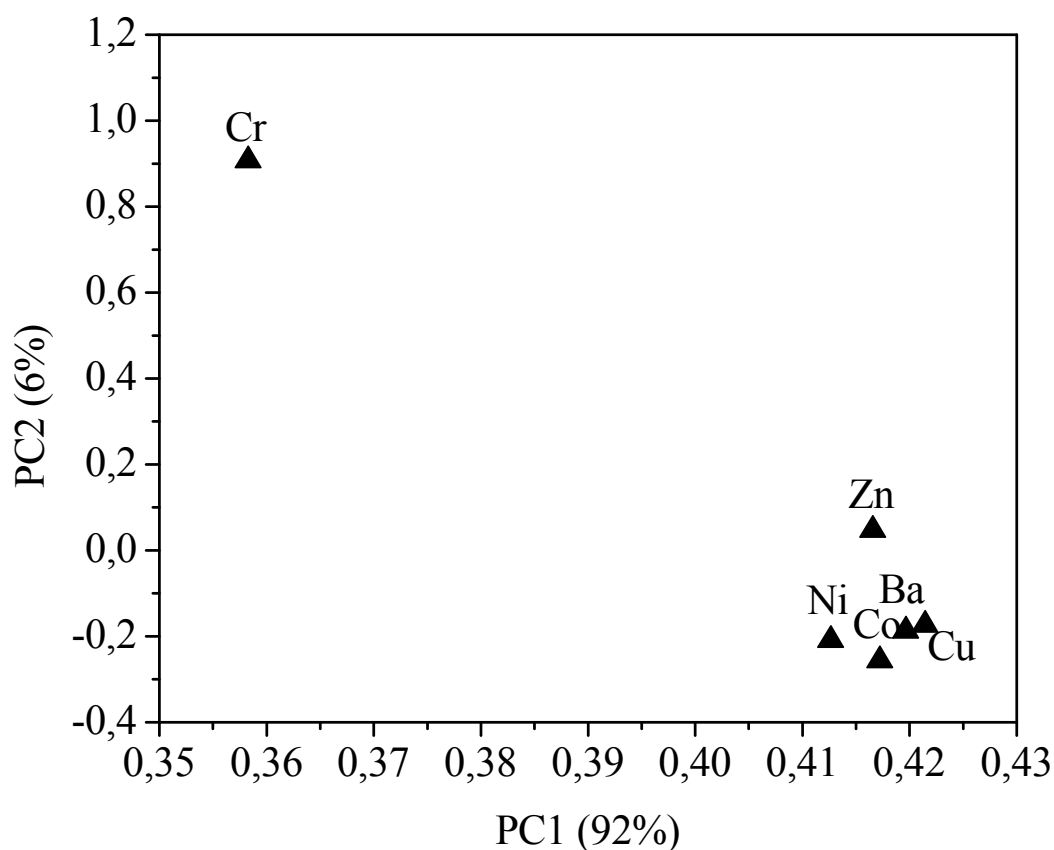


FIGURA 1.14 - Gráfico de loadings PC1 *versus* PC2.

A adição de lodo de esgoto durante 11 anos consecutivos aos solos promoveu aumentos nos teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn (TABELAS 1.12 e 1.13). Para o LVef, foram observados aumentos nos teores de Ba, Cr e Zn entre os tratamentos e nos teores de Cr, Cu, Ni e Zn entre os anos, sendo a maior diferença observada para o Zn, que variou de 189 para 254 $\mu\text{g g}^{-1}$ para os solos coletados no 7º e 11º ano após a adição de 20 t ha^{-1} de lodo de esgoto, respectivamente. Para o LVd, foram observados aumentos nos teores de Ba, Cr, Cu e Zn devido aos tratamentos e nos teores de Ba, Cu e Zn devido a adição de lodo de esgoto durante 11 anos consecutivos. Assim como para o LVef, o aumento mais significativo foi observado para o Zn, que variou de 14,8 para 114 $\mu\text{g g}^{-1}$ para os solos coletados no 1º e 11º ano do experimento em campo, respectivamente no tratamento com 20 t ha^{-1} .

O aumento significativo para os teores de Zn em solos submetidos a adição de lodo de esgoto confirmam a presença desse elemento no lodo de esgoto aplicado ao solo e corroboram com os obtidos por NOGUEIRA et al. (2008), os quais observaram incrementos nos teores totais de Zn no solo após a adição de lodo de esgoto durante 9 anos consecutivos e, com os resultados obtidos por OLIVEIRA e MATIAZZO, (2001), MARTINS et al., (2003) e OLIVEIRA et al., (2005).

Além do aumento nos teores de Zn, também foram observados incrementos nos teores de Ba (IPPOLITO e BARBARICK, 2006), Cd (FRANCO, 2009); Cr (OLIVEIRA e MATIAZZO, 2001), Cu (OLIVEIRA e MATIAZZO, 2001; FRANCO, 2009) e Ni (FRANCO, 2009), devido a adição de lodo de esgoto ao solo.

Comparando o acúmulo de elementos potencialmente tóxicos no LVef e LVd, em razão de aplicações sucessivas de lodo de esgoto, vemos diferença significativa para todos os elementos, sendo os maiores teores observados no LVef (TABELAS 1.12 e 1.13).

Devido à diferença significativa entre o LVef e o LVd, a avaliação estatística dos dados foi realizada separadamente para cada solo. Nas FIGURAS 1.15 e 1.16 são apresentados os gráficos de *scores* e *loadings* para o LVef, respectivamente, e nas FIGURAS 1.17 e 1.18 são apresentados os gráficos de *scores* e *loadings* para o LVd, respectivamente.

A PCA obtida a partir dos valores médios de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para o LVef mostrou que, com apenas duas componentes principais, é possível descrever 84% dos resultados obtidos, sendo 59% da variância total descrita pela primeira componente principal (PC1) e 25% pela segunda componente principal (PC2) (FIGURA 1.15). Contudo, não foi observada a formação de grupos segundo o tratamento ou ano agrícola, apenas a separação das amostras coletadas no 7º ano de experimento das amostras coletadas nos demais anos agrícolas. A partir do gráfico de *loadings* (FIGURA 1.16) pode ser observado

que o Ba é responsável pela caracterização das amostras coletadas no 7º ano e o Cr, Cu, Ni e Zn pelas amostras coletadas nos demais anos agrícolas.

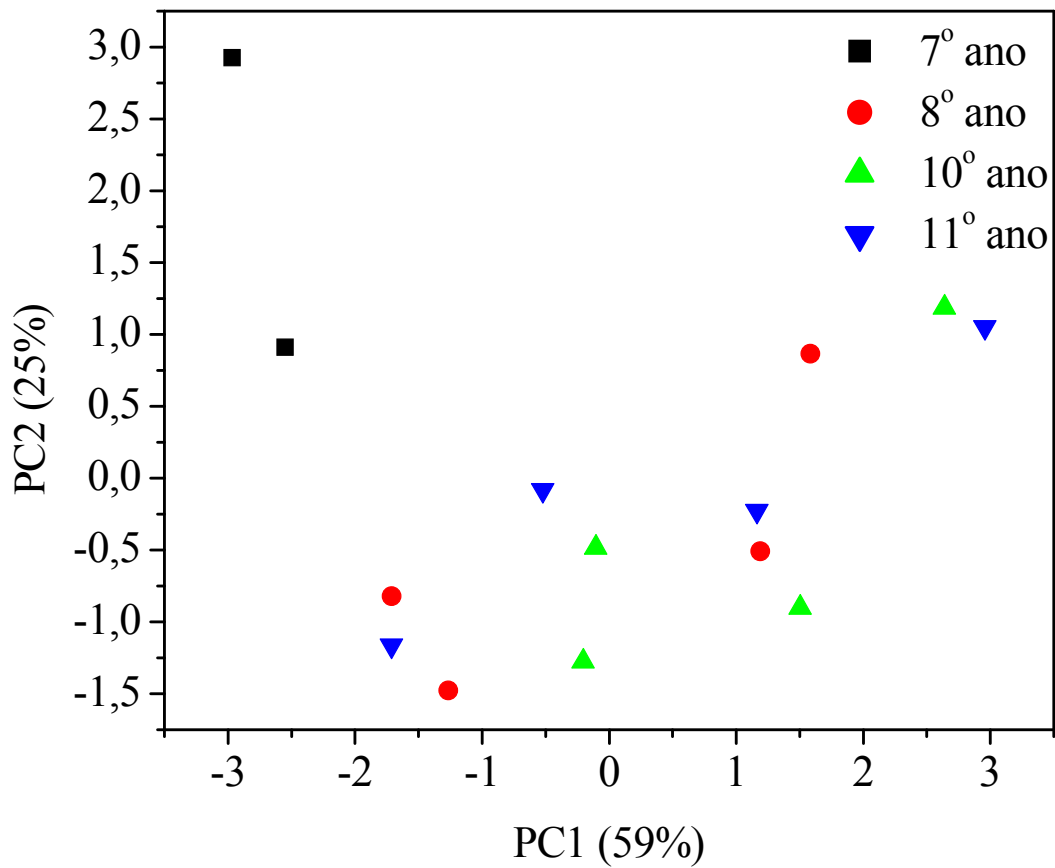


FIGURA 1.15 - Gráfico de *scores* PC1 versus PC2 para as amostras de LVeF .

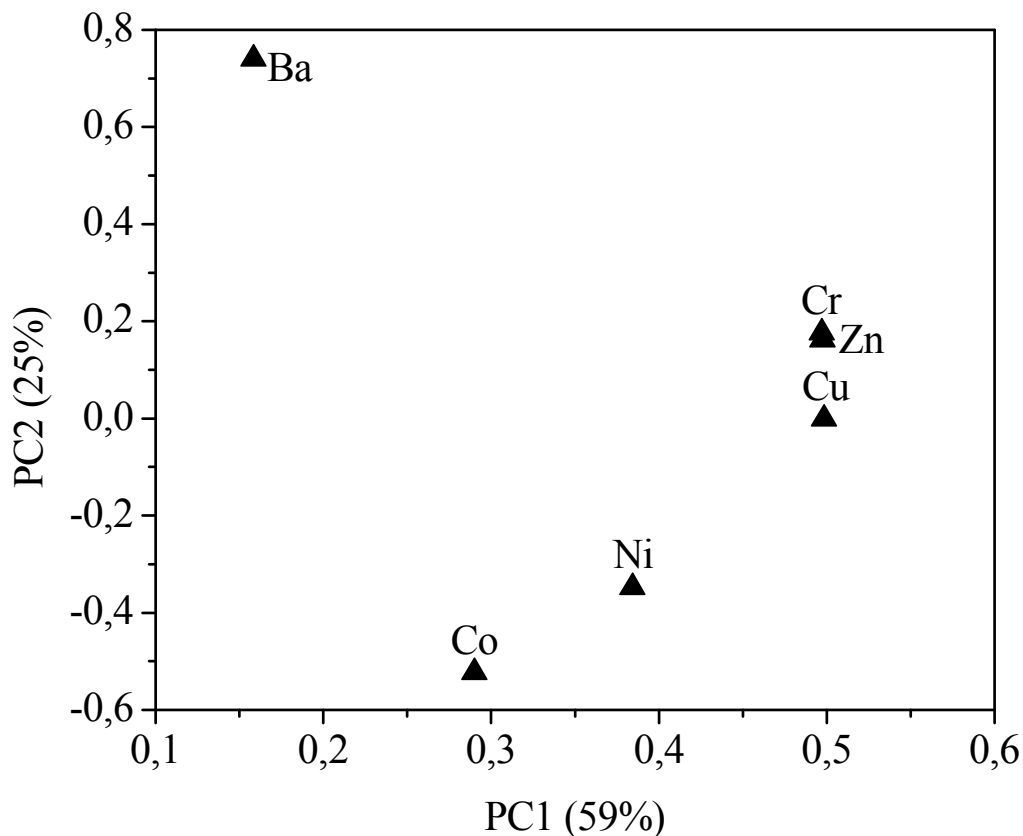


FIGURA 1.16 - Gráfico de *loadings* PC1 versus PC2 para as amostras de LVef.

O gráfico obtido a partir da PC2 (25%) versus PC3 (9%) para os valores médios de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn das amostras de LVd, mostrou a separação das amostras segundo os tratamentos (FIGURA 1.17). A separação foi observada segundo a PC2, onde as amostras referentes aos tratamentos testemunha e 5 t ha⁻¹ apresentaram valores negativos e as amostras referentes aos tratamentos 10 e 20 t ha⁻¹ apresentaram valores positivos. O gráfico de *loadings* (FIGURA 1.18) mostra a distribuição das variáveis.

O gráfico de scores (FIGURAS 1.17) é caracterizado como a melhor separação observada para o LVd, assim não foram apresentados os gráficos de scores da PC1 versus PC2 ou PC1 versus PC3, visto que os mesmos não mostraram separação clara entre os solos segundo os tratamentos ou anos de aplicação.

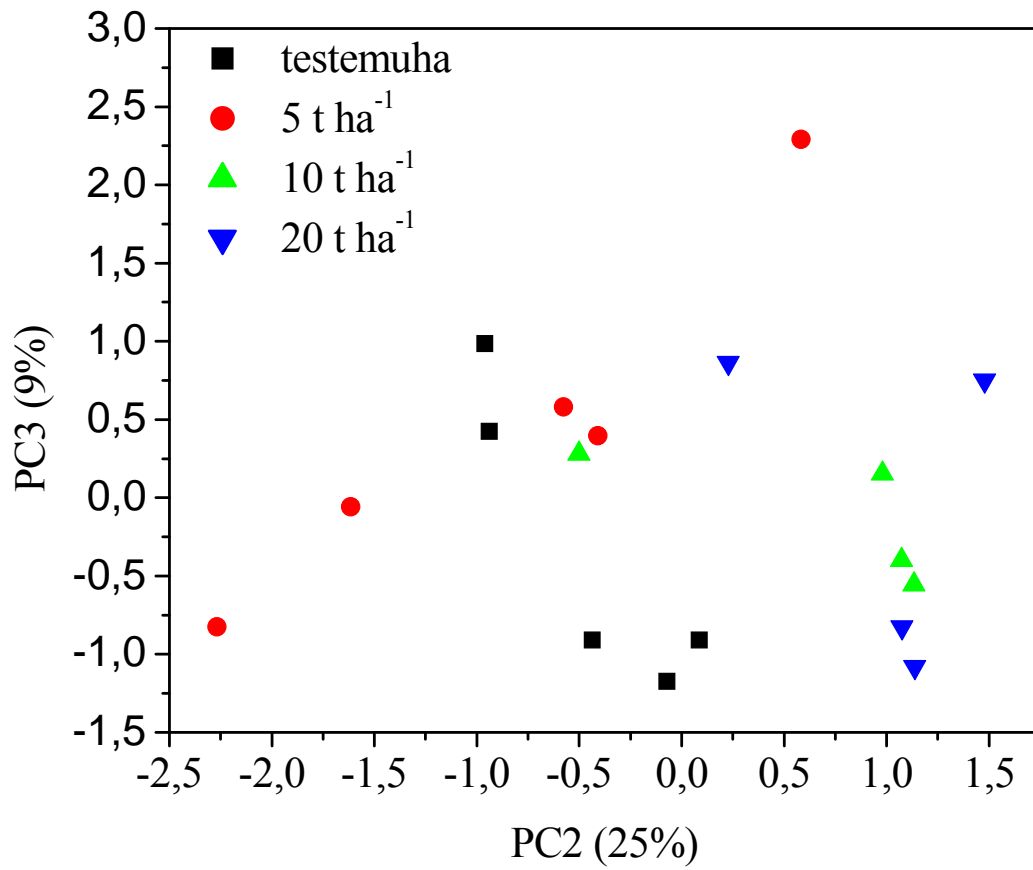


FIGURA 1.17 - Gráfico de *scores* PC2 versus PC3 para as amostras de LVd.

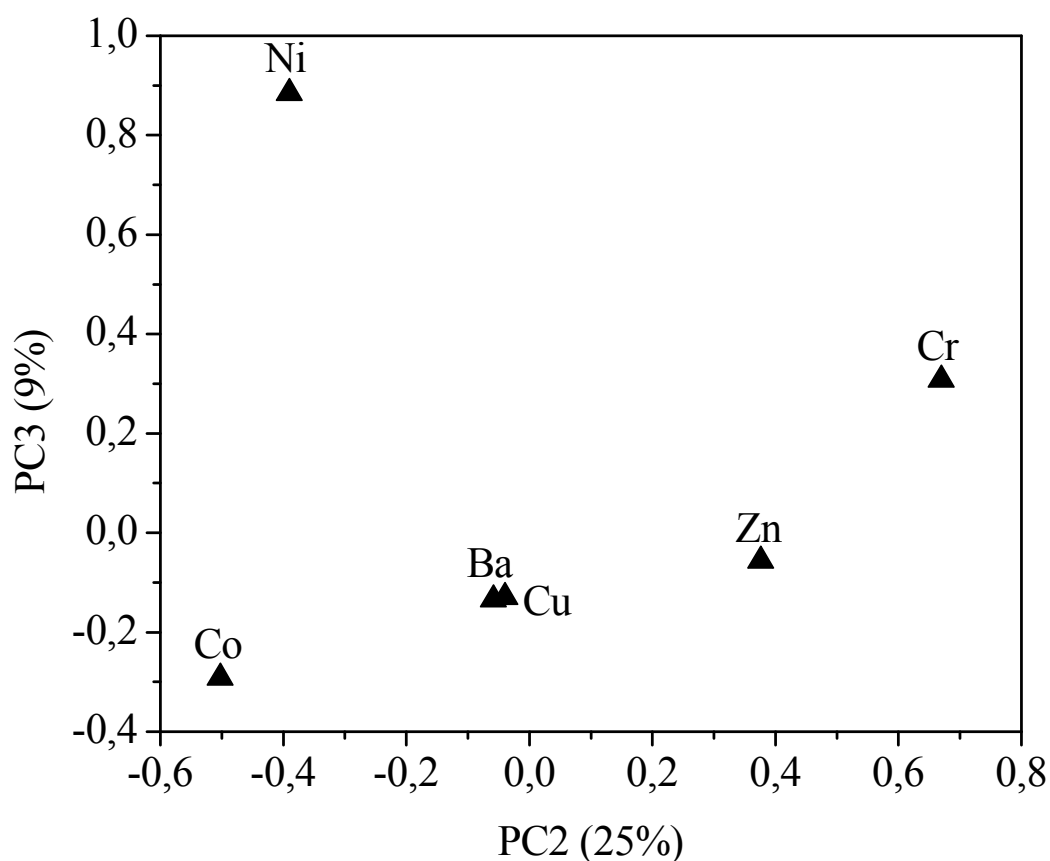


FIGURA 1.18 - Gráfico de *loadings* PC2 versus PC3 para as amostras de LVd.

1.4.4. IMPORTÂNCIA AGRONÔMICA DO USO AGRÍCOLA DO LODO DE ESGOTO.

Do ponto de vista agronômico, quando os limites de elementos potencialmente tóxicos no lodo se encontram abaixo dos estabelecidos pela Legislação CONAMA 375 a adição de lodo de esgoto ao solo é uma boa alternativa para a disposição final desse resíduo, visto que permite a ciclagem de nutrientes de plantas e o aumento da disponibilidade desses elementos, promovendo, com isso, melhoria na fertilidade do solo além de melhoria nas propriedades físicas e o aumento na produtividade das culturas (MELO e MARQUES, 2000).

Vários trabalhos destacam a importância dessa prática agrícola em relação à produtividade e à fertilidade. MELO et al. (2007) observaram que a utilização do lodo (67,5 t ha⁻¹, base seca) como fertilizante para a cultura do

milho propiciou produtividade de grãos superior ($8,6 \text{ t ha}^{-1}$) às obtidas com aplicação de adubos minerais ($5,6 \text{ t ha}^{-1}$). SILVA et al. (2002) também verificaram maior produtividade de grãos de milho ($6,2 \text{ t ha}^{-1}$) em relação à testemunha absoluta ($2,2 \text{ t ha}^{-1}$) e à adubação com NPK ($3,9$ a $4,7 \text{ t ha}^{-1}$) por três anos, após uma única aplicação de lodo de esgoto, demonstrando seu efeito residual. LEMAINSKI e SILVA (2006), utilizando lodo de esgoto da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal, concluíram que, em média, o lodo foi 21% mais eficiente na produção de grãos de milho, quando comparado ao fertilizante mineral, obtendo produtividade média dois cultivos acima de $6,50 \text{ t ha}^{-1}$ nas doses de 30 e 45 t ha^{-1} de lodo de esgoto úmido.

A norma P4230 da CETESB, estabelece esses limites, os quais são apresentados na TABELA 1.14. Além desses limites, a norma também estabelece a carga máxima acumulada de elementos potencialmente tóxicos pela aplicação do lodo.

TABELA 1.14 - Carga máxima acumulada de elementos pela aplicação do lodo (CETESB, 1999) e teores de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em $\mu\text{g g}^{-1}$ determinados para solos submetidos à adição de 20 t ha^{-1} lodo de esgoto durante 11 anos consecutivos.

| Elementos | Carga máxima acumulada de elementos pela aplicação do lodo (kg ha^{-1}) | Teores de elementos potencialmente tóxicos para os solos submetidos à adição de lodo de esgoto durante 11 anos ($\mu\text{g g}^{-1}$) | |
|-----------|--|---|-------------------|
| | | LVef | LVd |
| Ba | - | 233 ± 2 | $44,3 \pm 0,2$ |
| Cd | 39 | < LOD* | < LOD* |
| Cr | - | 138 ± 2 | 104 ± 9 |
| Cu | 1500 | 220 ± 3 | $29,0 \pm 0,3$ |
| Ni | 420 | 51 ± 4 | $7,5 \pm 0,2$ |
| Pb | 300 | $0,025 \pm 0,002$ | $0,019 \pm 0,001$ |
| Zn | 2800 | 254 ± 4 | 114 ± 58 |

*< $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$

1.5. CONCLUSÕES

Os procedimentos 1 e 2 apresentaram teores de recuperação acima de 90% para Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, entretanto apenas o procedimento 2 foi eficiente na dissolução dos compostos silicatados para os solos LVef e LVd.

O procedimento 2 proposto neste trabalho mostrou que adição de água regia invertida, pré-digestões e agitação após a adição de HF proporcionam bons resultados na decomposição total de amostras de solos com altos teores de silicatos. Contudo, vale ressaltar que o uso de HF na rotina de laboratórios é pouco recomendado, por se tratar de um reagente altamente corrosivo, de difícil

manuseio e altamente tóxico ao homem. Além disso, o procedimento é bastante trabalhoso, sendo que seu desenvolvimento e aplicação atendeu às exigências da presente proposta, que pretendeu verificar a real contribuição da adição do lodo de esgoto aos diferentes solos estudados.

