



HENRIQUE GUALBERTO VILELA PENHA

**IMPACTO AMBIENTAL DE ELEMENTOS-
TRAÇO EM SOLOS ADUBADOS COM
FERTILIZANTES FOSFATADOS E LODO DE
ESGOTO EM LONGO PRAZO**

LAVRAS – MG

2015

HENRIQUE GUALBERTO VILELA PENHA

**IMPACTO AMBIENTAL DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS
ADUBADOS COM FERTILIZANTES FOSFATADOS E LODO DE
ESGOTO EM LONGO PRAZO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Naturais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

LAVRAS – MG

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Penha, Henrique Gualberto Vilela.

Impacto ambiental de elementos-traço em solos adubados com fertilizantes fosfatados e lodo de esgoto em longo prazo / Henrique Gualberto Vilela Penha. – Lavras : UFLA, 2015.

99 p.

Tese(doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2015.

Orientador(a): Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Bibliografia.

1. Elementos-traço. 2. Solos. 3. Poluição. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

HENRIQUE GUALBERTO VILELA PENHA

**IMPACTO AMBIENTAL DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS
ADUBADOS COM FERTILIZANTES FOSFATADOS E LODO DE
ESGOTO EM LONGO PRAZO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Naturais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 24 de fevereiro de 2015.

Dr. Cristiano Alberto de Andrade	EMBRAPA Meio Ambiente
Dra. Maria Aparecida Pereira Pierangeli	UNEMAT
Dra. Maria Lígia de Souza Silva	UFLA
Dr. Douglas Ramos Guelfi Silva	UFLA

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Orientador

LAVRAS – MG

2015

*Aos meus pais João Gualberto e Selma Rogéria e minha irmã Livia pelo amor,
amizade, carinho e solidariedade durante os momentos mais difíceis.*

À Camila pelos incentivos, carinho e motivação.

*A todos familiares e amigos que me apoiaram e torceram por mim durante esses
anos.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por mais essa oportunidade.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso de Pós-Graduação.

À CAPES pela bolsa de estudos.

À FAPEMIG e CNPq pelo apoio aos projetos que de certa forma contribuíram para o presente trabalho.

Aos funcionários do DCS/UFLA, pelo apoio, amizade e auxílio nos trabalhos de laboratório.

Aos Drs. Guilherme Lopes e Geila Carvalho pelos ensinamentos, sugestões, motivação e amizade.

Ao Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, meu orientador, pelos ensinamentos e amizade que foram fundamentais para a conclusão desse trabalho.

À Fundação MT e UNESP/Jaboticabal que gentilmente cederam áreas para coleta de amostras utilizadas no presente trabalho.

Aos membros da banca por disponibilizarem tempo e pelo enriquecimento do trabalho.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

Nos últimos anos, devido ao elevado crescimento populacional e à mudança de hábitos de consumo, fez-se necessário o aumento da produção de alimentos nas áreas agrícolas. Para atender a essa nova demanda por alimentos, vários insumos são utilizados a fim de aumentar a produtividade das lavouras, destacando-se entre eles os fertilizantes químicos e orgânicos. Entretanto, a qualidade desses insumos e os efeitos de suas aplicações em longo prazo precisam ser avaliados, de modo que garantam a segurança alimentar para a população. Embora sejam utilizados com o propósito de fornecer nutrientes de plantas, alguns destes fertilizantes podem conter contaminantes com potencial de poluição e degradação de ecossistemas. Dentre esses contaminantes estão alguns elementos-traço (ETs), que mesmo presentes em pequenas concentrações, são capazes de causar diversos efeitos deletérios a várias formas de vida, inclusive ao ser humano. Nesse contexto, o presente estudo objetivou avaliar possíveis riscos de contaminação ambiental por ETs ocasionados pelo uso continuado de fertilizante fosfatado (super simples e super triplo) e lodo de esgoto em solos agrícolas. O trabalho foi realizado em condições de campo, nas regiões de Rondonópolis-MT (estudo envolvendo aplicações de fertilizante fosfatado por 8 anos) e de Jaboticabal-SP (estudo envolvendo aplicação de lodo de esgoto como fertilizante por 15 anos). Foram avaliados os elementos As, Cd, Pb, Cu e Zn por meio de índices como coeficiente de distribuição e fator de absorção pelas plantas, a fim de se conhecer alterações na mobilidade e disponibilidade desses elementos no solo. Foi observado que o uso contínuo de fertilizante fosfatado e de lodo de esgoto causa mudanças na dinâmica dos ETs no solo, sendo que em ambos os experimentos o Cd se tornou mais móvel e potencialmente tóxico que os demais elementos. Com a aplicação de fertilizante fosfatado o As também se tornou mais móvel. No entanto, com a aplicação de lodo como fertilizante, os elementos Cu, Pb e Zn tiveram sua mobilidade e disponibilidade aumentadas.