A aplicação do lodo de esgoto ao solo durante 11 anos consecutivos resultou em aumento significativo dos teores totais de Cr, Cu, Ni e Zn para o LVef e de Ba, Cu e Zn para o LVd.

Os teores de Ba, Cd, Ni, Pb e Zn determinados nas amostras de solos coletadas após 11 anos consecutivos de adição de 20 t ha^{-1} de lodo de esgoto apresentaram níveis abaixo dos valores estabelecidos pela norma P4230 da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, do estado de São Paulo).

A PCA realizada com todas as amostras mostrou separação entre os solos LVef e LVd, confirmando a influencia dos atributos do solo, tais como: teor de argila, matéria orgânica e conteúdo de óxidos no comportamento dos elementos potencialmente tóxicos adicionados via lodo de esgoto.

A PCA realizada somente com as 14 amostras de LVef mostrou separação entre as amostras coletadas no 7º ano do experimento em campo das demais amostras coletadas nos 8º, 10º e 11º ano agrícola.

A PCA realizada com as amostras de LVd mostrou separação entre os tratamentos, formando dois grupos, um composto pelos solos submetidos aos tratamentos testemunha e 5 t ha^{-1} e outro, pelos solos submetidos aos tratamentos 10 e 20 t ha^{-1} de lodo de esgoto.

2.1. REVISÃO DA LITERATURA

2.1.1. FRACIONAMENTO E EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

A concentração total de elementos potencialmente tóxicos no solo, apesar de bastante limitada, fornece informações importantes quanto à avaliação do nível de contaminação, poluição acumulada e até mesmo potencial deficiência onde a poluição não é o problema. Contudo, nada pode inferir sobre a disponibilidade e a mobilidade desses elementos (LOPES-MOSQUERA et al., 2000), sendo essas obtidas por meio de extração sequencial ou fracionamento químico do solo.

A extração sequencial ou fracionamento químico do solo consiste na avaliação da distribuição de um elemento entre as várias formas ou espécies, ou seja, a forma na qual um elemento está presente em uma dada matriz. Para tal determinação, uma mesma amostra é submetida a extrações contínuas, em frações definidas, cujo poder de extração aumenta a cada fração, a partir do aumento do poder de extração do reagente (extrator) a ser utilizado. O extrator modifica as propriedades que influem fortemente na interação do metal com a fase sólida, promovendo sua solubilidade para que possa ser quantificado por um método analítico conveniente. Com isso, na extração sequencial, geralmente de três a oito extratores são adicionados em sequência, de tal modo que o reagente anterior seja pouco agressivo e mais específico, e os extratores subsequentes sejam progressivamente mais energéticos ou agressivos. Ao serem adicionados sucessivamente, esses reagentes químicos extraem sequencialmente os elementos associados às diversas frações da amostra (AMARAL SOBRINHO

et al., 2009). Dessa forma, obtêm-se informações a respeito das frações químicas (quantidade do íon metálico extraída por um reagente específico), sendo as fases (espécie química que um reagente deve extrair) inferidas das primeiras. Tais métodos indicam, de acordo com o ambiente, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento (SPOSITO et al., 1982).

Como já enfatizado, a extração sequencial de elementos potencialmente tóxicos em solos e sedimentos é um procedimento que possibilita o fracionamento químico desses elementos. As informações obtidas permitem avaliar as formas geoquímicas que os elementos podem estar presentes nos solos e sedimentos, fornecendo dados relevantes quanto à mobilidade, disponibilidade, fitodisponibilidade, fitotoxicidade, dinâmica dos elementos e transformações entre as diferentes formas químicas (ARAÚJO e NASCIMENTO, 2005; MILLER et al., 1986; SILVEIRA, 2002).

2.1.2. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Diferentes métodos de extração sequencial foram desenvolvidos nas três últimas décadas com o intuito de observar o comportamento e a forma específica dos elementos em diferentes matrizes, tais como: lodo de esgoto, solos e sedimentos. Muitos deles foram adaptados, principalmente a partir dos métodos de McLAREN e CRAWFORD (1973), SHUMAN (1979) e TESSIER et al. (1979). Os dois métodos de extração sequencial mais utilizados dentre os principais métodos encontrados na literatura são os propostos por TESSIER et al. (1979) e pelo BCR (URE et al., 1993).

O método desenvolvido por TESSIER et al. (1979), foi criado para a determinação de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos, mas teve o seu uso estendido para solos contaminados. Apresenta as seguintes frações: trocável, ligada a carbonatos, óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e residual, sendo a fração trocável considerada a mais móvel e disponível e a fração

residual considerada a menos móvel ou disponível (SASTRE et al., 2001). Várias modificações foram feitas à essa metodologia, sendo que a complexidade e o número de frações solubilizadas podem variar de acordo com o procedimento de extração sequencial adotado.

O método BCR propôs uma marcha com apenas quatro etapas, incluindo a fração solúvel, redutível, oxidável e residual, para minimizar os erros acumulados em muitas etapas, que podem chegar até nove (MILLER et al., 1986) e para padronizar os procedimentos, possibilitando comparações. Foi desenvolvido e é frequentemente empregado na determinação de metais em solos e sedimentos (DAVIDSON et al., 1994; MOSSOP e DAVIDSON, 2003; VAREJÃO et al., 2009).

Os procedimentos de extração sequencial não são padronizados e várias modificações são realizadas para adaptar as metodologias às condições particulares, bem como minimizar os principais problemas encontrados na extração sequencial.

Poucas foram as tentativas de desenvolver um fracionamento químico específico para solos sob clima tropical. Uma primeira tentativa neste sentido foi realizada por GOMES et al. (1997). Segundo os autores, o esquema de fracionamento sugerido era mais adequado para solos tropicais que a metodologia sugerida por TESSIER et al. (1979) porque, entre outros aspectos, elimina a fração associada a carbonatos.

Neste trabalho, é destacado o método adaptado por SILVEIRA et al. (2006), os quais também propuseram um procedimento de extração sequencial para solos sob clima tropical, adaptados de dois esquemas amplamente utilizados: TESSIER et al. (1979) e AHNSTROM e PARKER (1999). Segundo os autores, o procedimento de extração sequencial forneceu importantes resultados para os latossolos, solos com altos teores de óxidos de Fe e Mn, e de grande ocorrência em todo o Estado de São Paulo. Na sequência de reagentes utilizados no método SILVEIRA et al. (2006) determinam-se as seguintes frações: solúvel ou trocável, adsorvida na superfície, ligada à matéria

orgânica, ligada a óxidos de Mn, ligada a óxidos de Fe e residual (TABELA 2.1.).

2.1.3. EXTRATORES

Grande número de extratores tem sido usado para isolar e extrair elementos, tanto essenciais quanto tóxicos, de uma fase determinada do solo. Muitos desses extratores, entretanto, são menos específicos, dependendo das características do solo, da matéria orgânica, etc. Dentre estes destacamos alguns extratores que são utilizados no procedimento sugerido por SILVEIRA et al. (2006), que trata especificamente de solos tropicais (TABELA 2.1).

2.1.3.1. SAIS NEUTROS

A troca e a liberação de cátions são promovidas por extração com solução de eletrólito forte. Sais de ácidos e bases fortes, como CaCl_2 , KNO_3 e MgCl_2 , têm sido usados para a extração da fração solúvel ou trocável, presente na maioria dos procedimentos de extração sequencial, a qual é considerada a mais móvel ou disponível das frações (SASTRE et al., 2001). Esses extratores não atacam os aluminossilicatos e nem os minerais que estão presentes como óxidos e, diferentemente dos sais de bases fracas, não alteram o pH da extração.

2.1.3.2. ACETATO DE SÓDIO

Muitos elementos presentes na fase carbonato são dissolvidos por acetato de sódio acidificado a pH 5,0 com ácido acético. O ácido acético também desloca íons metálicos especificamente ligados à matéria orgânica e às superfícies de minerais silicatados e óxidos de Fe, Mn e Al, os quais requerem prótons em troca para liberá-los (URE e QUEVAUVILLER, 1996).

2.1.3.3. HIPOCLORITO DE SÓDIO

Hipoclorito de sódio é um agente oxidante comumente usado para dissolver matéria orgânica do solo. É usado para estimar teores de elementos potencialmente tóxicos “ligados na forma de compostos orgânicos” (SHUMAN, 1979; MILLER et al., 1986). O NaOCl é normalmente empregado em valores de pH 9,6 (MILLER et al., 1986), segundo SHUMAN (1985) nessas condições é seletivo e capaz de remover completamente o carbono orgânico. Em valores de pH mais elevados, podem ocorrer perdas de analitos durante a oxidação com hipoclorito por reprecipitação (MILLER et al., 1986).

2.1.3.4. CLORIDRATO DE HIDROXILAMINA

O cloridrato de hidroxilamina, empregado em valores de pH entre 1 e 2 é um agente redutor moderado e é utilizado na redução dos óxidos de Fe e Mn, liberando elementos potencialmente tóxicos adsorvidos ou oclusos nestes óxidos. Sua eficiência aumenta com a temperatura e acidez. Em diferentes valores de pH e de temperatura, a hidroxilamina tem comportamento diferenciado, pois dissolve formas mais cristalinas de Fe e Mn em temperatura elevada e valor de pH baixo. Porém, em temperatura ambiente e meio ácido, aparentemente reage com uma faixa menor de óxidos amorfos (LÃ, 1998).

2.1.3.5. ÁCIDO OXÁLICO E OXALATO ÁCIDO DE AMÔNIO

O ácido oxálico é um agente quelante e redutor para o Fe^{3+} , sendo utilizado na determinação de óxidos de Fe de baixa cristalinidade e de elementos potencialmente tóxicos associados a esses óxidos. A ação do ácido oxálico e seu sal de amônio é muito sensível à radiação luminosa, pois pode provocar a dissolução da hematita quando submetido à radiação ultravioleta (UV) (366 nm) (DE ENDREDY, 1963). O oxalato ácido de amônio reage com as fases óxido de Mn e de Fe, sendo efetivo, em ausência de luz, na dissolução de óxidos amorfos e, na presença de radiação UV, na dissolução de óxidos cristalinos. Uma desvantagem é que os oxalatos são pouco solúveis em amostras calcárias, e o

Pb²⁺ pode precipitar ou co-precipitar com o oxalato de cálcio (URE e QUEUVAVILLER, 1996). Muitos pesquisadores têm adotado os dois extremos: no escuro ou sob radiação UV (McLAREN e CRAWFORD, 1973; SHUMAN, 1979; MILLER et al., 1986).

2.1.3.6. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Peróxido de hidrogênio é geralmente usado para mineralizar a matéria orgânica do solo e liberar elementos nela retidos. Frequentemente, é usado em meio ácido (pH 2,0), o que pode ter outros efeitos não relacionados com o peróxido, mas que evita a precipitação de hidróxidos metálicos. Entretanto, a oxidação de todas as formas da matéria orgânica com peróxido não é completa. Há extratores mais eficientes, porém eles podem atacar a rede cristalina de silicatos e assim alterar os resultados (TESSIER et al., 1979).

2.1.3.7. ÁCIDOS FORTES (CONCENTRADOS)

Os elementos potencialmente tóxicos ou a fração residual do solo após a extração sequencial são obtidos por meio da digestão com ácidos concentrados. Muitas combinações de ácidos têm sido empregadas, dentre essas: HNO₃ 1 mol L⁻¹; HNO₃ 4 mol L⁻¹ (SPOSITO et al., 1982); HF 20 mol L⁻¹ e HClO₄ 4 mol L⁻¹ (TESSIER et al., 1979) e HF 20 mol L⁻¹ (MILLER et al., 1986).

Contudo, nesse trabalho será empregado o procedimento 2, descrito no Capítulo 1, o qual é realizado em sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas e utiliza água régia invertida, H₂O₂ e HF, ácidos que se mostraram eficientes na decomposição total dos solos LVef e LVd.

A dificuldade de comparar os resultados de estudos de fracionamento deve-se ao grande número de métodos de extração sequencial existente, a variedade de extratores utilizados, bem como a falta de padronização das condições experimentais. Uma pequena variação nas condições experimentais de determinado procedimento de extração sequencial pode

provocar variação na distribuição dos elementos nas várias frações do solo ou do sedimento (RAURET et al., 1989). Contudo, a despeito de tais dificuldades, a extração sequencial ainda é o procedimento mais utilizado para o estudo de solos e sedimentos contaminados e contribui na avaliação de dados experimentais quanto à disponibilidade e à mobilidade de elementos potencialmente tóxicos (DAVIDSON et al., 1994; TACK et al., 1996) (TABELA 2.1).

2.1.4. DESVANTAGENS DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Apesar de seu numeroso uso em estudos ambientais e da possibilidade de avaliar, a longo prazo, a redistribuição dos elementos com o tempo, a extração sequencial apresenta algumas desvantagens. As principais limitações relacionadas ao emprego de procedimentos de extração sequencial se referem à baixa seletividade dos extratores e, a redistribuição e readsorção de elementos em fases posteriores.

A seletividade dos procedimentos é relativa, sendo que os extratores escolhidos para as diversas frações devem dissolver a maior quantidade de uma fração e a menor de outras (SHUMAN, 1991). A ordem dos reagentes nos esquemas de extração sequencial exige, também, considerações na sua seletividade para evitar ou minimizar a solubilização de outras frações (MILLER et al., 1986). Geralmente, no processo de fracionamento é obedecida uma sequência, na qual parte-se de um extrator menos agressivo e termina com o extrator mais agressivo, e das menores para as maiores temperaturas e tempo de agitação. A falta de seletividade dos extratores é uma das principais responsáveis pela baixa eficiência dos métodos (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

TABELA 2.1 – Métodos de extração sequencial de elementos potencialmente tóxicos em solos e sedimentos

| Autor | Nº de frações | Fração solúvel e/ou facilmente Trocável | Fração ácido solúvel e, ou, especificamente Trocável | Fração ligada aos óxidos | Fração associada a matéria orgânica | Fração residual ou quantidade total |
|---------------------------|---------------|--|---|---|---|--|
| McLaren e Crawford (1973) | 5 | CaCl ₂ 0,05 mol L ⁻¹ | CH ₃ COOH 2,5% (v v ⁻¹) | H ₂ C ₂ O ₄ 0,1 mol L ⁻¹ + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,175 mol L ⁻¹ pH 3,25 (UV) | K ₄ P ₂ O ₇ 1 mol L ⁻¹ | Evaporação à 600°C a secura. Digestão com HF 20 mol L ⁻¹ |
| Tessier et al. (1979) | 5 | MgCl ₂ 1 mol L ⁻¹ pH 7,0 | CH ₃ COOH 1 mol L ⁻¹ + CH ₃ COONa 1 mol L ⁻¹ pH 5,0 | NH ₂ OH.HCl 0,04 mol L ⁻¹ + CH ₃ COOH 25% (v v ⁻¹) (96°C) | H ₂ O ₂ 30% (v v ⁻¹) + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ (pH = 2, T = 85°C, 2h); + H ₂ O ₂ 30% (v v ⁻¹) + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ (pH = 2, T = 85°C, 3h); + CH ₃ COONH ₄ 3,2 mol L ⁻¹ em HNO ₃ 20% (v v ⁻¹) | HClO ₄ + HF (concentrados) |
| Förstner (1985) | 6 | CH ₃ COONH ₄ 1 mol L ⁻¹ pH 7,0 | CH ₃ COOH 1 mol L ⁻¹ + CH ₃ COONa 1 mol L ⁻¹ pH 5,0 | a) facilmente reduzível: NH ₂ OH.HCl 0,1 mol L ⁻¹ + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ , pH = 2 b) moderadamente reduzível: (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol L ⁻¹ + H ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol L ⁻¹ (pH 3,0, no escuro) | H ₂ O ₂ 30% (v v ⁻¹) + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ (pH = 2, T = 85°C); CH ₃ COONH ₄ 3,2 mol L ⁻¹ em HNO ₃ 20% (v v ⁻¹) | HClO ₄ + HF (concentrados) ou HNO ₃ concentrado (T = 120°C) |
| Miller et al. (1986) | 9 | a) Áquo-solúvel: H ₂ O b) Sal neutro: Ca(NO ₃) ₂ 0,05 mol L ⁻¹ | a) adsorção específica: Cu(NO ₃) ₂ 0,05 mol L ⁻¹ + Ca(NO ₃) ₂ 0,1 mol L ⁻¹ b) ácido solúvel: CH ₃ COOH 0,11 mol L ⁻¹ + Ca(NO ₃) ₂ 0,1 mol L ⁻¹ | a) Óxido de Mn: NH ₂ OH.HCl 0,1 mol L ⁻¹ + HNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ b) Óxido de Fe amorfo: H ₂ C ₂ O ₄ 0,1 mol L ⁻¹ + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,175 mol L ⁻¹ (no escuro) (4h) c) Óxido de Fe cristalino: H ₂ C ₂ O ₄ 0,1 mol L ⁻¹ + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,175 mol L ⁻¹ (luz UV) (3h) | K ₄ P ₂ O ₇ 0,1 mol L ⁻¹ (24h) | 3HCl:1HNO ₃ + HF (concentrados), 110°C (2h) (bomba de Teflon) |

Continua...

TABELA 2.1 – Continuação

| Autor | Nº de frações | Fração solúvel e/ou facilmente Trocável | Fração ácido solúvel e, ou, especificamente Trocável | Fração ligada aos óxidos | Fração associada a matéria orgânica | Fração residual ou quantidade total |
|--|---------------|---|--|--|--|--|
| Ure et al. (1993) | 3 | (¹) | CH ₃ COOH 0,11 mol L ⁻¹ | NH ₂ OH.HCl 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 2 | H ₂ O ₂ 8,8 mol L ⁻¹ + CH ₃ COONH ₄ 1 mol L ⁻¹ pH 2,0 | (¹) |
| Keller e Vedy (1994) | 6 | a) Áquo-solúvel: H ₂ O (1h) b) Sal neutro: NaNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ (1h) | (¹) | a) Óxido de Mn: NH ₂ OH.HCl 0,1 mol L ⁻¹ em HNO ₃ 0,01 mol L ⁻¹ b) Óxido de Fe: NH ₂ OH.HCl 1 mol L ⁻¹ + CH ₃ COOH 25% (v v ⁻¹) | H ₂ O ₂ 30% (v v ⁻¹) + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ (Ph = 2, T = 85°C, 2h) | HNO ₃ + HF (concentrados) |
| Basta e Gradwohl (2000) | 4 | Ca(NO ₃) ₂ 0,5 mol L ⁻¹ | CH ₃ COONa 1 mol L ⁻¹ pH 5,0 | Na ₂ EDTA 0,1 mol L ⁻¹ pH 7,0 | | HNO ₃ 4 mol L ⁻¹ |
| Tam e Wong (1996) | 6 | Áquo-solúvel: H ₂ O Trocável: KNO ₃ 1 mol L ⁻¹ | Ligado inorganicamente: KF 0,5 mol L ⁻¹ | C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ 0,3 mol L ⁻¹ + NaHCO ₃ 1 mol L ⁻¹ + 0,5 g Na ₂ S ₂ O ₄ (T 80°C) | Na ₄ P ₂ O ₇ 0,1 mol L ⁻¹ | HNO ₃ 6 mol L ⁻¹ |
| Maiz et al. (1997) | 3 | CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹ | DTPA 0,005 mol L ⁻¹ , CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹ , TEA 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,3) | | | 3HCl:1HNO ₃ + HF (concentrados) |
| Gomes et al. (1997) | 6 | a) Solúvel: KCl 0,005 mol L ⁻¹ b) Trocável: BaCl ₂ 0,1 mol L ⁻¹ | (¹) | a) Óxido de Al: NaOH 1,25 mol L ⁻¹ b) Óxido de Fe: H ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol L ⁻¹ + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol L ⁻¹ + ácido ascórbico 0,1 mol L ⁻¹ (no escuro) (4h) | NaClO 0,7 mol L ⁻¹ | HNO ₃ + HClO ₄ + HF (concentrados) + HCl 6 mol L ⁻¹ |
| Campos et al. (1998) (uso de microondas) | 4 | CH ₃ COONa 1 mol L ⁻¹ pH 5,0 | | NH ₂ OH.HCl 0,072 mol L ⁻¹ + CH ₃ COOH 4,25 mol L ⁻¹ | H ₂ O ₂ 30% (v v ⁻¹) + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ + CH ₃ COONH ₄ 3,2 mol L ⁻¹ (em HNO ₃ 3,25 mol L ⁻¹) | HClO ₄ + HF (concentrados) |

Continua...

TABELA 2.1 – Continuação

| Autor | Nº de frações | Fração solúvel e/ou facilmente Trocável | Fração ácido solúvel e, ou, especificamente trocável | Fração ligada aos óxidos | Fração associada a matéria orgânica | Fração residual ou quantidade total |
|--|---------------|--|--|--|---|---|
| Flyhammar (1998) | 6 | CH ₃ COONH ₄ 1 mol L ⁻¹ pH 7,0 | CH ₃ COONa 1 mol L ⁻¹ pH 5,0 | Fração facilmente reduzível: NH ₂ OH.HCl 0,1 mol L ⁻¹ pH 2,0 Fração moderadamente reduzível: Na ₂ C ₂ O ₄ 0,1 mol L ⁻¹ pH 3,0 | H ₂ O ₂ 30% (v v ⁻¹) pH 3,0 + CH ₃ COONH ₄ 1 mol L ⁻¹ | HNO ₃ 15 mol L ⁻¹ , à quente |
| Schultz et al. (1998) | 5 | MgCl ₂ 0,5 mol L ⁻¹ | CH ₃ COONa 1 mol L ⁻¹ em CH ₃ COOH 25% pH 5,0 | NH ₂ OH.HCl 0,04 mol L ⁻¹ HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ pH 2,0 | NaClO 5-6% (v v ⁻¹) pH 7,5 | Fusão com NaOH ou HNO ₃ / HClO ₄ / HF/ HCl (concentrados) |
| Mossop e Davidson (2003) (BCR-SMT) | 4 | CH ₃ COOH 0,11 mol L ⁻¹ | | NH ₂ OH.HCl 0,5 mol L ⁻¹ pH 1,5 | H ₂ O ₂ 8,8 mol L ⁻¹ + CH ₃ COONH ₄ 1 mol L ⁻¹ pH 2,0 (v v ⁻¹) | HNO ₃ 4 mol L ⁻¹ HCl 12 mol L ⁻¹ |
| Garcia et al. (2005) | 4 | ⁽¹⁾ | CH ₃ COONa 1 mol L ⁻¹ pH 5,0 | NH ₂ OH.HCl 0,4 mol L ⁻¹ + CH ₃ COOH 25% (v v ⁻¹) (96°C) | H ₂ O ₂ 30% (v v ⁻¹) + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ (pH 2,0, T = 85°C) + H ₂ O ₂ 30% (v v ⁻¹) + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ (pH = 2, T = 85°C); + CH ₃ COONH ₄ 3,2 mol L ⁻¹ em HNO ₃ 20% (v v ⁻¹) | HNO ₃ / HF/ HCl (concentrados) |
| Silveira et al. (2006) | 7 | CaCl ₂ 0,1 mol L ⁻¹ | CH ₃ COONa 1 mol L ⁻¹ pH 5,0 | a) Óxido de Mn: NH ₂ OH.HCl 0,05 mol L ⁻¹ + HCl 0,1 mol L ⁻¹ pH 2,0 b) Óxido de Fe amorfo: H ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol L ⁻¹ + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol L ⁻¹ pH 3,0 (no escuro) c) Óxido de Fe cristalino: HCl 6,0 mol L ⁻¹ | NaClO 1 mol L ⁻¹ pH 8,5 | HNO ₃ + HCl (concentrados) (USEPA, 1996) |

⁽¹⁾ não tem a fração respectiva

Fonte: Amaral Sobrinho et al. (2009)

Quanto à redistribuição e readsorção de elementos potencialmente tóxicos em fases posteriores se deve ao fato de que, durante as etapas de extração, os elementos extraídos por determinada fase podem ser adsorvidos em outras fases, seja pela presença de sítios específicos disponíveis, seja pela criação de novos sítios de ligação que se formam pela modificação causada nos compostos do solo, pelos reagentes utilizados (BECKETT, 1989). Esse problema não é muito sério nos estágios iniciais dos métodos de extração sequencial, pois os reagentes utilizados são cátions deslocadores ou complexantes suaves, que não alteram substancialmente a amostra. Já para os extratores mais fortes, isso provavelmente ocorre, pois um complexante forte pode retirar algum componente da fase sólida, levando à modificação desta, ou outro reagente pode, ao atacar determinado composto, liberar os elementos oclusos e/ou, adsorvidos.