Palavras-chave: Elementos-traço. Solos. Poluição.

ABSTRACT

The intensification of food production has been necessary in recent years to cope with the increasing demand caused by a world population growth and changes in food consumption patterns. To meet this new demand for food, some products such as chemical and organic fertilizers have been used in order to increase crop yields. Yet, it is necessary to evaluate the quality of these products, as well as the effects of their long-term applications in order to ensure global food security. Although they are used for the purpose of supplying plant nutrients, some of these fertilizers may contain contaminants with a potential for ecosystems pollution and degradation. Among these contaminants are some trace elements (ETs), which are able to cause deleterious effects to many forms of life – including humans – even if present in small concentrations in the environment. This study evaluated the potential for environmental contamination caused by selected ETs following a continued use of sewage sludge and phosphate fertilizer (single and triple superphosphate) on Brazilian agricultural soils. The investigation was conducted under field conditions in agricultural areas located in Rondonópolis (a study comprising phosphate fertilizer application for 8 years in the state of Mato Grosso) and Jaboticabal (a study involving long-term soil application of sewage sludge, for 15 years, in the state of São Paulo). We assessed distribution coefficients and plant uptake factors in order to evaluate the mobility and availability of As, Cd, Pb, Cu, and Zn in the soil. Results showed that the continued use of phosphate fertilizer and sewage sludge caused changes in fate and mobility of the ETs in the soil, with Cd being more mobile and potentially toxic than other elements evaluated in both experiments. The mobility of As in the soil increased due to phosphate fertilizer applications, while the application of sewage sludge as a fertilizer increased the mobility and availability of Cu, Pb, and Zn.

Keywords: Trace elements. Soil. Pollution.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO	10
2.1	Elementos-traço	10
2.2	Fertilizante fosfatado.....	12
2.3	Lodo de estações de tratamento de esgoto.....	14
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	15
	REFERÊNCIAS.....	17

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

	ARTIGO 1 Índices de risco para As, Cd e Pb em função da aplicação de fertilizantes fosfatados em longo prazo	20
	ARTIGO 2 Índices de risco para As, Cd, Cu, Pb e Zn em solo fertilizado com lodo de esgoto em longo prazo	52

Primeira parte

1 Introdução geral

A produtividade agrícola brasileira aumentou bastante nas últimas décadas, principalmente na região do Cerrado, a qual se tornou o polo agrícola do país, produzindo diversas culturas em grande escala. No entanto, para que essa produção atingisse tal proporção nessas áreas, muitos esforços foram realizados, especialmente aqueles destinados à melhoria da fertilidade do solo.

De modo geral, os solos do Cerrado necessitam de correções químicas para que se possam obter boas produtividades agrícolas, pois a maior parte desses solos são altamente intemperizados e, conseqüentemente, ácidos, apresentando altos teores de Al trocável, bem como, de saturação por Al (LOPES et al., 2012), além de grande fixação de P aos óxidos de Fe e Al e baixos teores de matéria orgânica e de micronutrientes, como boro e zinco. Entretanto, esses solos têm aptidão para mecanização agrícola, pois estão em áreas de relevo predominantemente plano e boa estrutura física para o cultivo da maioria das espécies vegetais.