Assim, para identificar um problema de redistribuição e readsorção, é feita uma comparação entre os métodos de extração sequencial e o de extratores simples, utilizando os mesmos reagentes desse método. O procedimento sequencial provavelmente influencia o arranjo físico das fases, resultando numa recuperação mais eficiente do elemento potencialmente tóxico em relação à extração simples (quantidade recuperada nas frações não-residuais) (TACK et al., 1996).

2.1.5. FATORES QUE INFLUENCIAM A MOBILIDADE E A DISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Apesar das dificuldades inerentes à extração sequencial do solo como as já citadas escolha adequada do método de extração e dos extratores e dos problemas relacionados ao método de extração, consiste em uma importante ferramenta para se avaliar o possível risco da aplicação de lodo em áreas agrícolas.

Contudo, para melhor entendimento dos estudos de mobilidade e disponibilidade é necessário ressaltar que a retenção de elementos potencialmente tóxicos é controlada por reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução e complexação, sendo que essas interações são influenciadas pelas propriedades físico químicas do solo e do resíduo, dentre as quais podemos citar as características dos colóides (óxidos de Al, Fe e Mn, matéria orgânica e minerais de argila), o valor de pH e a capacidade de troca catiônica (CTC).

2.1.5.1. ÓXIDOS

Os óxidos de Fe e Mn estão entre os principais constituintes do solo relacionados às reações de adsorção. Os óxidos de Fe estão presentes na maioria dos solos e são os principais responsáveis pela cor dos solos. Entre os óxidos de Fe, os mais abundantes são os tipo goethita (FeOOH) e hematita (Fe_2O_3), que imprimem as cores amarela e vermelha aos solos, respectivamente.

A importância dos óxidos e dos hidróxidos metálicos na adsorção de elementos potencialmente tóxicos tem sido relatada em vários trabalhos (ARAÚJO et al., 2002; ARAÚJO e AMARAL SOBRINHO, 2000; OKAZAKI et al., 1986; MATOS et al., 1996; COSTA et al., 2002). Os estudos de fracionamento de elementos potencialmente tóxicos realizados por AMARAL SOBRINHO et al. (1997) e GOMES et al. (1997) reforçam a importância dos óxidos na retenção de elementos, e indicam que a mesma ocorre por meio de mecanismos de adsorção e/ou co-precipitação específica. Segundo SHUMAN (1985), a adsorção dos elementos varia com o grau de cristalinidade dos óxidos presentes no solo, sendo que a ligação formada entre o elemento e a superfície deles é altamente dependente do pH (BIBAK, 1994).

2.1.5.2. MATÉRIA ORGÂNICA

Segundo STEVENSON (1994), a matéria orgânica do solo é formada por uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição, que resultam da degradação biológica de resíduos de plantas e animais e da atividade sintética de microrganismos. Pode ser agrupada em substâncias húmicas e não húmicas, sendo as substâncias húmicas divididas em ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina, com base nas suas características de solubilidade (STEVENSON, 1994).

Os AF são solúveis em água e em condições ácidas ($\text{pH} < 2,0$), possui maior presença de grupamentos carboxílicos e de oxigênio, e menor de carbono em relação aos AH, que são insolúveis em meio ácido e solúveis em meio alcalino. A humina, por sua vez, é insolúvel em meio ácido e básico, estando fortemente ligada à fração mineral do solo.

A área da ciência do solo na qual se estuda a composição química e o modelo estrutural das substâncias húmicas, tem tido grandes avanços nas últimas décadas contudo, ainda hoje não existe um modelo estrutural para as substâncias húmicas que explique totalmente a composição química, a estrutura, a forma e o tamanho, sendo que os modelos existentes geram controvérsias e discussões (CLAPP e HAYES, 1999; BURDON, 2001; HAYES e CLAPP, 2001; MacCARTHY, 2001; PICCOLO, 2001). Muitas estruturas foram propostas, cada uma delas foi caracterizada por grupos funcionais similares e a presença de componentes alifáticos e aromáticos. Com isso, o modelo apresentado na FIGURA 2.1 foi descrito por SCHULTEN e SCHNITZER (1993) e é baseado em uma variedade de técnicas e análises, apesar de não ser bem aceito é ainda o que melhor exemplifica a variedade de grupos funcionais presentes no AH.

As afirmações e citações feitas anteriormente foram baseadas na proposta que substâncias húmicas seriam macromoléculas orgânicas, com características similares às macromoléculas biológicas como proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e lignina (SWIFT, 1989).

No entanto, recentemente, uma discussão emergiu na comunidade científica sobre o tipo real de estrutura molecular das substâncias húmicas: se são constituídos de estruturas macromoleculares como sempre se afirmou, ou se de estruturas supramoleculares, resultantes da associação de blocos moleculares relativamente pequenos, através de ligações de hidrogênio, associações de orbitais $\pi - \pi$, ou usando íons metálicos como Fe (III), Al (III) ou Cu (II) como mordentes (PICCOLO et al., 1996).

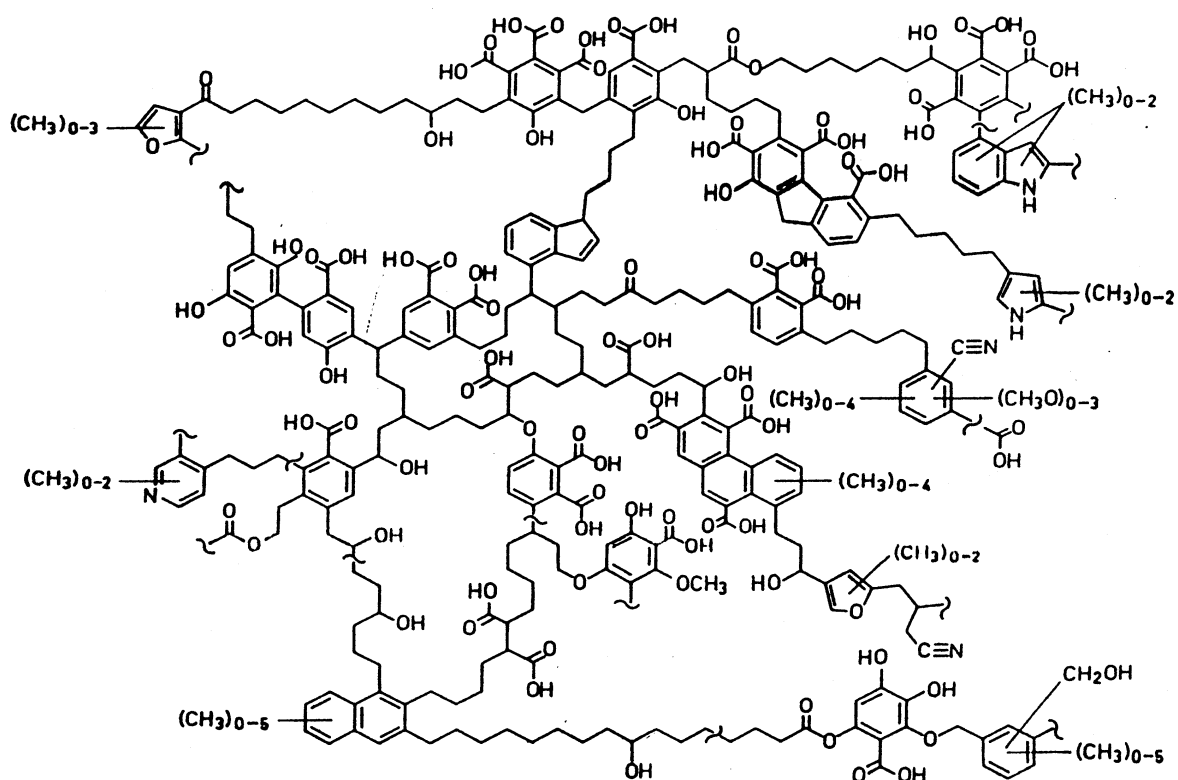


FIGURA 2.1 - Modelo de AH proposto por SCHULTEN e SCHNITZER (1993).

Assim, atualmente dois modelos tentam explicar as características observadas para as substâncias húmicas, sendo eles:

Macromolecular: neste modelo as variações conformacionais das substâncias húmicas são similares àquelas observadas nas macromoléculas biológicas como, proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e ligninas

(FIGURA 2.2a) (SWIFT, 1989, 1999) e dependem da concentração das moléculas húmicas (CHEN e SCHNITZER, 1976), do pH (SENESI et al., 1996) e da concentração iônica (GHOSH e SCHNITZER, 1980; SCHNITZER, 1991). Além destas características, SCHULTEN e SCHNITZER (1997) propõem a existência de “vazios” hidrofóbicos dentro das moléculas (FIGURA 2.2b), o que foi corroborado pelo trabalho de WANDRUSKA (1998), que definiu a estrutura das substâncias húmicas como uma estrutura pseudo-micelar de natureza polimérica.

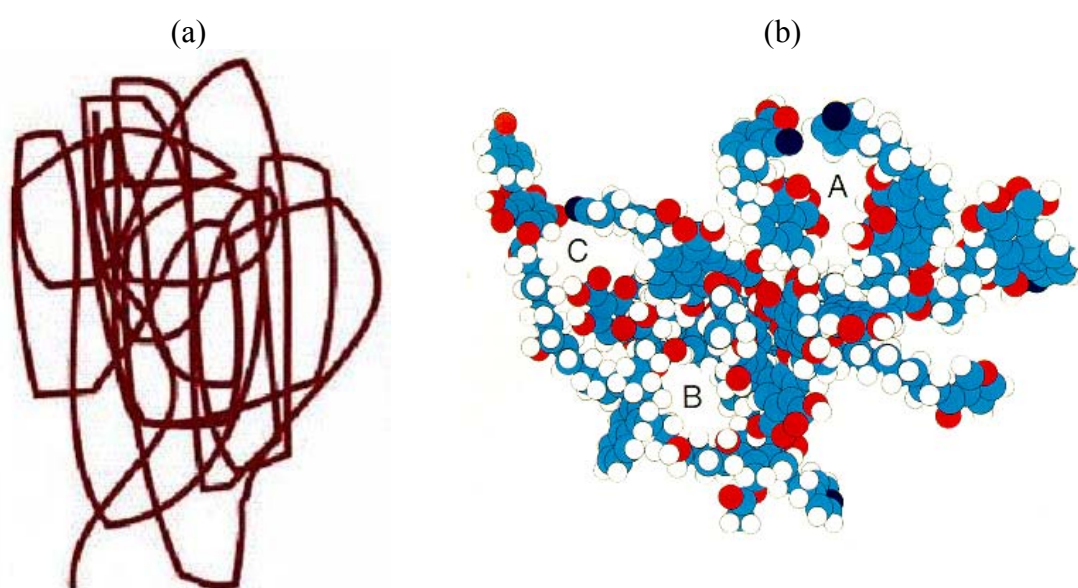


FIGURA 2.2 - Modelos conceituais propostos pela teoria macromolecular: (a) moléculas das substâncias húmicas aleatoriamente enoveladas (SWIFT, 1989) e (b) AH proposto por SCHULTEN e SCHNITZER (1997), carbono=azul; oxigênio=vermelho; nitrogênio=preto e hidrogênio=branco. As letras A, B e C indicam os espaços “vazios” presentes na molécula das substâncias húmicas capazes de interagir com outros compostos.

Supramolecular: neste modelo é proposto que as substâncias húmicas em solução formem grandes agregados húmicos que são estabilizados por ligações fracas, tais como, ligações de hidrogênio e/ou interações

hidrofóbicas. Além disso, é proposto que as substâncias húmicas são provenientes de produtos de degradação enzimática de plantas e complexos de ligninas (WERSHAW, 1986, 1993). Esse modelo foi embasado por CONTE e PICCOLO (1999) que deu origem à teoria supramolecular (PICCOLO, 2001, 2002), na qual as substâncias húmicas são formadas por moléculas pequenas e heterogêneas de várias origens, auto-organizadas em conformações supramoleculares, o que explicaria o grande tamanho molecular aparente das substâncias húmicas. No conceito supramolecular, os AH são constituídos por associações de estruturas predominantemente hidrofóbicas (cadeias polimetilênicas, ácidos graxos e esteróides), que são estabilizadas em pH neutro por forças dispersivas hidrofóbicas (van der Waals, π - π , e ligações CH- π). Os AH crescem gradualmente em tamanho com o decréscimo do pH até a sua precipitação. Segundo PICCOLO (2001), a influência do pH ocorre por meio da protonação da molécula e conseqüente aumento das ligações de hidrogênio intermoleculares. O modelo supramolecular foi reforçado pelos resultados obtidos por SIMPSON (2002a) e SIMPSON et al. (2002b). Estes autores demonstraram que as substâncias húmicas extraídas de solos são formadas por uma mistura de substâncias agregadas de baixo peso molecular (em torno de 2000 Da) e propuseram um esquema de estrutura (FIGURA 2.3) para ilustrar como as principais estruturas identificadas nas substâncias húmicas poderiam formar um agregado na presença de cátions metálicos de ocorrência natural nos ecossistemas terrestres.

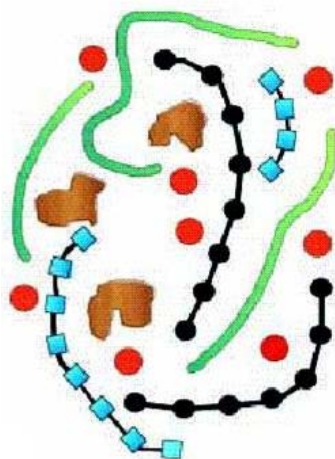


FIGURA 2.3 - Esquema de estrutura das substâncias húmicas proposto por SIMPSON et al. (2002b). As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as unidades pretas os polissacarídeos, as unidades azuis os polipeptídios, as unidades verdes as cadeias alifáticas e as unidades marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina.

DIALLO et al. (2003), utilizando dados experimentais e métodos computacionais, excluíram os modelos que sugerem que as substâncias húmicas sejam macromoléculas com alta massa molar ou a mistura de compostos orgânicos complexos e heterogêneos e observaram que as estruturas existentes possuem as características necessárias para formar supramoléculas.

Ainda que inquestionáveis avanços foram promovidos pelo surgimento do modelo que propôs as substâncias húmicas como uma mistura de moléculas reativas e heterogêneas, ele ainda apresenta inúmeras limitações (CLAPP e HAYES, 1999; BURDON, 2001; HAYES e CLAPP, 2001; MacCARTHY, 2001; PICCOLO, 2001).

A maior dificuldade encontrada na definição de um modelo para as substâncias húmicas, que englobe composição, estrutura, tamanho e reatividade, é a heterogeneidade química, sendo que há uma variabilidade desta heterogeneidade de acordo com a origem (aquática ou terrestre) ou da localização geográfica (SIMÕES, 2005). Uma recente revisão (SUTTON e SPOSITO, 2005) entende que o modelo que melhor descreve essas propriedades

é aquele que propõe que as substâncias húmicas são agrupamentos de diversos componentes de relativamente baixa massa molecular, formando associações dinâmicas estabilizadas por interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio.

Uma das mais importantes propriedades das substâncias húmicas é a sua capacidade de interagir com íons metálicos do solo, tanto nutrientes quanto tóxicos, para formar complexos organometálicos e quelatos de diferentes estabilidades e características estruturais, podendo até mesmo controlar sua disponibilidade para as plantas. Essa propriedade das substâncias húmicas é devida à presença de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos em sua estrutura molecular (STEVENSON, 1994).

As interações possíveis entre o complexante e os metais podem ter a forma de uma reação de adsorção catiônica via atração eletrostática (esfera externa, mantendo a camada de hidratação), como as entre os grupamentos carboxílicos carregados negativamente (dissociados) e um cátion monovalente, ou interações mais complexas em que ligações de coordenação (esfera interna, perdendo a camada de hidratação e estabelecendo ligação diretamente com a superfície do ligante) com os ligantes orgânicos são formadas (SPARKS, 1999).

Segundo KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001) estima-se, de modo geral, que em solos minerais mais de 50% do total dos elementos traço estejam associado à matéria orgânica.

2.1.5.3. MINERAIS DE ARGILA

Os minerais da fração argila no solo são os responsáveis pela retenção e distribuição da água, nutrientes, calor e gases. Em solos tropicais, a mineralogia é relativamente simples, sendo constituído principalmente de caulinita, óxidos de Fe (hematita, goetita e maghemita), óxidos de Al (gibbsita) e menores proporções de minerais do tipo 2:1 (vermiculita). Nos óxidos de Fe, Al e Mn e, nas periferias das argilas silicatadas, as adsorções de íons metálicos

podem ocorrer por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas com os grupos funcionais da superfície dos óxidos (DIXON e WEED, 1989). Nos argilominerais expansivos, os grupos funcionais estão presentes nos espaços octaédricos das estruturas cristalinas e, nestes sítios, supõem-se que alguns metais sejam fortemente adsorvidos como complexos de esfera interna (SPOSITO, 1989; TRIVEDI e AXE, 1999).

A matéria orgânica pode formar complexos organo-minerais com os minerais de argila do tipo 2:1 ou com óxidos de Fe e Al. Esses complexos apresentam forte ligação por coordenação, alterando as características dos colóides. A interação entre hidróxidos e a matéria orgânica também ocorre quando a superfície do mineral é recoberta por um filme de hidróxidos de Fe e Al (FILEP, 1999).

2.1.5.4. pH

A disponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos às plantas é influenciada por muitos fatores, sendo o pH do solo um dos mais importantes (ABREU et al., 2001). O efeito do pH na distribuição dos metais, em suas diferentes formas no solo, tem implicações importantes na retenção e mobilidade desses elementos, principalmente em solos contaminados (BORGES e COUTINHO, 2004; SIMS, 1986; ZHU e ALVA, 1993).

Maior retenção de elementos tem sido observada em solos com valores de pH elevado (SHUMAN, 1986). SIMS e PATRICK (1978) encontraram maiores teores de Fe, Mn, Zn e Cu nas frações (trocável e orgânica) do solo em menores valores de pH. SIMS (1986) relatou que as formas trocáveis de Mn e Zn foram predominantes em valores de pH inferiores a 5,2, ao passo que, em valores de pH superiores, predominaram as formas ligadas à matéria orgânica e aos óxidos. Segundo OKAZAKI et al. (1986), STAHL e JAMES (1991a) e STAHL e JAMES (1991b), quando o pH do solo aumenta, o Zn é mais adsorvido pelos óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn.

2.1.5.5. CTC

A CTC expressa a quantidade de cátions que o solo pode reter na forma de complexos, representando indiretamente a quantidade de cargas negativas do solo.

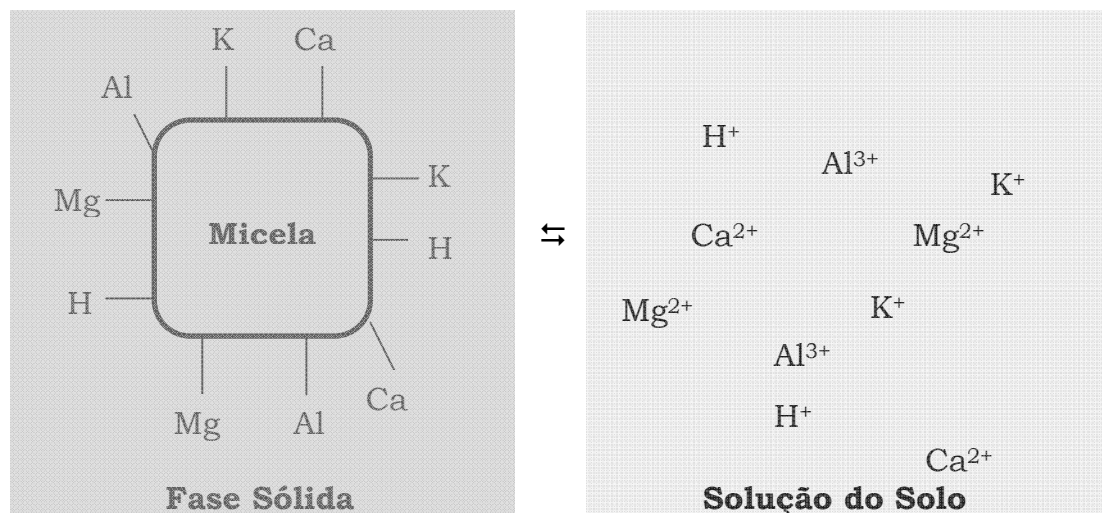


FIGURA 2.4 - Cátions adsorvidos à fase sólida do solo, na forma de complexos (trocáveis) em equilíbrio com cátions da solução do solo.

Os cátions adsorvidos nas superfícies da fase sólida do solo, na forma de complexos, por estarem ligados às superfícies por ligações eletrostáticas, podem ser trocados (substituídos) por outros cátions da solução do solo. Podem passar também rapidamente da fase sólida para a solução do solo, para repor os cátions nutrientes que são adsorvidos pelas plantas ou percolam no perfil do solo para as camadas mais profundas. Na FIGURA 2.4 mostra-se uma partícula da fase sólida (orgânica ou mineral) com cátions adsorvidos à sua superfície, na forma de complexos que se encontram em equilíbrio com os cátions na solução do solo (MEURER et al., 2008).