Sendo assim, correções na fertilidade do solo são intensivamente feitas em solos agrícolas do Cerrado, utilizando-se os fertilizantes minerais, com destaque para os fosfatados. Além desses, também têm sido aplicados, cada vez em maiores quantidades, materiais orgânicos ricos em nutrientes de planta, como por exemplo, dejetos de suínos (LOURENZI et al., 2014) e o lodo de estações de tratamento de esgoto (DONG et al., 2013; AHUMADA et al., 2014).

As aplicações desses insumos são importantes para assegurar a produção de alimentos em quantidade suficiente para atender às necessidades da população mundial. Entretanto, apesar de serem necessárias, as aplicações desses insumos podem carrear, de maneira involuntária, elementos

contaminantes para o solo cultivado, como por exemplo, os elementos-traço (HUANG; JIN, 2008). Tais elementos são importantes poluentes ambientais, mesmo quando presentes em pequenas concentrações (MEMON; SCHRODER, 2009). Assim, em um cenário de presença e acúmulo desses elementos no solo há, então, um risco de contaminação para todo o ecossistema e até mesmo para o homem, devido à possível transferência destes elementos na cadeia trófica.

Existem diversos trabalhos em que se avaliaram a poluição/contaminação de solos agrícolas por meio de práticas de fertilização, como os de Gao et al. (2011), Lambert et al. (2007) e Mendes et al. (2006). Entretanto, é sabido também que há uma escassez desses trabalhos conduzidos em condições de campo e avaliando os efeitos de tais aplicações em longo prazo, especialmente em agroecossistemas tropicais. Visando suprir essa escassez, no presente trabalho foram analisados, em condições de campo, o comportamento, a distribuição e o potencial de risco de contaminação ambiental dos elementos As, Cd, Cu, Pb e Zn, em diferentes solos agrícolas que receberam fertilizante mineral, no caso adubo fosfatado, e orgânico, lodo de esgoto, por vários anos.

2 Referencial teórico

2.1 Elementos-traço

Os elementos-traço (ETs) são elementos normalmente encontrados em baixas concentrações no ambiente, usualmente menor que 0,1% (SPARKS, 1995). Dentre os elementos que se enquadram nessa classificação estão os micronutrientes de plantas e, também, alguns elementos que são tóxicos para as plantas e diversas formas de vida. As semelhanças entre as propriedades químicas dos elementos não essenciais com os essenciais, como ocorrem, por

exemplo, entre Cd e Zn, é que os tornam potencialmente tóxicos à maioria das plantas (CLEMENS, 2006), pois competem pelos mesmos sítios de absorção.

Dentre os ETs não essenciais estão o arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb). Já aqueles considerados importantes para as plantas compreendem, dentre outros, cobre (Cu), níquel (Ni), e zinco (Zn). Alguns elementos não essenciais possuem elevado potencial de poluição, haja vista que alguns deles ocupam os primeiros lugares no *ranking* da lista de prioridade de substâncias perigosas da Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR), que é uma agência federal americana de saúde pública que pesquisa e publica materiais informando os riscos de exposição à substâncias perigosas.

Nesse contexto, vale lembrar que elementos como Cd e Pb, além de serem tóxicos para as plantas, são tóxicos também para os humanos (ALLOWAY; AYERS, 1996), podendo causar sérios problemas de saúde pública. Efeitos de alguns ETs à saúde humana podem ser encontrados em Roels et al. (1999), Markley e Herbert (2009) e (Finster et al., 2004).

Devido a essa periculosidade dos ETs, vários estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de verificar a presença desses elementos nos insumos agrícolas e também suas diferentes formas de deposição no solo, pois assim, ações para evitar a contaminação do solo e, por consequência, a entrada desses ETs na cadeia alimentar podem ser planejadas e praticadas com maior eficiência. Tem sido relatado que as principais formas de entrada de ETs no solo são por meio de aterros sanitários, atividades industriais e de mineração, aplicações de corretivos, de fertilizantes e de pesticidas (CAMARGO et al., 2001; SHEPPARD et al., 2009).

De fato, os fertilizantes minerais normalmente contêm esses elementos, os quais são incorporados ao produto no momento de sua fabricação ou por

estarem naturalmente no material de origem usado na fabricação dos fertilizantes. No caso dos materiais utilizados como adubos orgânicos, a quantidade de ETs depende muito de sua origem. Por exemplo, no caso do lodo, se o mesmo é originado de esgoto doméstico, certamente será dotado de elementos diferentes daquele de origem industrial. Nesse caso, o industrial tende a apresentar maiores concentrações de ETs que o doméstico (GALDOS et al., 2004).

2.2 Fertilizante fosfatado

A região que compreende o Cerrado Brasileiro apresenta indicadores de extrema importância para o agronegócio do país. A sua participação na produção de grãos de duas das mais importantes culturas para o Brasil, o milho e a soja, tem se elevado com o passar dos anos. Além disso, ressalta-se que a produtividade média dessas culturas no Cerrado é maior que a média nacional (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB, 2013).

Nesse contexto, vale relembrar que os solos de Cerrado apresentam deficiências de nutrientes, especialmente de P, que é adsorvido em óxidos de Fe e Al, minerais que são característicos dos solos da região de Cerrado. Sendo assim, o patamar de produtividade alcançado na região que compreende esses solos não teria sido possível sem o uso de fertilizantes.

Dentre os fertilizantes que são utilizados nessa região, destacam-se os fertilizantes fosfatados. Em nível nacional, segundo a ANDA (www.anda.org.br), as entregas de fertilizantes ao consumidor final encerraram o ano de 2014 com 32.209 mil toneladas, indicando aumento de 4,9% em relação ao de 2013. O total de nutrientes (NPK) entregues alcançou, no período analisado, 14.018 mil toneladas, ou seja, evolução de 4,4% em relação a janeiro-

dezembro/2013. Os fertilizantes fosfatados (P_2O_5) registraram aumento de 2,4% no uso, com uma entrega de 4.751 mil toneladas de P_2O_5 no ano de 2014.

No entanto, atualmente, existe uma preocupação acerca do uso desses fertilizantes, de modo que grande parte dos estudos tem se direcionado para a avaliação da qualidade dos insumos que estão sendo usados na agricultura. No caso dos fertilizantes fosfatados, as atenções têm se voltado principalmente para a possibilidade de eles serem carreadores de ETs para os solos agrícolas, visto que apresentam tais elementos em sua composição (BENSON et al., 2014). Elementos como Cd e Pb são frequentemente encontrados como impurezas nesses fertilizantes (CHAUDHARY et al., 2011, MENDES et al., 2006).

As concentrações de As, Cd e Pb em rochas fosfatadas, as quais são utilizadas para fabricação dos fertilizantes fosfatados, no mundo variam de 3 a 79 $mg\ kg^{-1}$ para As, 0,5 a 150 $mg\ kg^{-1}$ para Cd e de <1 a 55 $mg\ kg^{-1}$ para Pb (HOODA, 2010). Faixas de ETs em fertilizantes fosfatados foram apresentadas por Amaral Sobrinho et al. (1992) como sendo 0,1–170 $mg\ kg^{-1}$ de Cd, 7–225 $mg\ kg^{-1}$ de Pb, 7–38 $mg\ kg$ de Ni, 1–300 $mg\ kg^{-1}$ de Cu e 50–1450 $mg\ kg^{-1}$ de Zn. Bizarro et al. (2008), avaliando 19 amostras de fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil, encontraram teores de Cd variando de <3 a 43 $mg\ kg^{-1}$.

De modo geral, as adições globais de ETs em solos por fertilizantes ocorreriam na ordem de 30.000–250.000 $kg\ ano^{-1}$ de Cd, 50.000–580.000 $kg\ ano^{-1}$ de Cu, 420.000–2.300.000 $kg\ ano^{-1}$ de Pb e 260.000–1.100.000 $kg\ ano^{-1}$ de Zn (NRIAGU e PACYNA, 1998). Esses elevados valores reforçam a possibilidade de o uso intensivo e excessivo de fertilizantes poder ocasionar a poluição e contaminação de solos agrícolas por ETs.