Assim, a CTC (o número de cargas elétricas negativas livres existentes no solo às quais os cátions se ligam eletrostaticamente, podendo a partir daí ser trocados por outros), é um importante atributo químico na

determinação da disponibilidade e da mobilidade de elementos (COSTA et al., 2007; McBRIDE, 1989).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar a disponibilidade do Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto após 11 anos consecutivos por meio de extração sequencial.

Propor uma metodologia para a determinação da mobilidade e da disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos em solos submetidos à adição de lodo de esgoto a partir da avaliação das frações húmicas, AF1, AF2, AH e humina + minerais obtidas durante o fracionamento químico da matéria orgânica do solo.

2.3. MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1. SOLOS

Para a determinação da disponibilidade de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn nos solos foram utilizadas somente as amostras coletadas no 11º ano do experimento em campo, referentes aos tratamentos T1 e T4. Sendo a área experimental, classificação climática, tipo de solo, origem do lodo, tratamentos, amostragem, secagem, limpeza e moagem já descritas anteriormente no item Materiais e Métodos do Capítulo 1.

2.3.2. REAGENTES

Para a determinação da acidez total do solo foi utilizada a solução de SMP, constituída por (CaCl₂, K₂CrO₄, Ca(Ac)₂, Trietalonamina, p-nitrofenol) RAIJ et al. (2001).

Para a extração sequencial das amostras de solo foram utilizados os seguintes reagentes: CaCl₂.2H₂O 74-78% m m⁻¹ (Reagentes Analíticos

Dinâmica, São Paulo-SP, Brasil), NaCl P.A. 99% m m⁻¹ (VETEC, Rio de Janeiro-RJ, Brasil); CH₃COONa P.A. (Synth, Diadema-SP, Brasil), NH₂OH.HCl 99% m m⁻¹ (MERCK, Rio de Janeiro-RJ, Brasil), H₂C₂O₄ P.A. 99,5% m m⁻¹ (Synth, Diadema-SP, Brasil), (NH₄)₂C₂O₄ (Montedison Farmacêutica S.A., São Paulo-SP, Brasil), HNO₃ 65 % v v⁻¹ e HF 48% v v⁻¹ (IMPEX, Diadema-SP, Brasil), HCl 36 % v v⁻¹ (ACS), H₂O₂ (TEC-LAB, Hexis, Jundiaí-SP, Brasil) e H₃BO₃ P.A. (Dinâmica, São Paulo-SP, Brasil). As soluções analíticas de calibração foram preparadas a partir de soluções-estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Tec-Lab, Hexis, Jundiaí-SP, Brasil).

A solução de água régia e água régia invertida utilizadas na decomposição das amostras de solo foram preparadas a partir de ácidos concentrados, na proporção, respectivamente de: 1HNO₃: 3HCl (v v⁻¹) e 3HNO₃: 1HCl (v v⁻¹).

2.3.3. ANÁLISES QUÍMICAS DOS SOLOS

As análises químicas dos solos, pH, matéria orgânica, P, K, Ca, Mg, H+Al, Al trocável, CTC, S, V%, m% e (Ca+Mg)/K, foram realizadas no laboratório de solos da Embrapa Pecuária Sudeste segundo metodologia sugerida por RAIJ et al. (2001).

2.3.3.1. pH EM CaCl₂

Foram adicionados 24 mL de água deionizada à 10 cm³ de solo. A mistura foi agitada por 10 min e em seguida deixada em repouso por 30 min. A seguir foi adicionado 1 mL de CaCl₂ 0,125 mol L⁻¹ e novamente a mistura foi agitada por 10 min e deixada em repouso por 30 min.

A determinação do pH em CaCl₂ foi realizada em potenciômetro ANALION PM 600.

2.3.3.2. MATÉRIA ORGÂNICA

Foram adicionados 10 mL de solução sulfocrômica à 1 cm³ de solo. Em seguida a mistura foi agitada por 15 min e deixada em repouso por 1 hora. A seguir foi adicionado 50 mL de água deionizada e a solução foi deixada em repouso por 12 horas.

As medidas de matéria orgânica foram realizadas em um espectrofotômetro FEMTO 600S.

2.3.3.3. DETERMINAÇÃO DE P, K, Ca E Mg

Para a determinação de P, K, Ca e Mg foi adotado o método da resina, descrito por RAIJ et al. (2001), onde foram adicionados 25 mL de água deionizada à 2,5 cm³ de solo, seguida de agitação por 15 min para promover a desagregação do solo. Após foi adicionado 2,5 cm³ de resina ativada, nova agitação, agora por 16 horas em agitador com movimento circular horizontal. Em seguida a mistura foi peneirada (0,4 mm) e a resina foi lavada com 50 mL de água. À resina foram adicionados 50 mL de NH₄Cl 0,8 mol L⁻¹ + HCl 0,2 mol L⁻¹ e procedeu-se agitação por 75 min. Finalizada a agitação a resina foi separada do extrato, sendo a resina encaminhada para a recuperação e o extrato utilizado para as determinações dos teores de P, K, Ca e Mg.

A quantificação dos teores de P foi realizada em sistema por injeção de fluxo em um espectrofotômetro FEMTO 600S, o K (diluição do extrato e curvas 1:5) foi determinado em um fotômetro de chama B262 Micronal e para o Ca e Mg foi empregada espectrometria de absorção atômica e o equipamento EspectrAA-800 da Varian.

2.3.3.4. ACIDEZ TOTAL DO SOLO (H+Al)

Após a determinação do pH em CaCl₂, a mesma solução foi utilizada para a determinação da acidez total, após a adição de 5 mL da solução tampão de Cloreto de Cálcio, Cromato de Potássio, Acetato de Cálcio,

Trietalonamina, p-nitrofenol (SMP) (pH 7,5), agitação de 15 min e após repouso de 1 hora.

A acidez total dos solos (H+Al) foi realizada no potenciômetro ANALION PM 600.

2.3.3.5. CTC

A CTC é representada por uma parte “básica” ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$) e uma parte ácida ($\text{H} + \text{Al}^{3+}$) e foi determinada segundo a Equação 2.1 em mmol dm^{-3} .

$$\text{CTC} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+} \quad \text{Equação 2.1}$$

2.3.3.6. SATURAÇÃO POR BASES (V%)

A V% foi determinada segundo a Equação 2.2. Esse parâmetro reflete quantos por cento dos pontos de troca de cátions potencial do complexo coloidal do solo estão ocupados por bases, ou seja, quantos por cento das cargas negativas, passíveis de troca a pH 7,0, estão ocupados por Ca, Mg, K e Na, em comparação com aqueles ocupados por H e Al.

$$\text{V\%} = 100 (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+) / \text{CTC} \quad \text{Equação 2.2}$$

2.3.3.7. SATURAÇÃO POR ALUMÍNIO (m%)

A m% foi determinada segundo a Equação 2.3. Indica quanto por cento da CTC efetiva estão ocupados por Al trocável ou acidez trocável. Expressa a toxidez do Al.

$$\text{m\%} = 100 \text{Al}^{3+} / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+}) \quad \text{Equação 2.3}$$

2.3.4. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

A extração sequencial das amostras de solo foi realizada segundo adaptação da metodologia sugerida por SILVEIRA et al. (2006) para solos tropicais. A principal modificação se refere à obtenção da fração residual. Foram

adicionados 1 g de amostra de solo em tubos de centrífuga de policarbonato. Em seguida, procederam-se as extrações descritas a seguir:

1) Solúvel ou Trocável (F1): às amostras de solo foram adicionados 15 mL de CaCl_2 0,1 mol L^{-1} e agitaram-se as suspensões por 2 horas à temperatura ambiente. A seguir as amostras foram centrifugadas à 3600 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi recolhido e ao precipitado, identificado como resíduo de F1 foi adicionado 5 mL de NaCl 0,1 mol L^{-1} com a finalidade de extrair resíduos da extração anterior. Após as amostras foram centrifugadas novamente e o sobrenadante adicionado à F1.

2) Adsorvida à Superfície (F2): ao resíduo de F1, foram adicionados 30 mL de CH_3COONa 1 mol L^{-1} , sendo o valor de pH ajustado para 5,0. A seguir, a mistura foi submetida à agitação durante 5 horas à temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram centrifugadas à 3600 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi recolhido e ao precipitado, identificado como resíduo de F2, foram adicionados 5 mL de NaCl 0,1 mol L^{-1} , com a finalidade de extrair resíduos da etapa anterior. As amostras foram então novamente centrifugadas e o sobrenadante adicionado à F2.

3) Ligada a Matéria Orgânica (F3): ao resíduo de F2 foram adicionados 5 mL de NaOCl 5% (v v^{-1}) ajustado a pH 8,5. Essa mistura foi deixada em banho-maria (85-90°C) com agitação por 30 min. Após as amostras foram centrifugadas à 3600 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi recolhido e ao precipitado, identificado como resíduo de F3, foram adicionados 5 mL de NaCl 0,1 mol L^{-1} com a finalidade de extrair resíduos da etapa anterior. Após as amostras foram centrifugadas novamente e os sobrenadantes adicionados à F3.

4) Ligada aos Óxidos de Mn (F4): aos resíduos de F3, foram adicionados 30 mL de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,05 mol L^{-1} e o valor de pH foi ajustado para 2,0 com HCl 0,1 mol L^{-1} . Em seguida as amostras foram centrifugadas à 3600 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi recolhido e ao precipitado, identificados como resíduo de F4, foram adicionados 5 mL de NaCl 0,1 mol L^{-1}

com a finalidade de extrair resíduos da etapa anterior. Após as amostras foram centrifugadas novamente e os sobrenadantes adicionados à F4.

5) Ligada aos Óxidos de Fe amorfos (F5): ao resíduo de F4 foram adicionados 30 mL de uma solução contendo $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, sendo o valor de pH ajusta para 3,0. As amostras foram agitadas por 2 horas na ausência de luz à temperatura ambiente. Após as amostras foram centrifugadas à 3600 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi recolhido e ao precipitado, identificados como resíduo de F5, foram adicionados 5 mL de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com a finalidade de extrair resíduos da etapa anterior. Em seguida as amostras foram centrifugadas novamente e os sobrenadantes adicionados à F5.

6) Ligada aos Óxidos de Fe cristalinos (F6): ao resíduo de F5 foram adicionados 40 mL de HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a suspensão foi agitada durante 24 horas. Em seguida as amostras foram centrifugadas à 3600 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi recolhido e ao precipitado, identificado como resíduos de F6, foram adicionados 5 mL de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com a finalidade de extrair resíduos da etapa anterior. Em seguida as amostras foram centrifugadas novamente e os sobrenadantes adicionados à F6.

7) Residual (F7): o resíduo de F6 foi digerido em meio ácido com o emprego de radiação micro-ondas, segundo o procedimento 2, descrito anteriormente (Capítulo 1). Foram adicionados 2 mL de água régia invertida (3HNO_3 : 1HCl) à 100 mg de amostra de solo e pré-digestão por 1 hora. Em seguida foram adicionados 1 mL de H_2O_2 e pré-digestão de 30 min. O procedimento de digestão foi realizado com aquecimento assistido por radiação micro-ondas, segundo o programa descrito na TABELA 1.1. Após resfriamento, a mistura resultante foi transferida para frascos graduados e o volume ajustado para 10 mL com água. Os compostos silicatados não digeridos foram separados após centrifugação (3 min, 1100 G). O precipitado foi dissolvido em temperatura ambiente, adicionando-se 1 mL de HF concentrado e agitação por 48 horas. Antes da quantificação dos elementos, foram adicionados 500 mg de H_3BO_3 para complexação dos fluoretos remanescentes. A mistura resultante foi

acrescentada ao sobrenadante recolhido anteriormente (fase líquida do digerido), e o volume foi ajustado para 15 mL com água destilada e deionizada.

Observação: Entre as frações não foram adotadas medidas de secagem e pesagem, visando a menor manipulação possível, e assim, a minimização dos erros. Somente após a obtenção da F6, a amostra de solo resultante das frações anteriores foi seca e pesada, sendo as perdas observadas para os dois solos em torno de 10%.

2.3.5. FRACIONAMENTO QUÍMICO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

A extração de substâncias húmicas foi realizada conforme a metodologia sugerida pela IHSS (FIGURA 2.5), porém a esta foram adotadas algumas precauções, tais como armazenamento de todos os extratos e águas de lavagens, visto que o objetivo é a determinação dos elementos potencialmente tóxicos presentes. Inicialmente foi realizada uma extração com HCl 0,1 mol L⁻¹, em proporção de 1g de solo: 10 mL de solução. Foram pesados 4 g de solo e adicionados 40 mL da solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ sob agitação constante durante 1 hora. Em seguida a solução foi deixada em repouso por 4 horas, para separar o sobrenadante do resíduo por decantação e posterior centrifugação. O sobrenadante é a primeira fração de AF1 e o precipitado AH + humina + AF. Em seguida foi realizada uma extração com NaOH 0,1 mol L⁻¹, em proporção de 1g de solo: 10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ sob agitação durante 4 horas. Após foi deixado em repouso durante 16 horas, para separar o sobrenadante (AH + AF) do precipitado (humina + minerais) por decantação. O precipitado (humina + minerais) foi lavado com água destilada até pH próximo de 7 (as águas de lavagens foram armazenadas para posterior utilização) e em seguida foi seco a 45°C e digerido conforme o procedimento 2 descrito no Capítulo 1. O sobrenadante foi acidificado com HCl 6 mol L⁻¹ até pH 1-2 sob agitação

constante, após foi deixado em repouso por mais 12 horas, para decantação. A fração do AH é o precipitado e o sobrenadante é o extrato 2 do AF, que foi separado por centrifugação.

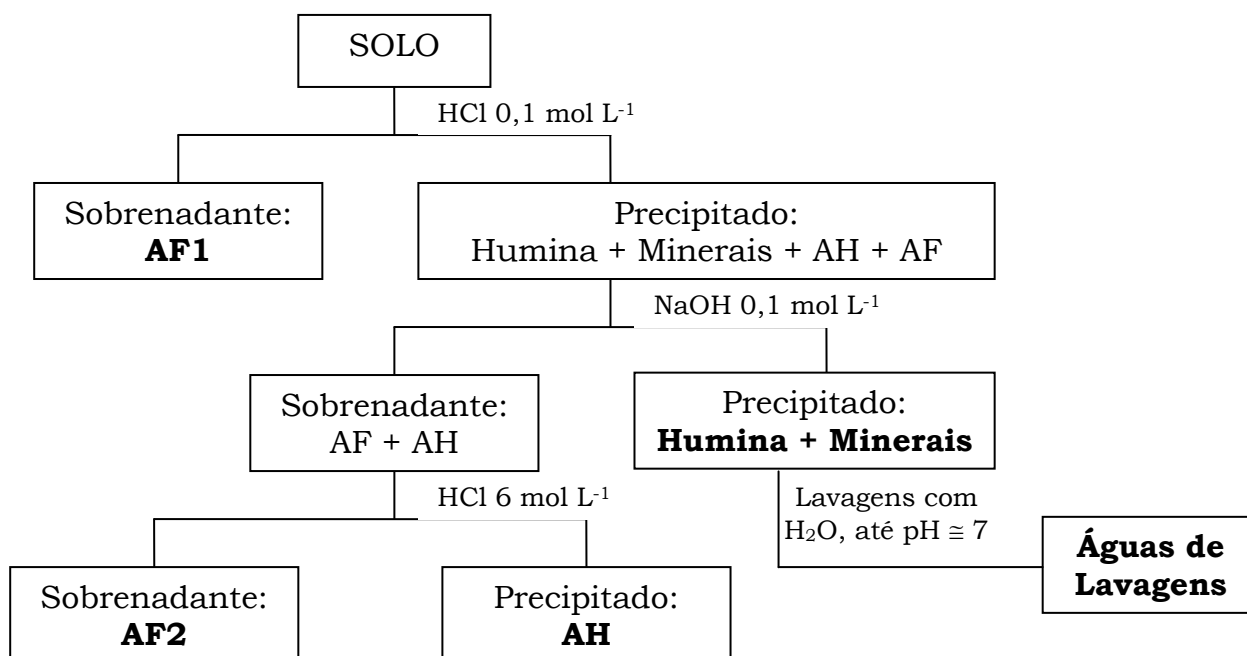


FIGURA 2.5 - Esquema simplificado de extração e purificação das substâncias húmicas do solo, mostrando as etapas para determinação de metais nas diversas fases do processo.

2.3.6. INSTRUMENTAÇÃO

As digestões assistidas por radiação micro-ondas foram realizadas com o emprego de forno Multiwave®, Anton Paar GmbH (Graz, Áustria), em frascos de alta pressão de TFM, com volume de 50 mL.

A quantificação dos teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn foi realizada em um ICP OES com configuração radial (VISTA PRO-CCD, Varian, Mulgrave, Austrália). As condições de operação do equipamento e os comprimentos de onda selecionados para os elementos Ba, Cr, Cu, Ni e Zn estão

descritos nas TABELAS 1.5 e 1.6, respectivamente do item Materiais e Método do Capítulo 1.

2.3.7. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os valores médios obtidos de pH, teor de matéria orgânica, P, K, Ca, Mg, S, Al, H+Al, CTC, V%, m% e (Ca+Mg)/K das vinte e oito amostras descritas na TABELA 2.2 foram tratados estatisticamente por meio da PCA, utilizando o software Pirouette versão 4.0 (Infometrix, Seattle, Washington, USA). O pré-processamento dos dados utilizado neste trabalho foi o auto-escalamento, onde cada variável é centrada na média e dividida pelo seu desvio padrão.

TABELA 2.2 - Descrição das amostras de solos analisadas.

| Amostras | Solo | Tratamento (t ha ⁻¹) | Ano Agrícola |
|----------|------|----------------------------------|--------------|
| 1 | LVef | Testemunha | 8 |
| 2 | | 5 | |
| 3 | | 10 | |
| 4 | | 20 | |
| 5 | | Testemunha | 10 |
| 6 | | 5 | |
| 7 | | 10 | |
| 8 | | 20 | |
| 9 | | Testemunha | 11 |
| 10 | | 5 | |
| 11 | | 10 | |
| 12 | | 20 | |
| 13 | LVd | Testemunha | 1 |
| 14 | | 5 | |
| 15 | | 10 | |
| 16 | | 20 | |
| 17 | | Testemunha | 8 |
| 18 | | 5 | |
| 19 | | 10 | |
| 20 | | 20 | |
| 21 | | Testemunha | 10 |
| 22 | | 5 | |
| 23 | | 10 | |
| 24 | | 20 | |
| 25 | | Testemunha | 11 |
| 26 | | 5 | |
| 27 | | 10 | |
| 28 | | 20 | |

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1. ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO

Os valores médios do pH, teor de matéria orgânica, P, K, Ca, Mg, S, Al, H+Al, CTC, V%, m% e (Ca+Mg)/K das amostras de LVef e LVd são

mostrados na TABELA 2.3, onde, as amostras de 1 a 12 correspondem ao LVef e as amostras de 13 a 28 ao LVd.

Os valores de pH mostraram a característica ácida dos solos estudados, visto que variaram de 4,6 a 6,3, sendo os maiores valores, 6,1 e 6,3, observados para as amostras de LVd coletadas no primeiro ano do experimento em campo e para os demais anos agrícolas os valores observados não excederam 5,9, tanto para o LVef quanto para o LVd (TABELA 2.3).

A determinação dos valores de pH é importante para a melhor compreensão da mobilidade e disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos, visto que, com o aumento do pH, ocorre a dissociação de H^+ de grupos OH da matéria orgânica e de óxidos de Fe e de Al, aumentando assim as cargas negativas, o que possibilita maior adsorção de alguns elementos (ALLEONI et al., 2005; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001), com isso menor mobilidade e disponibilidade dos mesmos.

Os teores de matéria orgânica variaram de 25 a 32 $g\ dm^{-3}$ para o LVef e de 19 a 25 $g\ dm^{-3}$ para o LVd (TABELA 2.3). Estes resultados reforçam a diferença existente entre os dois solos estudados, visto que o LVef é caracterizado como um solo argiloso e apresenta teores de argila em torno de 61%, enquanto que para o LVd estes teores caem para 22%.

Os maiores teores de matéria orgânica foram observados para as amostras de solo submetidas à adição de 20 $t\ ha^{-1}$ de lodo de esgoto durante 11 anos consecutivos, tanto para o LVef quanto para o LVd. Esse resultado é devido à adição de resíduo com alto teor de matéria orgânica ao solo (SANTOS et al., 2010a). O aporte proporcionado é importante, pois coloca o lodo de esgoto como mais uma alternativa para elevação dos teores de matéria orgânica dos solos (NASCIMENTO et al., 2004). No entanto, a manutenção de altos teores de matéria orgânica pela adição de lodo dependerá de aplicações sucessivas do resíduo (OLIVEIRA et al., 2002), visto que os efeitos sobre os teores de carbono orgânico podem ser temporários (MELO et al., 1994) em

decorrência da decomposição da matéria orgânica muito ativa em regiões tropicais.

Resultados obtidos por SANTOS et al. (2010a) revelaram que somente em taxas elevadas de aplicações seria possível uma ação mais prolongada do lodo de esgoto sobre os teores de matéria orgânica dos solos. Assim, o aporte de matéria orgânica proporcionado pela adição de lodo de esgoto observado deve-se ao longo tempo de duração desse experimento.

No que diz respeito à mobilidade e disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos, a matéria orgânica presente no solo e no lodo de esgoto promove a proteção dos elementos e, conseqüentemente, reduz sua disponibilidade para as plantas ou mobilidade no solo (McBRIDE, 1989) devido à formação de complexos organometálicos e quelatos de diferentes estabilidades e características estruturais. Segundo SPOSITO (1983), os principais sítios de complexação de elementos potencialmente tóxicos são os grupamentos carboxílicos e fenólicos na superfície na matéria orgânica.

Quanto aos macronutrientes, os maiores teores de P foram observados para os solos submetidos à adição de lodo de esgoto, quando comparados aos solos da testemunha (TABELA 2.3). Nos dois solos avaliados, os incrementos mais significativos de P foram observados após 10 e 11 anos da adição do resíduo ao solo. Sendo para o LVef observada uma variação de 47 para 91 mg dm⁻³ de P entre os tratamentos testemunha e 20 t ha⁻¹, respectivamente, após 11 anos de aplicação do lodo ao solo, e para o LVd, uma variação de 29 para 83 mg dm⁻³ de P, entre os tratamentos testemunha e 20 t ha⁻¹, respectivamente, também após 11 anos de aplicação do lodo ao solo. Esses resultados corroboram com NASCIMENTO et al. (2004) e SILVA et al. (2002), que observaram incrementos nos teores de P de solos submetidos à adição de lodo de esgoto, destacando o resíduo como uma importante fonte de P para os solos.