2.3 Lodo de estações de tratamento de esgoto

O lodo gerado nas estações de tratamento de esgoto apresenta algumas características que o tornam atraente para o uso agrícola, sendo atualmente, utilizado como biofertilizante. Dessa forma, o descarte desse material em solos agrícolas tem sido considerado uma das melhores formas de reutilização desse resíduo (AHUMADA et al., 2014), pois o mesmo contém vários elementos químicos que são nutrientes de plantas, a exemplo de Cu e Zn.

Entretanto, além dos elementos que são benéficos para as culturas, o lodo contém também algumas substâncias e elementos que são prejudiciais à maioria das plantas cultivadas, estando entre esses os ETs (DONG et al., 2013). A presença desses elementos varia muito com a origem e com o sistema de tratamento de esgoto e do próprio lodo dentro das estações.

No caso do uso agrícola, há uma preferência por lodo de esgoto proveniente de estações de tratamento biológico, com predominância de esgotos domésticos sobre os industriais, pois, nesses casos, os teores de ETs normalmente estão dentro dos padrões aceitáveis para seu uso (PEGORINI et al., 2003; GALDOS et al., 2004). Para saber se o lodo atende aos padrões de uso agrícola, deve ser feita a caracterização química do mesmo, o que é extremamente importante para a tomada de decisão quanto à sua disposição em solos agrícolas, para o estabelecimento das taxas de aplicação e, principalmente, para o monitoramento de seus efeitos no sistema solo-planta (ABREU JÚNIOR et al., 2005).

A dinâmica dos ETs em solos que recebem lodo de esgoto é um pouco diferente, tendo em vista que alguns componentes do próprio lodo influenciam o comportamento desses elementos. Os constituintes inorgânicos do lodo, por exemplo, adsorvem especificamente os ETs, não sendo esperado então, um

aumento da disponibilidade dos elementos com o passar do tempo (SILVA et al., 2006). Além disso, existem vários outros atributos do solo que podem ser alterados devido à aplicação do lodo, por exemplo, a adsorção e dessorção de ETs no solo.

Diante do exposto, vale ressaltar a importância de estudos que avaliem a biodisponibilidade de ETs advindos da aplicação de lodo de esgoto ao solo, pois apesar de seus componentes inorgânicos reduzirem a disponibilidade dos ETs, a presença do lodo pode alterar outros atributos químicos do solo, por exemplo, o pH, ocasionando posterior dessorção desses elementos, tornando-os passíveis de serem absorvidos pelas plantas e entrarem para a cadeia trófica humana, o que ocasiona riscos a várias formas de vida.

Assim, o presente estudo teve por objetivo verificar o efeito de intensas aplicações de fertilizante fosfatado (Super simples e super triplo) e de lodo de esgoto (gerado em estação de tratamento de esgoto urbano doméstico) em longo prazo e em condições de campo, com o propósito de se obterem informações da periculosidade desses materiais em termos ambientais e de saúde pública.

3 Considerações finais

Estudos envolvendo questões ambientais têm sido cada vez mais realizados, sendo grande parte desses destinados a áreas agrícolas. A importância dessas pesquisas está relacionada tanto com a segurança alimentar quanto com a proteção dos ecossistemas que envolvem a produção agrícola. Desse modo, como o Brasil é um país fortemente agrário, que participa ativamente com a inserção de diversos produtos alimentícios no mercado externo, é de extrema importância que sejam desenvolvidos trabalhos como esse, que avaliem, em condições reais de campo, a qualidade dos solos, possíveis

riscos ambientais e a contaminação nas áreas onde são produzidos tais alimentos.