TABELA 2.3 - Características químicas das amostras de LVef, nos tratamentos T1, T2, T3 e T4 e após 8, 10 e 11 anos de aplicação de lodo de esgoto ao solo.

| Amostras | T* | Anos | pH CaCl ₂ | MO (g dm ⁻³) | P (mg dm ⁻³) | K | Ca | Mg | S mmol dm ⁻³ | Al | H + Al | CTC | V (%) | m (%) | (Ca+Mg)/K |
|----------|----|------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----|-----|----|----------------------------|----|--------|-----|----------|----------|-----------|
| 1 | T1 | 8 | 5,6 | 28 | 52 | 5,0 | 32 | 12 | 49 | 0 | 35 | 84 | 59 | 0 | 9 |
| 2 | T2 | 8 | 5,6 | 29 | 55 | 3,4 | 52 | 13 | 68 | 0 | 29 | 98 | 70 | 0 | 19 |
| 3 | T3 | 8 | 5,9 | 29 | 68 | 3,0 | 3,9 | 10 | 52 | 0 | 25 | 77 | 68 | 0 | 16 |
| 4 | T4 | 8 | 5,3 | 29 | 64 | 3,7 | 20 | 8 | 32 | 1 | 37 | 69 | 46 | 2 | 8 |
| 5 | T1 | 10 | 5,3 | 28 | 36 | 3,4 | 19 | 8 | 30 | 0 | 31 | 61 | 50 | 0 | 8 |
| 6 | T2 | 10 | 5,6 | 25 | 49 | 2,1 | 17 | 8 | 27 | 0 | 37 | 64 | 42 | 0 | 12 |
| 7 | T3 | 10 | 5,7 | 27 | 65 | 2,3 | 35 | 12 | 49 | 0 | 22 | 72 | 69 | 0 | 21 |
| 8 | T4 | 10 | 5,2 | 27 | 101 | 2,5 | 53 | 18 | 74 | 1 | 34 | 108 | 68 | 1 | 28 |
| 9 | T1 | 11 | 5,4 | 28 | 47 | 5,8 | 34 | 11 | 51 | 0 | 36 | 87 | 58 | 0 | 8 |
| 10 | T2 | 11 | 5,4 | 29 | 46 | 4,6 | 44 | 15 | 64 | 0 | 38 | 102 | 63 | 0 | 13 |
| 11 | T3 | 11 | 5,5 | 31 | 70 | 4,1 | 53 | 18 | 75 | 0 | 38 | 113 | 67 | 0 | 17 |
| 12 | T4 | 11 | 4,9 | 32 | 91 | 2,2 | 24 | 9 | 35 | 3 | 47 | 82 | 43 | 8 | 15 |

T* = Tratamentos

TABELA 2.4 - Características químicas das amostras de LVd, nos tratamentos T1, T2, T3 e T4 e após 8, 10 e 11 anos de aplicação de lodo de esgoto ao solo.

| Amostras | T | Ano | pH CaCl ₂ | MO (g dm ⁻³) | P (mg dm ⁻³) | K | Ca | Mg | S mmol dm ⁻³ | Al | H + Al | CTC | V (%) | m (%) | (Ca+Mg)/K |
|----------|----|-----|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----|-----|----|----------------------------|----|--------|-----|----------|----------|-----------|
| 13 | T1 | 1 | 6,1 | 20 | 30 | 2,3 | 39 | 14 | 55 | 0 | 17 | 72 | 77 | 0 | 23 |
| 14 | T2 | 1 | 6,3 | 19 | 36 | 2,3 | 49 | 13 | 64 | 0 | 15 | 79 | 81 | 0 | 27 |
| 15 | T3 | 1 | 6,3 | 19 | 34 | 1,5 | 30 | 11 | 43 | 0 | 15 | 57 | 74 | 0 | 27 |
| 16 | T4 | 1 | 6,1 | 19 | 26 | 1,4 | 33 | 12 | 46 | 0 | 18 | 64 | 72 | 0 | 33 |
| 17 | T1 | 8 | 4,8 | 19 | 27 | 2,4 | 20 | 6 | 28 | 1 | 35 | 64 | 45 | 4 | 11 |
| 18 | T2 | 8 | 5,2 | 22 | 46 | 2,1 | 20 | 7 | 29 | 0 | 32 | 61 | 48 | 0 | 13 |
| 19 | T3 | 8 | 5,7 | 21 | 72 | 1,5 | 49 | 12 | 63 | 0 | 22 | 85 | 74 | 0 | 40 |
| 20 | T4 | 8 | 4,6 | 24 | 57 | 1,6 | 35 | 10 | 47 | 2 | 38 | 85 | 55 | 4 | 28 |
| 21 | T1 | 10 | 5,5 | 19 | 28 | 1,9 | 17 | 8 | 27 | 0 | 25 | 52 | 52 | 0 | 13 |
| 22 | T2 | 10 | 5,8 | 21 | 55 | 1,5 | 5,3 | 15 | 70 | 0 | 22 | 92 | 76 | 0 | 44 |
| 23 | T3 | 10 | 5,8 | 24 | 67 | 2,3 | 49 | 13 | 64 | 0 | 22 | 87 | 74 | 0 | 27 |
| 24 | T4 | 10 | 5,2 | 25 | 87 | 1,5 | 18 | 9 | 29 | 0 | 31 | 59 | 48 | 0 | 18 |
| 25 | T1 | 11 | 5,1 | 19 | 29 | 2,3 | 34 | 10 | 46 | 1 | 29 | 75 | 62 | 2 | 19 |
| 26 | T2 | 11 | 5,5 | 20 | 42 | 1,9 | 45 | 12 | 59 | 0 | 23 | 82 | 72 | 0 | 30 |
| 27 | T3 | 11 | 5,5 | 24 | 104 | 2,0 | 54 | 18 | 74 | 0 | 26 | 100 | 74 | 0 | 36 |
| 28 | T4 | 11 | 4,9 | 25 | 83 | 1,2 | 27 | 8 | 36 | 2 | 38 | 74 | 49 | 5 | 29 |

T* = Tratamentos

Os teores de K nos solos LVef e LVd apresentaram variação inversa à observada para os teores de P, visto que diminuíram com o aumento das doses de lodo de esgoto adicionadas (TABELAS 2.3 e 2.4). Segundo TSUTYA (2002), a concentração de K no lodo de esgoto é pequena, pois o K é solúvel em água, permanecendo, desta forma, na fase líquida do esgoto tratado. Assim, apesar do lodo de esgoto ser uma importante fonte de matéria orgânica e P, o resíduo não é uma boa fonte de K.

Não foram observadas variações lineares nos teores de Ca, Mg e S com a adição do resíduo aos solos LVef e LVd (TABELAS 2.3 e 2.4). Esse resultado deve-se, provavelmente, ao fato de que os elementos supra citados não se encontram entre os mais comumente encontrados no lodo de esgoto segundo BERTON (2000), contudo vale ressaltar que os mesmos são importantes pois são nutrientes essenciais às plantas (MALAVOLTA et al., 2008).

Quanto a CTC, não foram observadas variações lineares com a adição do resíduo aos solos LVef e LVd (TABELAS 2.3 e 2.4). Os altos valores de CTC observados para os dois solos indicam elevada capacidade de adsorção de elementos potencialmente tóxicos e, conseqüentemente, baixa disponibilidade.

Não foram observadas variações lineares nos valores da V% e m% com a adição do resíduo aos solos LVef e LVd (TABELAS 2.3 e 2.4). Esse resultado concorda com os resultados obtidos para os teores de macronutrientes e CTC, uma vez que os cálculos baseiam-se nestes, conforme as equações 2.2 e 2.3.

A diferença entre os solos analisados pode ser observada mais claramente a partir do gráfico de *scores* (FIGURA 2.6), obtido com as características químicas, pH, MO, P, K, Ca, Mg, H+Al, Al, CTC, S, V%, m% e (Ca+Mg)/K, das 28 amostras de solo. Segundo a PC3 (17%), as amostras foram separadas em dois grupos, LVef e LVd. Os gráficos de *scores* da PC1 *versus* PC2 ou PC1 *versus* PC3, não apresentaram separação entre as amostras de solo segundo os tratamentos ou anos de aplicação.

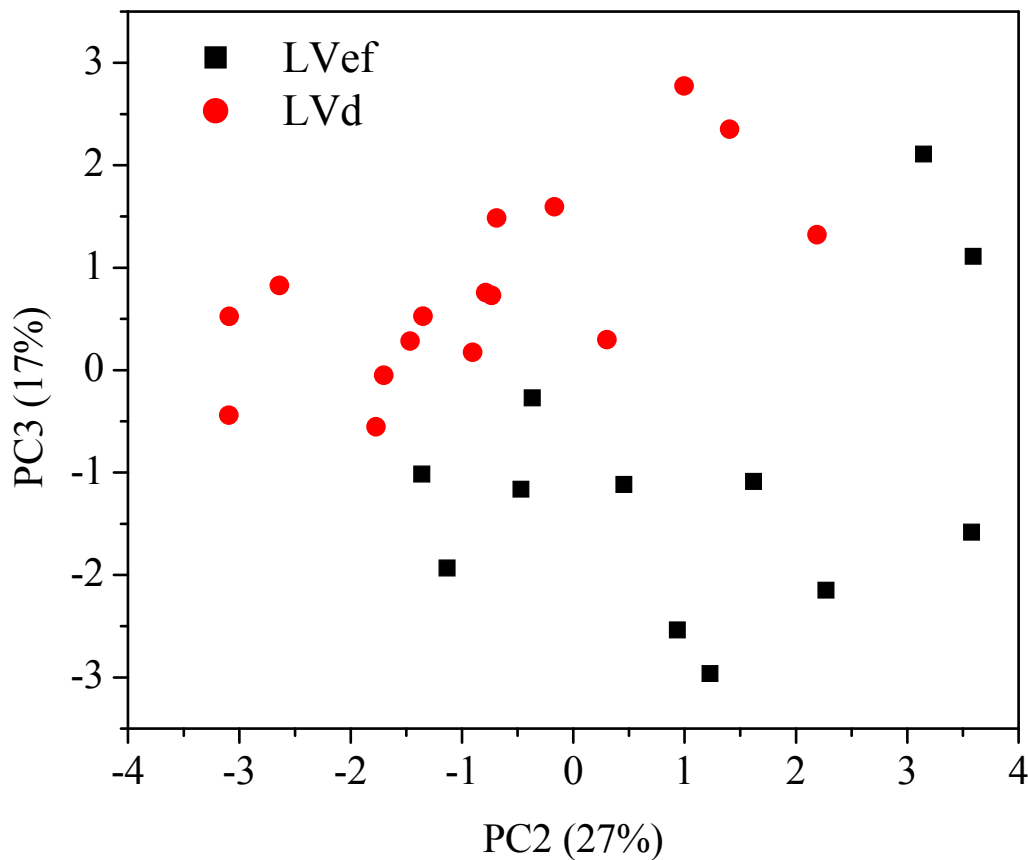


FIGURA 2.6 - Gráfico de *scores* PC2 versus PC3 para as 28 amostras de solo.

Resultados similares foram obtidos no Capítulo 1. Na FIGURA 1.13 foi possível observar a clara separação entre os solos LVeF e LVd a partir da PC1 traçada com os valores médios dos teores totais de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn. Os mesmos resultados também foram observados em trabalho anterior para AH extraídos dos mesmos solos, contudo avaliados por meio de métodos químicos e espectroscópicas (SANTOS et al. 2010b). Segundo os autores, a PCA realizada com 16 amostras de AH, 8 extraídos do LVeF e 8, do LVd, mostraram uma clara separação segundo a PC1 (33%) entre os AH extraídos do LVeF e dos AH extraídos do LVd.

O gráfico de *loadings* (FIGURA 2.7) mostrou que as características químicas como pH, V%, m%, Al e (Ca+Mg)/K são responsáveis pela

caracterização do LVd, enquanto que os teores de MO, P, K, Ca, Mg, H+Al, CTC e S, são responsáveis pela caracterização do LVeF.

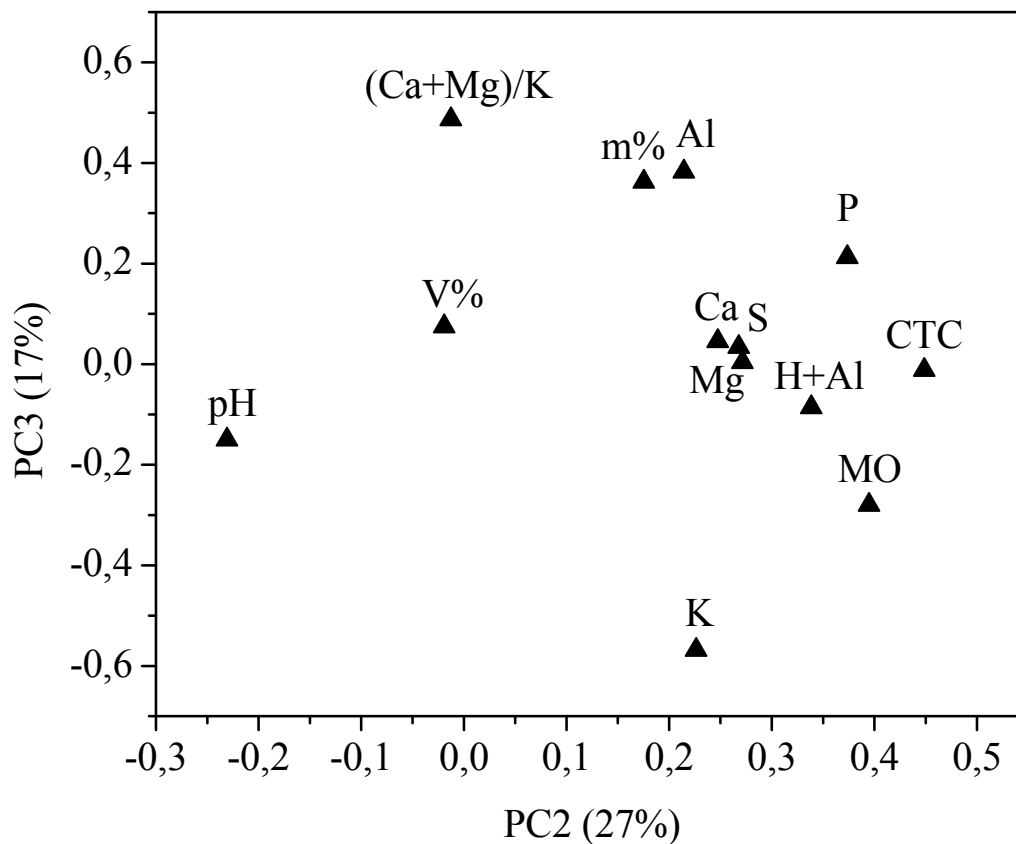


FIGURA 2.7 – Gráfico de *loadings* PC2 versus PC3.

2.4.2. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Os teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas frações, F1, F2, F3, F4, F5, F6 e F7 dos solos LVeF e LVd são apresentados nas TABELAS 2.5 e 2.6, respectivamente, e a respectiva distribuição em % são mostradas nas FIGURAS 2.8 e 2.9.

TABELA 2.5 - Teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas frações F1, F2, F3, F4, F5, F6 e F7 do solo LVef após 11 anos sob o tratamento T4.

| Frações | Ba | Cr | Cu | Ni | Zn |
|---------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | $\mu\text{g g}^{-1}$ | | | | |
| F1 | 18 ± 1 | < L.D. | < L.D. | < L.D. | 17 ± 1 |
| F2 | 38 ± 3 | < L.D. | 2,5 ± 0,3 | < L.D. | 2,3 ± 0,1 |
| F3 | < L.D. | 7,2 ± 0,5 | 2,4 ± 0,2 | < L.D. | < L.D. |
| F4 | 31 ± 1 | 1,9 ± 0,1 | 21 ± 1 | < L.D. | 28 ± 1 |
| F5 | 2,4 ± 0,1 | 8 ± 1 | 12 ± 1 | 3,0 ± 0,1 | 9 ± 1 |
| F6 | 12 ± 1 | 100 ± 7 | 21 ± 2 | 6,0 ± 0,1 | 40 ± 1 |
| F7 | 90 ± 6 | 93 ± 4 | 5,0 ± 0,2 | < L.D. | 11 ± 1 |

*<L.D. = abaixo do limite de detecção

TABELA 2.6 - Teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas frações F1, F2, F3, F4, F5, F6 e F7 do solo LVd após 11 anos sob o tratamento T4.

| Frações | Ba | Cr | Cu | Ni | Zn |
|---------|----------------------|-----------|-----------|--------|-----------|
| | $\mu\text{g g}^{-1}$ | | | | |
| F1 | < L.D. | < L.D. | < L.D. | < L.D. | 19 ± 1 |
| F2 | 23 ± 1 | < L.D. | 1,2 ± 0,1 | < L.D. | < L.D. |
| F3 | < L.D. | 14 ± 1 | 1,0 ± 0,1 | < L.D. | < L.D. |
| F4 | 12 ± 1 | 1,7 ± 0,2 | 10 ± 1 | < L.D. | 17 ± 3 |
| F5 | < L.D. | 4,7 ± 0,4 | 5,0 ± 0,1 | < L.D. | 5 ± 1 |
| F6 | 5,1 ± 0,2 | 48 ± 1 | < L.D. | 20 ± 3 | 6,8 ± 0,2 |
| F7 | < L.D. | < L.D. | < L.D. | < L.D. | < L.D. |

*<L.D. = abaixo do limite de detecção

Quanto à metodologia adotada para a extração sequencial dos elementos (SILVEIRA et al., 2006), esta deve-se ao fato da mesma apresentar resultados satisfatórios para solos com altos teores de óxidos de Fe como os latossolos. Vários procedimentos são apresentados com o objetivo de solubilizar a fração óxidos de Fe, porém, em geral, esses não separam os elementos ligados às frações amorfas e cristalinas ou, quando o fazem, como no trabalho de SHUMAN (1982), os solos estudados apresentam concentrações de óxidos de Fe muito inferiores aos latossolos, assim, a maioria dos procedimentos de fracionamento encontrados na literatura são incapazes de extrair todo o elemento ligado aos óxidos de Fe e Mn, subestimando a associação do elemento com os óxidos, isso em se tratando principalmente de latossolos.

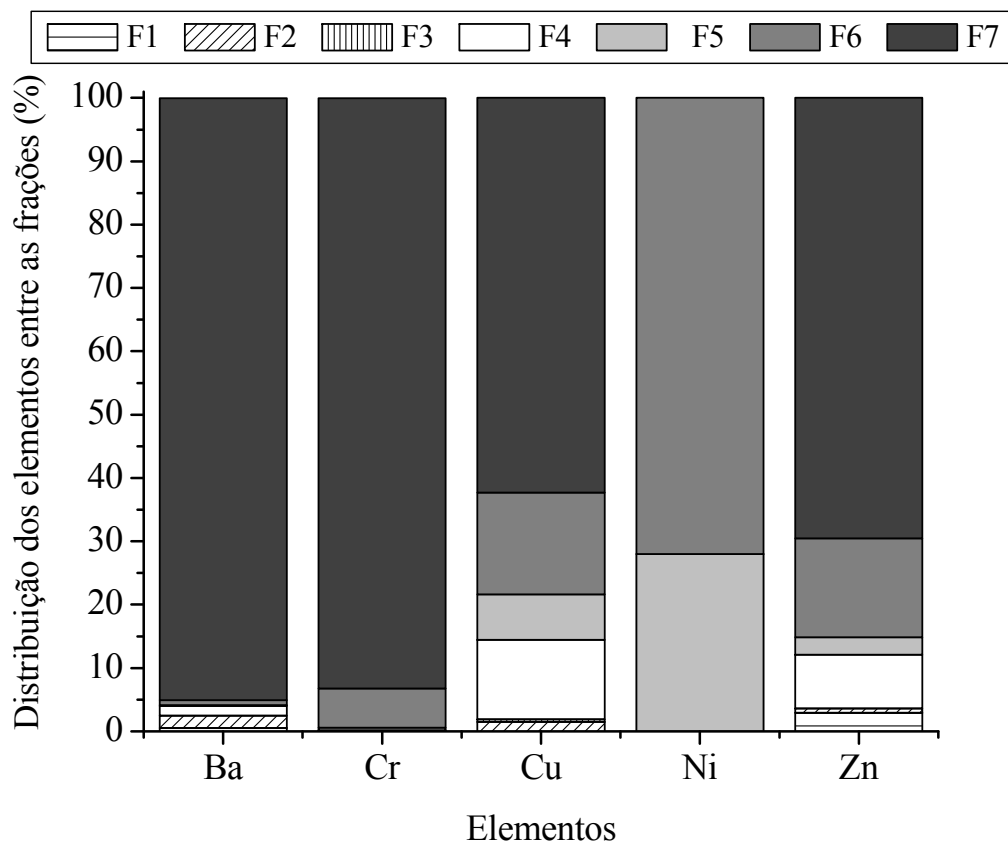


FIGURA 2.8 - Distribuição de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn nas frações do LVEf após 11 anos sob o tratamento T4.

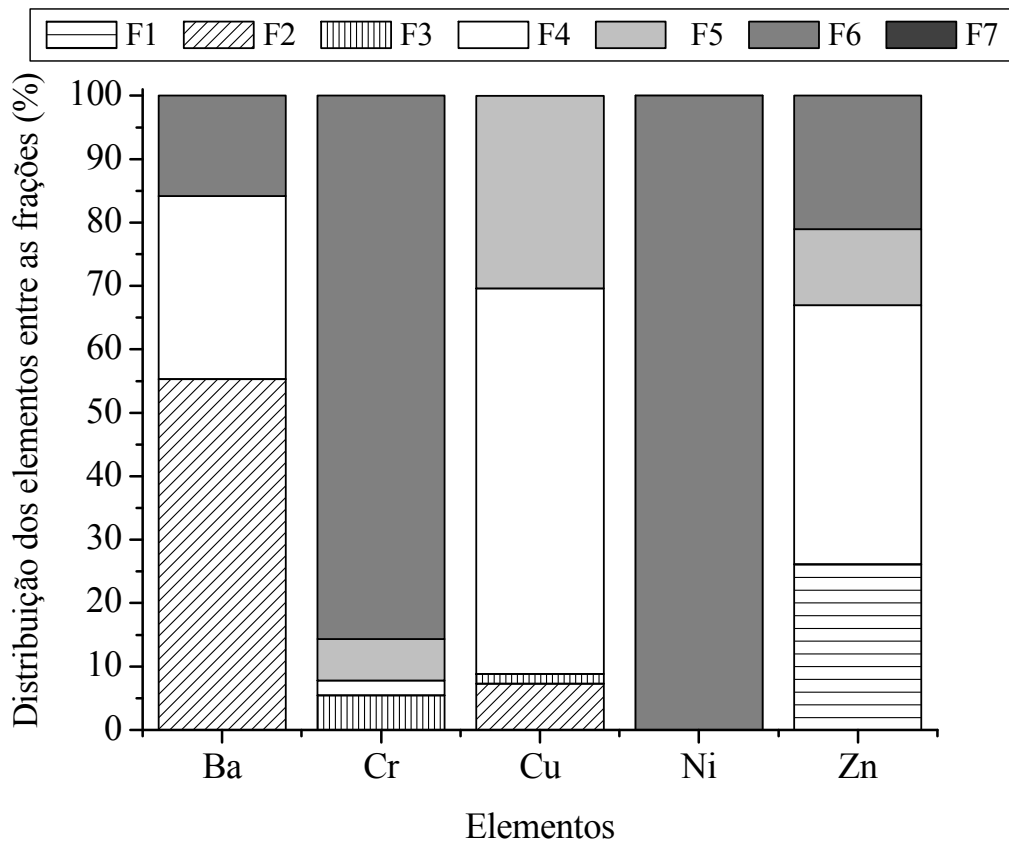


FIGURA 2.9 - Distribuição de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn nas frações do LVD após 11 anos sob o tratamento T4.