Neste trabalho foram abordadas situações passíveis de riscos de contaminação devido a aplicações continuadas e de altas doses de fertilizantes (mineral e orgânico) aos solos. Assim, espera-se que com este trabalho, informações relevantes do ponto de vista ambiental sejam obtidas em agroecossistemas brasileiros, a exemplo da determinação dos teores de ETs na solução do solo e cálculos de índices de mobilidade/disponibilidade que são escassos para solos tropicais.

Dessa forma, torna-se possível o uso adequado desses fertilizantes, contribuindo para a segurança ambiental e da saúde humana. Entretanto, vale ressaltar a necessidade de estudos complementares, que avaliem, por exemplo, as partes comestíveis de alimentos, as quais afetam diretamente a saúde do ser humano.

REFERÊNCIAS

ABREU JÚNIOR CH, BOARETTO AE, MURAOKA T, KIEHL JC (2005) Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: propriedades químicas do solo e produção vegetal. *Tópicos em Ciência do Solo*, 4:391-470.

AHUMADA I, SEPÚLVEDA K, FERNÁNDEZ P, ASCAR L, PEDRAZA C, RICHTER P, BROWN S (2014) Effect of biosolid application to Mollisol Chilean soils on the bioavailability of heavy metals (Cu, Cr, Ni, and Zn) as assessed by bioassays with sunflower (*Helianthus annuus*) and DGT measurements. *J Soils Sediments* 14:886-896.

AMARAL SOBRINHO NMB. et al. (1992) Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 16:271-276.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. Principais indicadores do setor de fertilizantes. Disponível em: <http://www.anda.org.br/estatistica/comentarios.pdf>. Acesso em 11 de novembro de 2014.

BENSON NU, ANAKE WU, ETESIN UM (2014) Trace Metals Levels in Inorganic Fertilizers Commercially Available in Nigeria. *Journal of Scientific Research & Reports* 3:610-620.

BIZARRO VG, MEURER, EJ, TATSCH FRP (2008) Teor de cádmio em fertilizantes comercializados no Brasil. *Ciência Rural*, Santa Maria, 38:247-250.

CHAUDHARY M, MOBBS HJ, ALMAS AR, SINGH BR (2011) Assessing long-term changes in cadmium availability from Cd-enriched fertilizers at different pH by isotopic dilution. *Nutr Cycl Agroecosyst* 91:109-117.

CLEMENS, S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*. 2006, v.88 p.1707–1719.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB (2013) Acomp. safra bras. grãos, v. 1 - Safra 2013/14, n. 3 - Terceiro Levantamento, Brasília, p.1-72, ISSN 2318-6852. DONG B, LIU X, DAI L, DAI X (2013) Changes of heavy metal speciation during high-solid anaerobic digestion of sewage sludge. *Bioresource Technology* 131:152-158.

- GALDOS, M.V.; DE MARIA, I.C. & CAMARGO, O.A (2004) Atributos químicos e produção de milho em um Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. R. Bras. Ci. Solo, 28:569-577.
- GAO X, FLATEN DN, TENUTA M, GRIMMETT MG, GAWALKO EJ, GRANT CA (2011) Soil solution dynamics and plant uptake of cadmium and zinc by durum wheat following phosphate fertilization. Plant Soil 338:423-434.
- HOODA, SP (2010) Trace elements in soils. London: Wiley, 618 p.
- HUANG SW; JIN JY (2008) Status of heavy metals in agricultural soils as affected by different patterns of land use. Environmental Monitoring and Assessment, 139(1-3), 317-327.
- LINDSAY, W. L. Chemical equilibria in soils. New York: Wiley, 1979. 450 p.
- LAMBERT R, GRANT C, SAUVE S (2007) Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers. Science of the Total Environment 378, 293-305.
- LOPES AS, GUILHERME LRG, RAMOS SJ (2012) The Saga of the Agricultural Development of the Brazilian Cerrado. International Potash Institute, e-ifc nº32 November. IPI 60 Anniversary Issue
- LOURENZI CR, CERETTA CA, BRUNETTO, G, GIROTTO E, TIECHER TL, VIEIRA RCB, CANCIAN A, FERREIRA PAA (2014) Pig slurry and nutrient accumulation and dry matter and grain yield in various crops. R Bras Ci Solo 38:949-958.
- MEMON AR; SCHODER P (2009) Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation. Environment Science Polluted. Dec., p. 162-175.
- MENDES MAS, DUDA GP, NASCIMENTO CWA, SILVA MO (2006) Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. Sci. Agric. 63:328-332.
- NRIAGU JO, PACYNA JM (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. Nature, London, 333:134-139.
- PEGORINI, E.S.; ANDREOLI, C.V.; SOUZA, M.L. & FERREIRA, A. Qualidade do lodo de esgoto utilizado na reciclagem agrícola na região