A determinação da disponibilidade de Ba nos solos após a adição de lodo de esgoto é importante, pois apesar de alguns trabalhos destacarem o uso agrícola do lodo como uma importante fonte de Ba para o solo (COSCIONE e BERTON, 2009), esse elemento não se encontra entre os nutrientes essenciais às plantas (MALAVOLTA et al., 2008). Com isso, quando encontrado no solo, mesmo em concentração abaixo do limite, pode inibir o crescimento das plantas e causar alterações nas comunidades vegetais, como também exercer efeitos adversos sobre os microrganismos do solo, interferindo nas funções do ecossistema, com efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde pública.

Os resultados obtidos para o LVEf mostraram que 95% do Ba encontra-se nas frações residual, frações mais estáveis, menos disponíveis e

menos móveis, enquanto que, para o LVd, foi observada maior concentração de Ba (55%) na fração ligada à superfície (FIGURAS 2.8 e 2.9). Essa diferença de disponibilidade do Ba entre os solos LVef e LVd pode estar relacionada com a diferença nos teores de matéria orgânica, que varia de 32 para 25 g dm⁻³ do LVef para o LVd e com a diferença textural apresentada pelos solos.

Os resultados obtidos para o LVd são preocupantes do ponto de vista ambiental, uma vez que o aumento de 37% observado ao longo de 11 anos de adição de lodo de esgoto ao solo (TABELA 1.10) pode ser a causa das maiores concentrações de Ba nas frações mais móveis ou disponíveis do solo.

Quanto as possíveis fontes de Ba no lodo doméstico e industrial, pode estar relacionada à ampla aplicação industrial, farmacêutica, etc., de cloreto, sulfato e sais de Ba.

Para os dois solos, as frações mais estáveis ou seja, menos móveis e disponíveis, foram as principais responsáveis pela adsorção de Cr. Sendo que no LVef, 93% do Cr total foi encontrado na fração residual e no LVd, 95% do Cr total foi encontrado ligado à fração óxido de Fe e Mn, sendo na fração óxido de Fe cristalino encontrada a maior concentração do elemento, 86% (FIGURAS 2.8 e 2.9).

A baixa disponibilidade encontrada para o Cr é importante visto que ainda não há evidências da essencialidade do Cr no metabolismo das plantas, assim altos teores de Cr nas frações mais disponíveis do solo poderiam indicar alto risco de toxicidade.

Quanto ao Cr é importante ressaltar ainda que a sua concentração nas plantas seja controlada principalmente pelos níveis do elemento em forma solúvel no solo. Alguns solos podem apresentar quantidades elevadas de Cr total, mas sua disponibilidade para as plantas geralmente é baixa em função da forma com que o elemento se apresenta no solo. Uma das formas de Cr absorvida pelas raízes é o Cr II, que é solúvel. No entanto, uma das formas predominantes do metal no solo é como Cr III, forma insolúvel. Por este motivo, a absorção de Cr por muitas plantas é baixa. A forma mais disponível de Cr para

as plantas é o Cr VI, que é a forma mais instável sob condições normais do solo, em função da redução muitas vezes provocada pela matéria orgânica presente (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1993; MATOS et al., 2008). Esses artigos reforçam a importância da especiação química nos estudos de ciências do solo.

No LVef, o Cu foi encontrado distribuído entre as frações adsorvido à superfície, ligado à matéria orgânica, aos óxidos e à fração residual. No LVd, o Cu foi encontrado distribuído entre as mesmas frações descritas para o LVef, exceto quanto à fração residual (FIGURA 2.9).

Apesar da ampla distribuição observada para o Cu entre as frações do solo, no LVef os maiores teores de Cu foram encontrados nas frações ligadas aos óxidos e à fração residual, e no LVd os maiores teores do elemento foram encontrados nas frações ligadas aos óxidos, sendo que no LVef 97% e no LVd 91% do Cu total foram encontrados ligados a essas frações. Resultados similares foram obtidos por AMARAL SOBRINHO et al. (1997), COSTA et al. (2002) e SILVEIRA et al. (2006).

Segundo SILVEIRA et al. (2006), esses resultados sugerem que o Cu encontra-se principalmente associado aos minerais, caracterizado pelas frações ligadas aos óxidos de Fe e Mn, ao contrário da maioria dos trabalhos encontrados na literatura (ABDELSAHEB et al., 1994; BIBAK, 1994; LEYETER e PROBST, 1999; TESSIER et al., 1979; URASA e MACHA, 1996), que mostram altos teores de Cu ligados à fração orgânica, através da formação de complexos estáveis com ligantes orgânicos. O comportamento observado para os solos LVef e LVd é típico de solos sob clima tropical, ou seja, solos com altos teores de óxidos de Fe e Mn, e reforça a importância dos óxidos na disponibilidade de Cu para os latossolos.

Segundo SPOSITO (1989), os óxidos apresentam grupos funcionais hidroxílicos na superfície, altamente reativos. A interação entre os elementos potencialmente tóxicos e os grupos funcionais de superfície pode se dar por meio da formação de complexos de esfera externa ou complexos de esfera interna. No primeiro caso, há a presença de pelo menos uma molécula de água

entre o íon e o grupo funcional e, em geral, estão envolvidos mecanismos de ligação eletrostática, enquanto no segundo o íon e a superfície ligam-se diretamente por meio de ligações covalentes, o que lhes garante maior estabilidade em relação aos complexos de esfera externa (SPOSITO, 1989).

Quanto à distribuição do Ni nos solos LVef e LVd foi observado que 100% do elemento encontra-se associado à fração óxidos de Fe amorfo e cristalino (FIGURAS 2.8 e 2.9). Segundo ALLOWAY (1995), os óxidos de Fe funcionam como base dura, absorvendo preferencialmente o Ni.

A baixa disponibilidade observada por meio da extração sequencial dos solos (FIGURAS 2.8 e 2.9) e a baixa variação nos teores de Ni com a adição do resíduo ao solo (TABELAS 1.12 e 1.13) podem ser explicadas também pelos resultados obtidos por MELO et al. (2007) e REVOREDO e MELO (2006) para amostras de planta coletadas no mesmo experimento de campo. Segundo MELO et al. (2007), a adição de lodo de esgoto durante seis anos consecutivos promoveu aumentos nos teores de Ni das plantas. Para REVOREDO e MELO (2006), resultados similares foram obtidos, onde plantas de sorgo mostram aumentos na adsorção de Ni com a adição de lodo de esgoto ao solo. Assim, a adição de lodo de esgoto ao invés de aumentar os teores de Ni dos solos provavelmente esteja presente nas frações mais móveis ou solúveis, facilmente absorvido pelas plantas. Este resultado é importante do ponto de vista nutricional, visto que o Ni encontra-se entre os nutrientes essenciais (MALAVOLTA, 2008). Contudo, deve-se tomar cuidado quanto aos níveis permitidos e tóxicos, uma vez que poderá apresentar toxicidade às plantas caso seja adicionado em concentrações elevadas.

O Zn, apesar de predominar nas frações ligadas à óxidos de Fe e Mn, e residual, onde foram encontrados 97 e 74% dos teores totais desse elemento para o LVef e LVd, respectivamente, oferece grande potencial de contaminação por apresentar-se em teores consideráveis na fração trocável do solo LVd, onde foram encontrados 26% dos teores totais de Zn (FIGURA 2.9). Resultados similares foram obtidos por SILVEIRA et al. (2006) e SILVA e

VITTI (2008), onde os maiores teores de Zn no solo foram encontrados ligados aos óxidos de Fe amorfo e cristalino e óxidos de Mn, reforçando assim a importância desta fração na retenção de Zn.

Contudo, concentrações significativas de Zn na fração mais móvel e disponível, a fração solúvel, para LVD, são provavelmente decorrentes da incorporação de Zn lábil via lodo de esgoto. Confirmado pelo aumento de 87% observado após 11 anos de adição do resíduo ao solo (TABELA 1.13). A elevada disponibilidade apresentada pelo Zn foi mostrada por NOGUEIRA et al. (2008) a partir dos incrementos nos teores de Zn nas plantas de milho coletadas no mesmo experimento de campo após nove anos de sucessivas aplicações de lodo de esgoto ao solo.

Assim como observado nos teores totais (TABELA 1.14), para todos os elementos com exceção do Ni, os maiores teores de Ba, Cr, Cu e Zn nas sete frações foram apresentados pelo LVef.

Os distintos teores entre os dois solos são decorrentes das diferenças significativas nas propriedades físicas e químicas apresentadas por eles, demonstrada claramente por meio da PCA (FIGURA 2.6). Dentre essas, a textura do solo é um fator importante no controle da mobilidade e disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos às plantas. Segundo TILLER (1958) e HAQUE e SUBRAMANIAN (1982), a distribuição de elementos potencialmente tóxicos varia de acordo com o tamanho das partículas do solo, onde as partículas mais finas como a argila ($< 2 \mu\text{m}$) apresentam concentrações mais altas de elementos se comparadas às partículas maiores, como a areia ($> 53\mu\text{m}$), graças à maior área superficial específica e maior quantidade de cargas negativas na superfície. Assim, os minerais da argila, a matéria orgânica e os óxidos retêm principalmente os elementos potencialmente tóxicos (TILLER, 1958; FÖRSTNER e SOLOMONS, 1980; HAQUE e SUBRAMANIAN, 1982; QUIAN et al., 1996). Devido à essas diferenças, o

comportamento de cada elemento difere significativamente entre solos distintos, como os estudados neste trabalho.

Em solos com altos teores de óxidos como os latossolos, a superfície dos óxidos apresenta seletividade para certos elementos proporcional à eletronegatividade e à tendência do elemento em se hidrolisar. A sequência de seletividade de alguns elementos em formar complexos é bastante regular e comumente encontrada na literatura segundo a seguinte ordem: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$ (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

Para os solos L_{Vef} e L_{Vd}, a ordem de seletividade dos cátions divalentes em formar complexos diferiu um pouco da apresentada por AMARAL SOBRINHO et al. (2009), sendo a maior afinidade observada para o Ni e a menor para o Ba. Esses cálculos foram realizados com base nas frações F4, F5 e F6, onde 30 e 28% do total de elementos encontrados nessas frações para os solos L_{Vef} e L_{Vd}, respectivamente referem-se ao Ni e 7 e 9% referem-se ao Ba.

2.4.3. FRACIONAMENTO QUÍMICO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Apesar dos resultados obtidos por meio da extração sequencial segundo a metodologia sugerida por SILVEIRA et al. (2006), mostrarem claramente as características dos elementos potencialmente tóxicos. O presente trabalho sugere uma nova alternativa para o estudo da mobilidade e disponibilidade baseada no emprego do fracionamento químico da matéria orgânica do solo segundo a metodologia sugerida pela IHSS.

Tal proposta foi fundamentada na capacidade das substâncias húmicas de interagirem com íons metálicos do solo, tanto nutrientes quanto tóxicos, para formar complexos organometálicos e quelatos de diferentes estabilidades e características estruturais (SPARKS, 1999), de acordo com a fração húmica e o elemento ao qual esta ligado. Como exemplo, o AF que por

possuir massa molar relativamente mais baixa que o AH e grande quantidade de grupos ácidos, forma complexos mais móveis (CANELLAS et al., 1999).

Segundo SCHNITZER (1978), a grande afinidade entre os elementos potencialmente tóxicos e as substâncias húmicas, AF, AH e humina, é devida à grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como os grupos fenólicos e carboxílicos presentes nas substâncias húmicas. Tal afinidade manifesta-se pela exposição de sítios de adsorção (específicos ou não), sendo, portanto, similar à adsorção das argilas silicatadas e óxidos. Esses complexos são de grande importância, pois podem manter o elemento em solução em valor de pH em que poderia estar precipitado.

Assim, baseado nessas características sugerimos a determinação da disponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos a partir da quantificação dos teores totais de cada elemento em cada fração húmica, AF1, AF2, AH e humina + minerais, obtida ao longo da extração química da matéria orgânica dos solos LVef e LVd segundo a metodologia sugerida pela IHSS.

Os teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn por grama de substâncias húmicas das frações húmicas dos solos LVef e LVd após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4 são mostrados nas TABELAS 2.7 e 2.8, respectivamente.

Para o LVef, a maior concentração adsorvida de Ba, Cr, Cu e Zn por grama de substância húmica foi apresentada pela fração humina + minerais (TABELA 2.7), fração essa constituída por minerais de argila, matéria orgânica e óxidos, e caracterizada por se apresentar ligada a elementos com baixa disponibilidade se comparada à fração AF. Esses resultados corroboram com os obtidos por meio da extração sequencial, onde as maiores concentrações de elementos potencialmente tóxicos foram observadas para as frações ligadas aos óxidos e residual, frações menos móveis e disponíveis dos solos.

A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que de modo geral as frações húmicas do LVef para os elementos Ba, Cr, Cu e Zn apresentaram a seguinte ordem crescente de afinidade: humina + minerais > AH > AF1 > AF2 (TABELA 2.8). Contudo, para o Ni, foi observada uma afinidade bastante

próxima entre as frações humina + minerais e AH, sendo a melhor ordem para esse elemento a seguinte: humina + minerais \geq AH > AF1 > AF2.

Para o LVd, com exceção do Ba, que apresentou teores bem próximos entre as frações AH e humina + minerais, a maior concentração de elementos por grama de substância húmica foi apresentada pela fração AH (TABELA 2.8). A fração AH é característica por apresentar elementos fortemente ligados, ou seja, que não foram extraídos pelo processo de extração, devido principalmente à grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como os grupos fenólicos e carboxílicos.

Esses resultados estão de acordo com SANTOS (2006), que observou em trabalho anterior por meio de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier para AH extraído do LVd coletado no 7º ano agrícola do mesmo experimento campo, uma banda intensa e larga na região de alta frequência, entre 3600 a 3070 cm^{-1} , atribuída a vibrações de estiramento O-H de H ligado a grupos OH, comprovando a presença abundante de grupos OH nos AH e absorções próximas de 1700 cm^{-1} correspondem a vibrações de C=O de cetonas, quinonas e grupos COOH.

Os mesmos resultados também foram observados em trabalho anterior para AH extraídos dos mesmos solos, contudo avaliados por meio de métodos químicos e espectroscópicas (SANTOS et al. 2010b). Segundo os autores, a PCA realizada com 16 amostras de AH, 8 extraídos do LVef e 8 do LVd, mostraram uma clara separação segundo a PC1 (33%) entre os AH extraídos do LVef dos AH extraídos do LVd.

Contudo, apesar da grande quantidade de grupos OH ligados a anéis aromáticos (fenóis), é importante ressaltar que a contribuição do AH na retenção de elementos potencialmente tóxicos reside principalmente na carga negativa originada da dissociação do H^+ dos grupos COOH, visto que em geral, a expressiva maioria (90 a 99%) dos grupos funcionais carboxílicos ($\text{pK}_a \cong 3$) estão preferencialmente dissociados entre valores acima de pH 4 e 5. Enquanto que a hidroxila fenólica dissocia em pH mais alto, na faixa alcalina (pH 8-9).

De qualquer modo, para os dois solos foi observada maior concentração de elemento adsorvida por grama de substância húmica nas frações mais estáveis, AH e humina + minerais, tanto para o tratamento testemunha como para o sob à adição de 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto durante 11 anos consecutivos (TABELA 2.7). Assim, os óxidos, juntamente com a matéria orgânica, estão entre os constituintes mais importantes do solo para reações de adsorção de elementos potencialmente tóxicos (STEVENSON, 1994).

Contudo, é importante reforçar que estes teores poderiam ser maiores, pois a fração AF1 possivelmente contém metais lábeis, ou seja, facilmente extraíveis das frações AH e humina + minerais, visto que foi extraída primeiramente e com o emprego de ácidos e bases fortes.

A baixa concentração de elemento adsorvida por grama de AF, tanto no LVef quanto no LVd, se comparada as frações AH e humina + minerais, é devida ao fato do AF possuir massa molar relativamente mais baixa que o AH, e ainda, devido à elevada capacidade de complexação dos óxidos de Fe, Mn, Al e Si, da fração humina + minerais.

Importante ainda ressaltar nesse estudo, que a avaliação da disponibilidade dos elementos por meio das frações húmicas do solo, considerando a fração AF1 como a fração mais móvel ou disponível e a fração AH como a menos móvel ou disponível, não podem ser correlacionadas diretamente às frações obtidas por meio da extração sequencial, ou seja, a disponibilidade de um elemento ligado à fração AF1 não é igual a do elemento ligado à fração F1, mesmo apesar de constituírem as frações mais móveis de cada fracionamento, pois apresentam características distintas.

Porém, para facilitar a comparação entre resultados obtidos, mediante o emprego do mesmo procedimento de extração, neste caso, o fracionamento químico da matéria orgânica, o presente trabalho sugere o Índice de Mobilidade e Disponibilidade (I_{MD}), o qual deverá ser calculado segundo a Equação 2.4.

TABELA 2.7 - Teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas frações húmicas do LVef após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4

| Frações Húmicas | T1 | | | | | T4 | | | | |
|-------------------|----------------------------------|-------------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|-----------|----------|
| | Ba | Cr | Cu | Ni | Zn | Ba | Cr | Cu | Ni | Zn |
| | ----- $\mu\text{g g}^{-1}$ ----- | | | | | | | | | |
| AF1 | 39,4 ± 0,3 | 0,24 ± 0,02 | 11,3 ± 0,3 | 0,7 ± 0,6 | 11,2 ± 0,2 | 41 ± 1 | 2,1 ± 0,1 | 19,5 ± 0,4 | 3,1 ± 0,1 | 48 ± 1 |
| AF2 | 2,6 ± 0,3 | 3,1 ± 0,5 | 12 ± 1 | 0,3 ± 0,4 | 5 ± 1 | 8,5 ± 0,1 | 12 ± 1 | 21 ± 1 | 2,6 ± 0,7 | 20 ± 1 |
| AH | 96 ± 7 | 154 ± 1 | 98 ± 4 | 49 ± 7 | 76 ± 1 | 68 ± 1 | 153 ± 6 | 108 ± 2 | 49 ± 2 | 84 ± 1 |
| Humina + Minerais | 270 ± 4 | 326 ± 5 | 184 ± 14 | 44 ± 7 | 192 ± 4 | 380 ± 80 | 397 ± 38 | 211 ± 18 | 53 ± 11 | 258 ± 21 |

TABELA 2.8 - Teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas frações húmicas do LVd após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4

| Frações Húmicas | T1 | | | | | T4 | | | | |
|-------------------|----------------------------------|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|
| | Ba | Cr | Cu | Ni | Zn | Ba | Cr | Cu | Ni | Zn |
| | ----- $\mu\text{g g}^{-1}$ ----- | | | | | | | | | |
| AF1 | 2,9 ± 0,2 | 0,16 ± 0,01 | 0,50 ± 0,03 | <LD* | 3,2 ± 0,3 | 9 ± 1 | 1,2 ± 0,1 | 6,5 ± 0,4 | 2,0 ± 0,2 | 30 ± 2 |
| AF2 | <LD* | 2,00 ± 0,01 | 2,2 ± 0,3 | 1,0 ± 0,3 | 2,3 ± 0,3 | 1,0 ± 0,1 | 6,8 ± 0,3 | 8 ± 1 | 1,9 ± 0,3 | 13 ± 1 |
| AH | 19 ± 1 | 179 ± 7 | 10,0 ± 0,1 | 20 ± 3 | 37 ± 1 | 21 ± 1 | 201 ± 3 | 20 ± 1 | 23 ± 1 | 50 ± 2 |
| Humina + Minerais | 27 ± 2 | 94 ± 4 | 4,9 ± 0,1 | 9 ± 3 | 19 ± 2 | 24 ± 3 | 93 ± 6 | 6 ± 1 | 4,4 ± 0,1 | 31 ± 9 |

<LD* = abaixo do limite de detecção

$$I_{MD} (\%) = \frac{\text{Fração AF1}}{\text{Frações (AF1 + AF2 + AH + humina + minerais)}} \times 100 \quad (\text{Equação 2.4})$$

Os valores do I_{MD} dos elementos, Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para os solos LVef e LVd são apresentados na TABELA 2.9. Foram obtidos a partir dos valores de concentração e corrigidos conforme a porção representativa, em porcentagem, de cada fração. Assim, para as frações AF1 e AF2 foram considerados os resultados apresentados nas TABELAS 2.7 e 2.8 (em $\mu\text{g g}^{-1}$) x 40 mL/ 4 g de solo. Para as frações AH e Humina+minerais os valores foram obtidos a partir dos resultados apresentados nas TABELAS 2.7 e 2.8 (em $\mu\text{g g}^{-1}$) x quantidade de AH e Humina + minerais (extraídos em 4 g de solo)/ 4 g de solo.

TABELA 2.9 - I_{MD} (%) de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn para os solos LVef e LVd após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4.

| Elementos | LVef | | LVd | |
|-------------------------|------|----|-----|----|
| | T1 | T4 | T1 | T4 |
| ----- I_{MD} (%)----- | | | | |
| Ba | 66 | 57 | 54 | 74 |
| Cr | 1 | 5 | 1 | 6 |
| Cu | 31 | 35 | 15 | 43 |
| Ni | 14 | 30 | 0 | 43 |
| Zn | 38 | 57 | 42 | 66 |

A partir dos resultados do I_{MD} podemos observar para o LVef o aumento da mobilidade e disponibilidade de Cr, Cu, Ni e Zn com a adição de lodo de esgoto ao solo, sendo no LVd este aumento observado para todos os elementos (TABELA 2.9).