metropolitana de Curitiba – PR. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE BIOSSÓLIDOS, 1., São Paulo, 2003. Anais. São Paulo, jun., 2003. 11p. Não Publicado.

ROELS, H.A.; HOET, P.; LINSON, D. Usefulness of biomarkers of exposure to inorganic mercury, lead, or cadmium in controlling occupational and environmental risks of nephrotoxicity. *Renal Failure*, New York, v. 21, p. 251-262, 1999.

SHEPPARD, S.C., GRANT, C.A., SHEPPARD, M.I., DE JONG, R. AND LONG, J. (2009) Risk indicator for agricultural inputs of trace elements to Canadian soils. *J. Environ. Qual.*, 38: 919-932.

SILVA CA, RANGEL OJP, BETTIOL W, MANZATTO CV, BOEIRA RC, DYNIA JF (2006) Dinâmica de metais pesados em latossolo adubado com lodo de esgoto e em plantas de milho. In: Bettiol W, Camargo O (Orgs.). Lodo de esgoto: Impactos ambientais na agricultura. Embrapa meio ambiente, Jaguariúna.

SOUZA DMG, LOBATO E. (2003) Adubação fosfatada em solos da região do cerrado. Encarte técnico: Informações agronômicas nº 102 junho/2003. Potafos.

SPARKS, D. L. *Environmental soil chemistry*. San Diego, Academic Press. 1995, p. 267.

Segunda parte

Artigo 1

Índices de risco para As, Cd e Pb, em solo agrícola, em função da aplicação de fertilizantes fosfatados em longo prazo

Artigo submetido à Revista Brasileira de Ciência do Solo

Índices de risco para As, Cd e Pb, em solo agrícola, em função da aplicação de fertilizantes fosfatados em longo prazo

^I Henrique G. V. Penha, ^{II} Camila de Andrade Carvalho, ^{II} Julio César S. Junior, ^{II} Geila Santos Carvalho, ^{II} Luiz Roberto Guimarães Guilherme*

^I Instituto Federal do Triângulo Mineiro, Campina Verde, MG, 38270-000

^{II} Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciência do Solo, Lavras, MG, 37200-000

*Autor Correspondente: Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Departamento de Ciência do solo, Universidade Federal de Lavras, MG, Brasil