Contudo, os maiores de I_{MD} nos dois solos foram observados para o Ba e Zn. Quanto ao Ba, este resultado é reforça a importância dos estudos de fracionamento devido ao fato de não ser considerado um elemento essencial ao desenvolvimento das plantas como o Zn, e assim, sua presença no solo poder causar efeitos negativos ao desenvolvimento das plantas. Contudo, vale ressaltar que estes são os primeiros resultados obtidos para o I_{MD} portanto, não temos definida ainda a faixa preocupante quanto a mobilidade e disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos.

A retenção de elementos potencialmente tóxicos pelos óxidos, argilominerais e matéria orgânica ocorre por meio de ligações covalentes, iônicas e interações químicas, envolvendo principalmente grupos funcionais orgânicos contendo oxigênio e os óxidos.

Assim, é provável que uma parte das ligações estabelecidas entre os elementos e as substâncias húmicas sejam, nesse caso, caracterizadas por ligações fortes (complexos), por causa da maior presença de grupos funcionais com fortes sítios adsorvedores, e uma outra parte esteja ligada através de interações eletrostáticas e/ou ligadas aos grupos funcionais através de moléculas de água, em virtude da saturação dos sítios (STEVENSON, 1994).

A diferença apresentada entre os solos LVef e LVd nas concentrações de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn adsorvida por grama de cada fração húmica, é provavelmente decorrente das diferenças na textura e nas características químicas dos solos, demonstrada claramente por meio da PCA (FIGURA 2.6), onde os maiores teores de minerais de argila e matéria orgânica apresentado pelo LVef fazem com que sua fração húmica seja caracterizada por uma maior concentração de elementos potencialmente tóxicos que as demais frações.

Quanto à diferença na concentração total de elementos potencialmente tóxicos por grama de substância húmica, após a adição do resíduo ao solo, para os dois solos os maiores aumentos ocorreram nas frações AF1 e AF2 (TABELAS 2.7 e 2.8), confirmando a maior labilidade dos

elementos adicionados via resíduo se comparada à labilidade dos elementos presentes no solo.

Apesar da elevada concentração de elementos por grama de substância húmica nas frações AH e humina + minerais, quando a distribuição dos teores de Ba, Cu, Cr, Ni e Zn é calculada em função da proporção entre cada fração pode ser observado que os maiores porcentagem de Cr, Cu, Ni e Zn foram encontrados na fração humina + minerais para o LVef sem adição de lodo de esgoto (FIGURAS 2.11, 2.12, 2.13 e 2.14), enquanto que para o Ba o maior acúmulo foi observado na fração AF1 (FIGURA 2.10). A adição de lodo ao solo altera apenas a distribuição de Zn, que passa a ser encontrado em maiores porcentagens na fração AF1. A elevada concentração de elementos potencialmente tóxicos na fração humina + minerais já foi bastante discutida anteriormente e pode ser devido aos altos teores de óxidos e argilominerais presentes neste solo.

Para o LVd, independente do tratamento, as maiores porcentagens de Ba, Cu e Zn foram observadas nas frações AF1 e AF2 (FIGURAS 2.10, 2.12, 2.14) e de Cr e Ni na fração humina + minerais (FIGURAS 2.11 e 2.13).

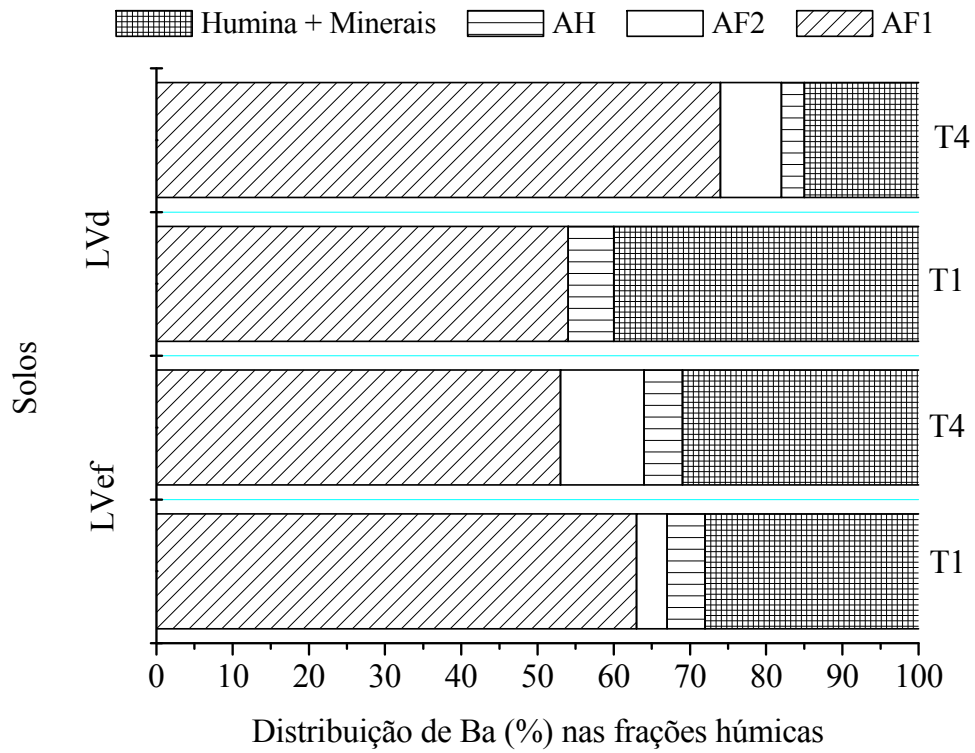


FIGURA 2.10 - Distribuição de Ba nas frações húmicas dos solos, LVef e LVd, após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4.

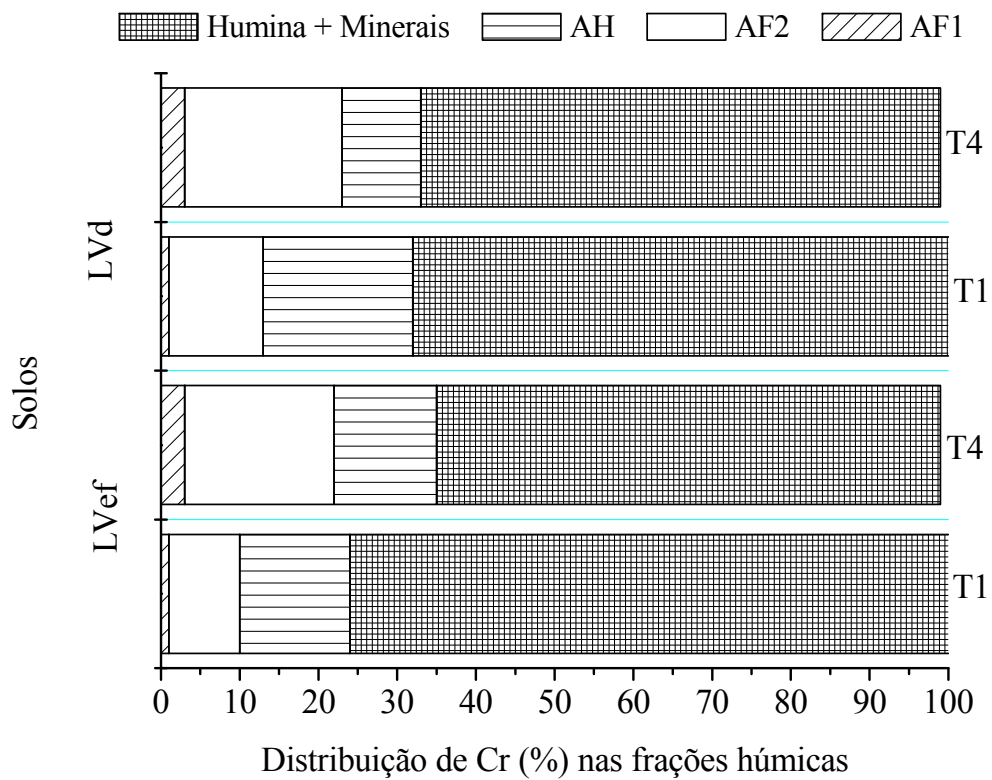


FIGURA 2.11 – Distribuição de Cr nas frações húmicas dos solos, LVef e LVd, após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4.

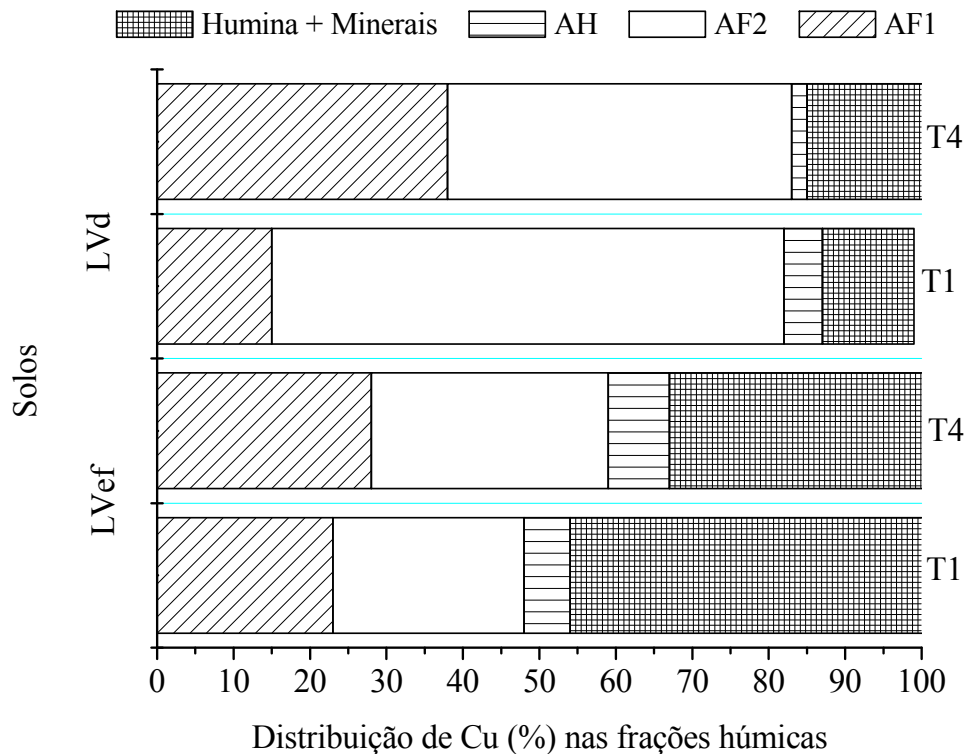


FIGURA 2.12 – Distribuição de Cu nas frações húmicas dos solos, LVef e LVd, após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4.

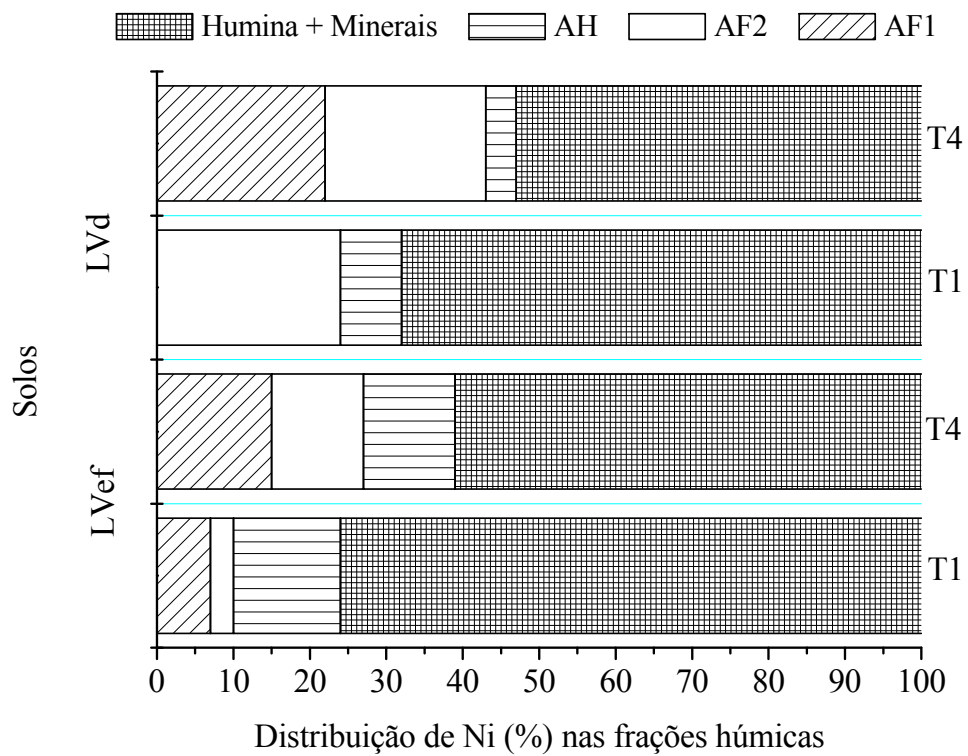


FIGURA 2.13 – Distribuição de Ni nas frações húmicas dos solos, LVef e LVd, após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4.

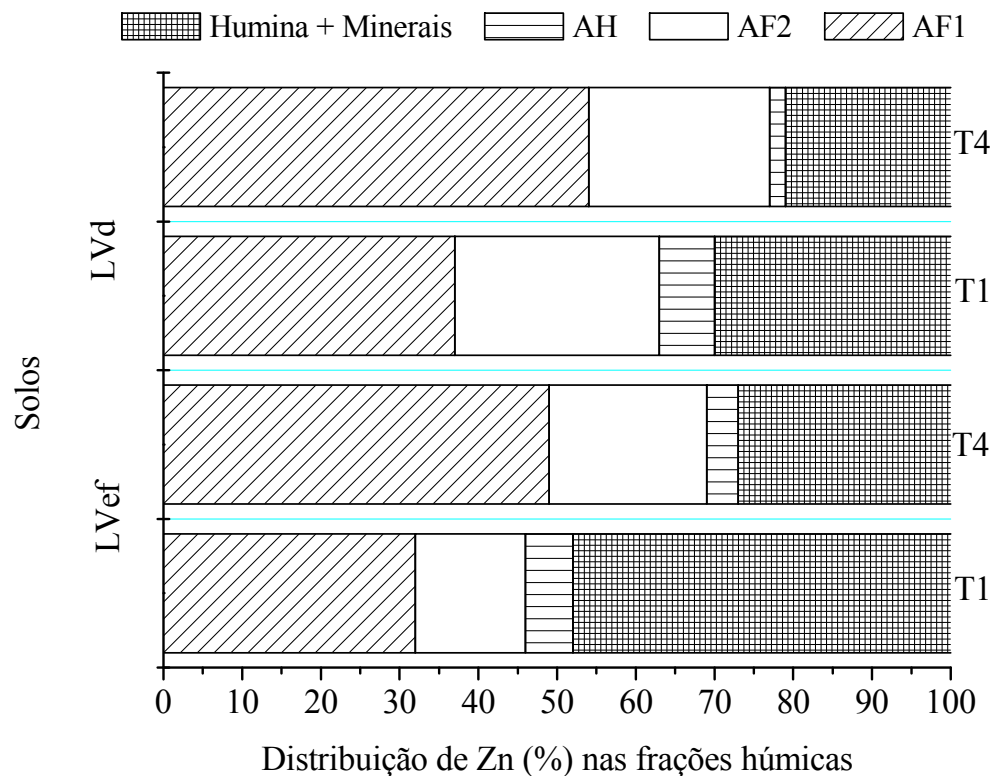


FIGURA 2.14 – Distribuição de Zn nas frações húmicas dos solos, LVeF e LVd, após 11 anos sob os tratamentos T1 e T4.

2.5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram concentrações significativas de Cr, Cu, Ni e Zn ligados às frações óxidos de Mn e Fe e à fração residual, indicando assim a baixa mobilidade e disponibilidade destes elementos nos solos LVeF e LVd.

Para o Ba, a diferença de disponibilidade entre os solos LVeF e LVd, observada por meio dos resultados da extração seqüencial, pode estar relacionada com as distintas características texturais, químicas e físicas apresentadas pelos mesmos.

Os resultados obtidos a partir do fracionamento químico da matéria orgânica do solo confirmam a alta concentração de elementos potencialmente tóxicos por grama na fração humina + minerais para o LVeF, e no AH para o LVd.

Esses resultados reforçam que, apesar do lodo de esgoto adicionado ao solo durante 11 anos proporcionar aumento nos teores de elementos potencialmente tóxicos nos solos LVef e LVd, esses encontram-se nas frações mais estáveis do solo, ou seja, menos disponíveis ou menos móveis.

Os maiores valores do índice de mobilidade e disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos, I_{MD} , em ambos os solos, foram observados para Ba e Zn, resultados que reforçam a importância desses estudos, principalmente para o Ba, que não está entre os elementos essenciais às plantas. Contudo, é importante ressaltar que ainda não foram definidas as faixas de valores referentes a alta, média e baixa disponibilidade, para este índice, por isso não se pode concluir qual o grau de mobilidade e disponibilidade do elemento, apenas compará-los entre si.

É importante ressaltar que para a determinação da mobilidade são necessários estudos em diferentes profundidades. Com isso, o índice proposto é um importante parâmetro para avaliar a disponibilidade dos elementos devendo-se ressaltar que os resultados se referem à camada superficial do solo (até 20 cm).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-SAHAB, I.; SCHWAB, P.; BANKS, M. K. & HETRICK, B.A. “Chemical characterization of heavy-metal contaminated soil in southeast Kansas”. *Water Air Soil Poll.*, **78**: 73, 1994.
- ABREU, C.A.; FERREIRA, M.E. & BORKERT, C.M. “Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: zinco e cobre”. IN: *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van & ABREU, C.A.. (Eds.). Jaboticabal, CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 125-141.
- AHNSTROM, Z.S. & PARKER, D.R. “Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium”. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**: 1650, 1999.
- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. & LAVORENTI, N.A. “Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais”. *Acta Sci. Agron.*, **27**: 729, 2005.
- ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. 2a ed. New York: John Wiley, 1990. 339 p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; BARRA, C.M. & LÃ, O.R. “Química dos Metais Pesados no Solo”. IN: *Química e Mineralogia do Solo. Parte II- Aplicações*. MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. (Eds.). Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. cap. 16.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. & OLIVEIRA, C. “Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico”. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **21**: 9, 1997.
- ANDERSON, R. *Sample Pretreatment and Separation*. Analytical Chemistry by Open Learning. Chichester, John Wiley, 1991, 632 p.
- ARAÚJO, J.C.T. & NASCIMENTO, C.W.A. “Redistribuição entre Frações e Teores Disponíveis de Zinco em Solos Incubados com Lodo de Esgoto”. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **29**: 635, 2005.
- ARAÚJO, W.S. & AMARAL SOBRINHO, N.M.B. “Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco”. *Floresta e Ambiente*, **7**: 167, 2000.
- ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. & GOMES, P.C. “Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solos do Brasil”. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **26**: 17, 2002.
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2a ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

- BARBOZA, A.C.R.N.; CRUZ, C.V.M.S.; GRAZIANI, M.B.; LORENZETTI, M.C.F. & SABADINI, E. “Aquecimento em Forno de Microondas / Desenvolvimento de Alguns Conceitos Fundamentais”. *Quim. Nova*, **24**: 901, 2001.
- BASTA, N. & GRADWOHL, R. “Estimation of Cd, Pb and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure”. *J. Soil Contam.*, **9**: 149, 2000.
- BECKETT, P.H.T. “The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils”. *Adv. Soil Sci.*, **9**: 143, 1989.
- BERTON, R. S. “Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados”. IN: *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. BETTIOL, W. & CAMARGO, O.A. (Eds.). Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. cap. 16.
- BERTONCINI, E. I. *Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólido: extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas*. Piracicaba, Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas – ESALQ/ USP, 2002. Tese de Doutorado, 210 p.
- BETTINELLI, M.; BEONE, G.M.; SPEZIA, S. & BAFFI, C. “Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis”. *Anal. Chim. Acta*, **424**: 289, 2000.
- BETTIOL, W. & CAMARGO, O. A. “Reciclagem de lodo de esgoto na agricultura”. IN: *Biodegradação*. MELO, I. S.; SILVA, C. M. M. S.; SCRAMIN, S. & SPESSOTO, A. (Eds.). Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2001. p. 93-106.
- BIBAK, A. “Cobalt, copper and manganese adsorption by aluminum and iron oxides and humic acid”. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, **25**: 3229, 1994.
- BORGES, M.R. & COUTINHO, E.L.M. “Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I – Fracionamento”. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, **28**: 543, 2004.
- BURDON, J. Are the traditional concepts of structures of humic substances realistic? *Soil Sci.*, **166**: 752, 2001.
- CAMPOS, E.; BARAHONA, E.; LAHICA, M. & MINGORANCE, M.D. “A study of analytical parameters important for the sequential extraction procedure using microwave heating for Pb, Zn and Cu in calcareous soils”. *Anal. Chim. Acta*, **369**: 235, 1998.
- CANELLAS, L.P.; SANTOS, G. DE A.; GURIDI, F.; RUMJANEK, V.M.; FREIRE, R.B. “Compostos heterocíclicos nitrogenados em ácidos húmicos

extraído de composto de resíduo sólido urbano”. *Floresta e Ambiente*, **6**: 1, 1999.

CHEN, S.L. & KAO, C.H. “Cd induced changes in proline level and peroxidase activity in roots of rice seedlings”. *Plant Growth Regul.*, **17**: 67, 1995.

CHEN, Y. & SCHNITZER, M. “Scanning electron-microscopy of a humic-acid and of a fulvic-acid and its metal and clay complexes”. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**: 682, 1976.

CID, B.P.; ALBOREZ, A.F.; GÓMEZ, E.F. & LÓPEZ, E.F. “Use of microwave single extractions for metal fractionation in sewage sludge samples”. *Anal. Chim. Acta*, **431**: 209, 2001.

CLAPP, C. E. & HAYES, M. H. B. “Sizes and shapes of humic substances”. *Soil Sci.*, **164**: 777, 1999.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL . *Critérios para aplicação de biossólidos em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação. Norma P 4.230.* São Paulo, CETESB, 1999. 32p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução 375. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências.* Brasília, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 2006.

CONTE, P. & PICCOLO, A. “Conformation arrangement of dissolved humic substances: influence of solution composition on association of humic molecules”. *Environ. Sci. Technol.*, **33**: 1682, 1999.

COSCIONE, A.R. & BERTON, R.S. “Barium Extraction Potential by Mustard, Sunflower and Castor Bean”. *Sci. Agric.*, **66**: 59, 2009.

COSTA, A.C.S.; ALMEIDA, V.C.; LENZI, E. & NOZAKI, J. “Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais”. *Quim. Nova*, **25**: 548, 2002.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A. & TEDESCO, M.J. “Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos”. *Cienc. Rural*, **37**: 1323, 2007.

DAVIDSON, C.M.; THOMAS, R.P.; McVEY, S.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D. & URE, A.M. “Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments”. *Anal. Chim. Acta*, **291**: 277, 1994.

DE ENDREDY, A.S. “Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method”. *Clay Miner. Bull.*, **5**: 209, 1963.

DIALLO, M. S.; SIMPSON, A.; GASSMAN, P.; FAULON, J. L.; JOHNSON, J. H.; GODDARD, W. A. & HATCHER, P.G. “3-D Structural modeling of

- humic acids through experimental characterization, computer assisted structure elucidation and atomistic simulations”. *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 1783, 2003
- DIXON, J.B. & WEED, B. *Minerals in Soil Environments*, 2a ed., Madison: Madison University Press, 1989, 279 p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA . *Sistema brasileiro de classificação de solos*. 2a ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.
- FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; DOS ANJOS, L.H.C. & FREIXO, A.A. “Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros”. *Rev. Bras. Eng. Agric. Ambient.*, **10**: 699, 2006.
- FALCIANI, R.; NOVARO, E.; MARCHESINI, M. & GUCCIARDI, M. “Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method”. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**: 561, 2000.
- FERNANDES, F.; ANDRAUS, S. & ANDREOLI, C.V. “Eficiência dos processos de desinfecção do lodo da ETE-Belém com vista a seu uso agrícola”. *Sanare*, **5**: 46, 1996.
- FILEP, G. *Soil chemistry: Processes and constituents*. Budapeste: Akadémiai Kiadó, 1999. 330 p.
- FLYHAMMAR, P. “Use of sequential extraction of heavy metals on anaerobically municipal solid waste”. *Sci. Total Environ.*, **212**: 203, 1998.
- FÖRSTNER, U. “Chemical forms and reactivities of metals in sediments”. IN: *Chemical methods for assessing bioavailable metal in sludges*. LECHSBER, R.; DAVIS, R.A. & HERMITTE, L. (Eds.). London: Elsevier, 1985. p. 1-32.
- FRANCO, A. *Aplicação de lodo de esgoto em cana-planta como fonte de nitrogênio e fósforo e seu impacto ambiental*. Piracicaba, Programa de Pós-Graduação em Ciências – CENA/ USP, 2009. Tese de Doutorado, 96 p.
- GARCIA, G.; ZANUZZI, A.L. & FAZ, A. “Evaluation of heavy metals availability prior in situ soil phytoremediation program”. *Biodegradation*, **16**: 187, 2005.
- GHOSH, K. & SCHNITZER, M. Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.*, **129**: 266, 1980.
- GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. & MENDONÇA, E.S. “Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo”. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **21**: 543, 1997.
- HAYES, M. H. B. & CLAPP, C. E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structures, and environmental influences. *Soil Sci.*, **166**: 723, 2001.

- HÖDREJÄRV, H. & VAARMANN, A. "Pseudo-total analysis for metallic elements in siliceous soil by acid digestion and flame atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **396**: 293, 1999.
- HOENIG, M. & KERSABIEC, A.M. "Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status". *Spectroc. Acta Part B*, **51**: 1297, 1996.
- IPPOLITO, J.A. & BARBARICK, K.A. "Biosolids Affect Soil Barium in a Dryland Wheat Agroecosystem". *J. Environ. Qual.*, **35**: 2333, 2006.
- KABATA-PENDIAS, A. "Behavioural properties of trace heavy metals in soils". *Appl. Geochem.*, **2**: 3, 1993.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. *Trace Elements in Soils and Plants*. 3a ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.
- KELLER, C. & VEDY, J.C. "Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils". *J. Environ. Qual.*, **23**: 987, 1994.
- KINGSTON, H.M. & HASWELL, S.J. *Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, Washington, American Chemical Society, 1997. 772 p.
- KINGSTON, H. M. S. & JASSIE L. B. *Introduction to Microwave Sample Preparation*, Washington, ACS Professional Reference Book, 1988. 263 p.
- KIRKHAM, M.B. "Agricultural use of phosphorus in sewage sludge". *Adv. Agron.*, **35**: 129, 1982
- KRAUSKOPF, K.B. "Geochemistry of micronutrients". IN: *Micronutrients in agriculture*. MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M. & LINDSAY, W.L (Eds.). Madison, Soil Science Society of America Journal, 1972. p. 7-40.
- KREBS, R.; GUPTA, S.K.; FURRER, G. & SCHULIN, R. "Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils". *J. Environ. Qual.*, **27**: 18, 1998.
- KRUG, F.J. & NÓBREGA, J.A. "A Sequência Analítica". IN: *Preparo de Amostras*. KRUG, F.D. (Ed.). Piracicaba, 2008. p. 1-12.
- KRUG, F.J. & SANTOS JÚNIOR, D. "Erros Sistemáticos no Preparo de Amostras". IN: *Preparo de Amostras*. KRUG, F.D. (Ed.). Piracicaba, 2008. p. 13-58.
- LÃ, O. R. *Extratores sequenciais de metais pesados do solo*. Seropédica, Programa de Pós-Graduação em Agronomia – UFRRJ, 1998. Dissertação de mestrado, 161 p.
- LEMAINSKI, J. & SILVA, J.E. "Utilização do biossólido da CAESB na produção de milho no Distrito Federal". *Rev. Bras. Cienc. Solo*, **30**: 741, 2006.

LEYEYTER, L. & PROBST, J. “A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments”. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **73**: 109, 1999.

LOGAN, T.J. & CHANEY, R. “Metals”. IN: *Utilization of municipal wastewater and sludge on land*. PAGE, A.L.; GLEASON, T.L.; SMITH, J.E.; ISKANDAR, J.K. & SOMMERS, L.E. (Eds.). Riverside, University of California, 1983. p. 235-326.

LOMBARDI, A.T. & GARCIA JR, O. “Biological leaching of Mn, Al, Zn, Cu and Ti in an anaerobic sewage sludge effectuated by *Thiobacillus ferrooxidans* and its effect on metal partitioning”. *Water Res.*, **36**: 3193, 2002.

MACCARTHY, P. The principles of humic substances. *Soil Sci.*, **166**: 738, 2001.

MAIZ, I.; ESNAOLA, M.V. & MILLÁN, E. “Evaluation of heavy metals availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure”. *Sci. Total Environ.*, **206**: 107, 1997.

MALAVOLTA, E. *O Futuro da Nutrição de Plantas Tendo em Vista Aspectos Agronômicos, Econômicos e Ambientais*. São Paulo, Informações Agronômicas, 2008. 121 p.

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

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P. & COSTA, L.M. “Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo”. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **20**: 379, 1996.

MATOS, W.O.; NÓBREGA, J.A.; SOUZA, G.B. & NOGUEIRA, A.R.A. “Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução”. *Quim. Nova*, **31**: 1450, 2008.

MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C. & CAMARGO, O.A. “Copper, nickel and zinc phytoavailability in an Oxisol amended with sewage sludge and liming”. *Sci. Agric.*, **60**: 747, 2003.

MATTIGOD, S.V. & PAGE, A.L. “Assessment of metal pollution in soil”. IN: *Applied Environmental Geochemistr*. THORNTON, I. (Ed.). London, Academic Press, 1983. cap12.

MATUSIEWICZ, H & STURGEON, R.E. “Present Status of Microwave Sample Resolution and Recomposition for Elemental Analysis”. *Prog. Anal. Spectrosc.*, **12**: 21, 1989.

McBRIDE, M.B. “Reactions controlling heavy metals solubility in soils”. *Adv. Soil Sci.*, **10**: 1, 1989.

- McLAREN, R.G. & CRAWFORD, D.V. "Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils". *J. Soil Sci.*, **24**: 172, 1973.
- MELO, V.P. *Propriedades químicas e disponibilidade de metais pesados para a cultura de milho em dois Latossolos que receberam adição de lodo de esgoto*. Jaboticabal, Programa de Pós-Graduação em Agronomia - UNESP, 2002. Dissertação de mestrado, 134 p.
- MELO, W.J.; AGUIAR, P.S.; MELO, G.M.P. & MELO, V.P. "Nickel in a tropical soil treated with sewage sludge and cropped with maize in a long-term field study". *Soil Biol. Biochem.*, **39**:1341, 2007.
- MELO, W.J. & MARQUES, M.O. "Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas". IN: *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. BETTIOL, W. & CAMARGO, O.A., (Eds.). Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p.109-141.
- MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R. A. & LEITE, S. A. S. "Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana de açúcar". *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **18**: 449, 1994.
- MERIAN, E. *Metals and Their Compounds in the Environment*. New York: Basel, VCH, 1991. 1438p.
- MERTZ, W.E. "Chromium occurrence and function in biological systems". *Physiol. Rev.*, **49**: 163, 1969.
- MEURER, E.J. *Fundamentos da Química do Solo*. 3a ed. Porto Alegre, Evangraf, 2008. 285 p.
- MILLER, W.P.; MARTENS, D.C. & ZELAZNY, L.W. "Effect of sequence in extraction of trace metals from soils". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**: 598, 1986.
- MOSSOP, K. & DAVIDSON, C.M. "Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments". *Anal. Chim. Acta*, **478**: 111, 2003.
- NAKASHIMA, S.; STURGEON, R.E.; WILLIE, S.N. & BERMAN, S.S. "Acid digestion of marine sample for trace element analysis using microwave heating". *Analyst*, **113**: 159, 1988.
- NASCIMENTO, C.W.A.; BARROS, D.A.S.; MELO, E.E.C. & OLIVEIRA, A.B. "Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto". *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **28**: 385, 2004.
- NELLESSEN, J.E. & FLETCHER, J.S. "Assesment of published literature on the uptake, accumulation, and translocation of heavy metals by vascular plants". *Chemosphere*, **27**: 1669, 1993.
- NOGUEIRA, T.A.R.; OLIVEIRA, L.R.; MELO, W.J.; FONSECA, I.M.; MELO, G.M.P.; MELO, V.P. & MARQUES, M.O. "Cádmio, Cromo, Chumbo

- e Zinco em Plantas de Milho e em Latossolo Após Nove Aplicações Anuais de Lodo de Esgoto”. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **32**: 2195, 2008.
- OKAZAKI, M.; TAKAMIDOH, K. & YAMANE, I. “Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different crystallinities”. *Soil Sci. Plant. Nutr.*, **32**: 523, 1986.
- OLIVEIRA, F.C. *Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto*. Piracicaba, Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas - ESALQ/USP, 1995. Tese de doutorado, 90 p.
- OLIVEIRA, F.C & MATTIAZZO, M.E. “Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar”. *Sci. Agric.*, **58**: 807, 2001.
- OLIVEIRA, K.W.; MELO, W.J.; PEREIRA, G.T.; MELO, V.P. & MELO, G.P. “Heavy metals in oxisols amended with biosolids and cropped with maize in a long-term experiment”. *Sci. Agric.*, **62**: 381, 2005.
- PAPP, C.S.E. & FISCHER, L.B. “Application of Microwave Digestion to the Analysis of Peat”. *Analyst*, **112**: 337, 1987.
- PEDROZA, J.P.; HAANDEL, A.C van.; BELTRÃO, N.E.M. & DIONÍSIO, J.A. “Produção e componentes do algodoeiro herbáceo em função da aplicação de biossólidos”. *Rev. Bras. Eng. Agric. Ambient.*, **7**: 483, 2003.
- PEZZAROSSA, B.; MALORGIO, F.; LUBRANO, L.; TOGNONI, F.; PETRUZZELLI, G. Phosphate fertilizer as a source of heavy metals in protected cultivation. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **21**: 737, 1990.
- PICCOLO, A. “The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science”. *Adv. Agron.*, **75**: 57, 2002.
- PICCOLO, A. “The supramolecular structure of humic substances”. *Soil Sci.*, **166**: 810, 2001.
- PICCOLO, A.; NARDI, S. & CONCHERI, G. “Micelle-Like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography”. *Chemosphere*, **33**: 595, 1996.
- QUE HEE, S.S. & BOYLE, J.R. “Simultaneous multielemental analysis of some environmental and biological samples by inductively couple plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES)”. *Anal. Chem*, **60**: 1033, 1988.
- QUIAN, J.; SHAN, X.; WANG, Z. & TU, Q. “Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil”. *Sci. Total Environ.*, **187**: 131, 1996.
- RAIJ, B. van. *Fertilidade do Solo e Adubação*. Piracicaba, Potafos, 1991. 343 p.

- RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A.; *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 2001. 285 p.
- RAURET, G.; RUBIO, R.; LOPEZ-SANCHEZ, J.R. & CASASSAS, E. "Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments". *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **35**: 89, 1989.
- REVOREDO, M.D. & MELO, W.J. "Disponibilidade de níquel em solo tratado com lodo de esgoto e cultivado com sorgo". *Bragantia*, **65**: 679, 2006.
- ROVERS, H.; CAMARGO, O.A. & VALADARES, J.M.A.S. "Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo". *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **7**: 217, 1983.
- SÁNCHEZ, J.; MARINO, N.; VAQUERO, M.C.; ANSORENA, J. & LEGÓRBURU, I. "Metal Pollution by Old Lead-Zinc mines in Urumea River Valley (Basque Country, Spain). Soil, Biota and Sediment". *Water Air Soil Poll.*, **107**: 303, 1998.
- SANDRONI, V. & SMITH, C.M.M. "Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **468**: 335, 2002.
- SANDRONI, V.; SMITH, C.M.M. & DONAVAN, A. "Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis". *Talanta*, **60**: 715, 2003.
- SANSEVERINO, A.M. "Microondas em Síntese Orgânica". *Quim. Nova*, **25**: 660, 2002.
- SANTOS FILHO, A. & ROCHA, H.O. "O cobre em solos do Estado do Paraná". *Rev. Ciênc. Agrárias*, **4**: 23, 1982.
- SANTOS, L.M. *Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – IQSC/ USP, 2006. Dissertação mestrado, 142 p.
- SANTOS, L.M.; MILORI, D.M.B.P.; SIMÕES, M.L.; SILVA, W.T.L.; PEREIRA-FILHO, E.R.; MELO, W.J. & MARTIN-NETO, L. "Characterization by Fluorescence of Organic Matter from Oxisols under Sewage Sludge Applications". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **74**: 94, 2010a.
- SANTOS, L.M.; SIMÕES, M.L.; MELO, W.J.; MARTIN-NETO, L. & PEREIRA-FILHO, E.R. "Application of chemometric methods in the evaluation of chemical and spectroscopic data on organic matter from Oxisols in sewage sludge applications". *Geoderma*, **155**: 121, 2010b.
- SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M. & RAURET, G. "Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction". *Anal. Chim. Acta*, **462**: 59, 2002.

- SCHNITZER, M.; KODAMA, H. & RIPMEESTER, J. A. "Determination of the aromaticity of humic substances by X-ray diffraction analysis". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**: 745, 1991.
- SCHULTEN, H. R. & SCHNITZER, M. "Chemical model structures for soil organic matter and soils". *Soil Sci.*, **162**: 115, 1997.
- SCHULTZ, M.K.; BURNETT, W.C. & INN, K.G.W. "Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments". *J. Environ. Radioactiv.*, **40**: 155, 1998.
- SENESI, N.; MIANO, T. M.; BRUNETTI, G. "Humic like substances amendments and effects on native soil humic substances". IN: *Humic substances in terrestrial ecosystems*. PICCOLO, A. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 1996. cap. 14, p. 531-593.
- SHUMAN, L.M. "Chemical forms of micronutrients". IN: *Micronutrients in Agriculture*. MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M. (Eds.). Madison: Soil Science Society of America Journal, 1991. p. 113-144.
- SHUMAN, L.M. "Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc among soil fractions". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**: 1236, 1986.
- SHUMAN, L.M. "Fractionation method for soil microelements". *Soil Sci.*, **140**: 11, 1985.
- SHUMAN, L.M. "Separating soil iron- and manganese – oxide fractions for microelement Analysis". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**: 1099, 1982.
- SHUMAN, L.M. "Zinc, manganese and copper in soil fractions". *Soil Sci.*, **127**: 10, 1979.
- SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E.; BERTON, R.S.; ZOTELLI, H.B.; PEXE, C.A. & BERNARDES, E.M. "Efeito de lodo de esgoto na fertilidade de um Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar". *Pesqui. Agropecu. Bras.*, **36**: 831, 2001.
- SILVA, J.E.; RESCK, D.V.S. & SHARMA, R.D. "Alternativa agronômica para o biossólido produzido no Distrito Federal. I – Efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo no cerrado". *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **26**: 487, 2002.
- SILVA, M.L.S. & VITTI, G.C. "Fracionamento de Metais Pesados em Solo Contaminado antes e Após Cultivo de Arroz". *Quim. Nova*, **31**: 1385, 2008.
- SILVEIRA, M.L.A. *Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido*. Piracicaba, Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas – ESALQ/ USP, 2002. Tese de doutorado, 166 p.
- SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A. & CHANG, A.C. "Heavy metal sequential extraction methods - A modification for tropical soils". *Chemosphere*, **64**: 1929, 2006.

- SIMÕES, M. L. *Estudos de interações hidrofóbicas em substâncias húmicas e componentes do solo utilizando análises espectroscópicas*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia de São Carlos/ USP, 2005. Tese de Doutorado, 147 p.
- SIMPSON, A. J. "Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy". *Magn. Reson. Chem.*, **40**: S72, 2002a.
- SIMPSON, A. J.; KINGERY, W. L.; SWAW, D. R.; SPRAUL, M.; HUMPFER, E. & DVORTSAK, P. "Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment". *Naturwissenschaften*, **89**: 84, 2002b.
- SIMS, J.T. "Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**: 367, 1986.
- SIMS, J.L. & PATRICK Jr., W.H. "The distribution of micronutrients cations in soil under conditions of varying redox potential and pH". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**: 259, 1978.
- SOUZA, M.L.P.; ANDREOLI, C.V.; AMARAL, M.B. & DOMASZAK, S.C. "Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná". *Rev. Sanare*, **5**: 68, 1996.
- SPARKS, D. L. *Environmental Soil Chemistry*. Newark, Academic Press, 1999. 267 p.
- SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*, New York, Oxford University Press, 1989. 290 p.
- SPOSITO, G.; LEVESQUE, C.S.; LECLAIRE, J.P. & CHANG, A.C. "Trace elements chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: III. Effect of the time on the extraction of trace metals". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**: 898, 1983.
- SPOSITO, G.; LUND, L.J. & CHANG, A.C. "Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**: 260, 1982.
- STAHL, R.S. & JAMES, B.R. "Zinc sorption by iron-oxide-coated sand as a function of pH". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**: 1287, 1991a.
- STAHL, R.S. & JAMES, B.R. "Zinc sorption by manganese-oxide-coated sand as a function of pH". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**: 1291, 1991b.
- STEVENSON, F.J. *Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2a ed. Nova York, John Wiley & Sons, 1994. 496 p.
- SULCEK, Z. & POVONDRA, P. *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*. Florida, CRC Press, Boca Raton, 1989. 325 p.
- SUTTON, R. & SPOSITO, G. "Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View". *Environ. Sci. Technol.*, **39**: 9009, 2005.

- SWIFT, R.S. “Organic matter characterization”. IN: *Methods of soil analysis Part 3: Chemical methods*. SPARKS, O.L. (Ed). Madison: Soil Sci. Soc. Am., 1996. p. 1011-1020.
- SWIFT, R.S. “Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: Some basic considerations”. IN: *Humic substances II: In search of structure*. HAYES, M.H.B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R.L.; SWIFT, R.S. (Eds.) New York: John Wiley, 1989. p. 449-466.
- SWIFT, R. S. “Macromolecular properties of soil humic substances: Fact, fiction, and opinion”. *Soil Sci.*, **164**: 790, 1999.
- TACK, F.M.G; VOSSIUS, H.A.H. & VERLOO, M.G. “A comparison between sediment metal fractions, obtained from sequential extraction and estimated from single extractions”. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **63**: 61, 1996.
- TAM, N.F.Y & WONG, Y.S. “Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater”. *Environ. Poll.*, **94**: 283, 1996.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals”. *Anal. Chem.*, **51**: 844, 1979.
- TRIVEDI, P. & AXE, L. “A Comparison of Strontium Sorption to Hydrous Aluminum, Iron, and Manganese Oxides”. *J. Colloid Interf. Sci.*, **218**: 554, 1999.
- TSUTYA, M.T. “Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgoto”. IN: *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. BETTIOL, W. & CAMARGO, O.A. (Eds.). Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. cap.4.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Standards for the use or disposal of sewage sludge: 40CFR*. Washington, Federal Region, 1996. 152 p.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Test methods for evaluating solid waste: physical/ chemical methods*. 3a ed. Washington, Federal Region, 1995.
- URASA, I.T. & MACHA, S.F. “Speciation of Heavy Metals in Soils, Sediments, and Sludges Using D.C. Plasma Atomic Emission Spectrometry Coupled with Ion Chromatography”. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **64**: 83, 1996.
- URE, A.M. & QUEVAUVILLER, P. “Single extraction schemes for soils analysis and related applications”. *Sci. Total Environ.*, **178**: 3, 1996.
- URE, A.M.; QUEVAUVILLER, P.; MUNTAU, H.; & GRIEPINK, B. “Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the

- auspices of the BCR of the Commission of the European Communities”. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**: 135, 1993.
- VALADARES, J. M. A. S.; GAL, M.; MILGELGRIN, V. & PAGE, A. L. “Some heavy metals in soils treated with sewage sludge: their effects on yield, and their uptake by plants”. *J. Environ. Qual.*, **12**: 49, 1983.
- VAREJÃO, E.V.V.; BELLATO, C.R.; MELLO, J.W.V. & FONTES, M.P.F. “Otimização das Condições de Pré-Redução do As(V) em Extratos do Método BCR para Quantificação de As por Hg-AAS”. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **33**: 875, 2009.
- VIEIRA, E.C.; KAMOGAWA, M.Y.; LEMOS, S.G.; NÓBREGA, J.A. & NOGUEIRA, A.R.A. “Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégias para evitar a formação de fluoretos insolúveis”. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **29**: 547, 2005.
- ZHU, B. & ALVA, A.K. “Distribution of trace metals in some sandy soils under citrus production”. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**: 350, 1993.
- WANDRUSZKA, von R. The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements. *Soil Sci.*, **163**: 921, 1998.
- WEISS, D.; SHOTYK, W.; SCHÄFER, H.; LOYALL, U.; GROLLMUND, E. & GLOOR, M. “Microwave digestion of ancient peat and determination of Pb by voltammetry”. *J. Anal. Bioanal. Chem.*, **363**: 300, 1999.
- WERSHAW, R. L. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemical in soil-water or sediment-water systems. *J. Contam. Hydrol.*, **1**: 29, 1986.
- WERSHAW, R. L. Model for humus in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 814, 1993.
- WILSON, M.A.; BURT, R.; LYNN, W.C. & KLAMETH, L.C. “Total elemental analysis digestion method evaluation on soils and clays”. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **28**: 407, 1997.