Cx. Postal: 37200-000; Email: guilherm@dcs.ufla.br

Resumo

Fertilizantes fosfatados são essenciais para obtenção de altas produtividades. No entanto, as aplicações desses fertilizantes têm sido relatadas como possíveis fontes de poluição de solos agrícolas por elementos-traço (ETs). Objetivou-se com este estudo avaliar o efeito de aplicações de fertilizante fosfatado, em longo prazo, nos teores de As, Cd e Pb em solo e planta cultivada. O experimento foi conduzido em campo, sob delineamento em blocos casualizados. Foram aplicadas doses corretivas de fertilizante fosfatado a lanço (0; 50; 100; 150 e 200 kg ha⁻¹ de P₂O₅), na implantação do experimento, e, ainda, doses do fertilizante na linha de semeadura (0; 30; 60; 90 e 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅). As extrações semitotais de As, Cd e Pb no solo e na planta foram realizadas por meio de digestão ácida das amostras conforme método 3051A da USEPA. A solução do solo foi extraída com *Rhizon soil moisture samplers*, após as amostras serem umedecidas até atingirem 100% da capacidade de campo. Em seguida, os teores dos elementos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite. Foram determinados, por meio desses teores, índices de mobilidade/disponibilidade, como o coeficiente de distribuição (Kd) e fator de absorção pela planta (PUF), sendo utilizado para esse último, plantas de algodão (caroço de algodão). Foram encontrados aumentos nos teores semitotais de Cd (até 0,29 µg kg⁻¹ de Cd por kg de P₂O₅ aplicado por ha) e Pb (aproximadamente 5,5 µg kg⁻¹ de Pb por kg de P₂O₅ aplicado por ha) e decréscimo nos de As (redução de até 1420 µg kg⁻¹) à medida que se aumentaram as doses de P₂O₅. Observaram-se aumentos de até 0,6 µg kg⁻¹ nos teores disponíveis de As e de até 0,4 µg kg⁻¹ nos de Cd com aumento das doses de P₂O₅ aplicadas. Os valores médios de PUF total e PUF solução, foram respectivamente, 35 e 2 vezes maior para o Cd em comparação ao Pb. Através dos valores de Kd verifica-se que a periculosidade decresce no sentido Cd>Pb>As.

Palavras-chave: Fertilização, Elementos-traço, Riscos ambientais.

Introdução

Em solos brasileiros, os fertilizantes fosfatados são amplamente utilizados devido à complexa dinâmica do fósforo no solo bem como à sua essencialidade para a obtenção de altas produtividades nas lavouras. Porém, apesar de ser essencial, aplicações desses fertilizantes constituem importante fonte de entrada de elementos-traço (ETs) em solos agrícolas, em especial o Cd (Campos et al., 2005; Chaudhary et al., 2011; Gonçalves, 2009; Grant e Sheppard, 2008).

Esses ETs são encontrados como impurezas nos adubos fosfatados (McLaughlin et al., 1996; Nziguheba e Smolders, 2008), sendo então adicionados ao solo involuntariamente. A presença de Cd, por exemplo, nos fertilizantes fosfatados ocorre devido à matéria prima utilizada para fabricação do mesmo, a rocha fosfática, que é constituída basicamente por apatita, que além de P contém também Cd (Laegreid et al., 1999), entre outros elementos.

Além da deposição direta dos ETs no solo via fertilizantes, deve-se preocupar ainda com os efeitos indiretos dessa prática nos mecanismos de sorção desses elementos, visto que, alguns fertilizantes, ao serem adicionados ao solo, podem reduzir o pH, causando dessorção de alguns ETs da matriz do solo (Alloway, 1995; Cakmak et al., 2010), além de alterações na especiação química e na biodisponibilidade dos ETs (Pierangeli et al., 2009, Jiao et al., 2012). Um bom exemplo de um efeito indireto da aplicação de fertilizantes fosfatados é a

competição entre P e As por sítios de adsorção nas partículas do solo por terem comportamento físico-químico semelhante nesse meio (Campos, 2002; Woolson, 1983). Já no caso dos ETs catiônicos a adição do íon fosfato ocasiona aumento de sua retenção, devido a maior densidade de cargas negativas por formação de complexos ternários (Pierangeli et al., 2009).

A presença de ETs em solos cultivados tem sido extensivamente estudada, pois uma vez presente no solo podem ser potencialmente acumulados nos tecidos das plantas, como mencionado no caso do Cd por Lambert et al. (2007). Quando acumulados nos tecidos vegetais, esses ETs representam risco ainda maior, pois entram na cadeia trófica, podendo desencadear diversos efeitos deletérios à saúde humana, tais como os relatados por Byrne et al. (2009), Markley e Herbert (2009) e Tong et al. (2000). Devido a essa possível entrada no sistema solo-planta, a avaliação de ETs em solos e plantas cultivadas é muito importante para assegurar a qualidade dos alimentos que são ingeridos diretamente pelo homem, bem como daqueles que são utilizados na alimentação de animais (por exemplo: caroço de algodão) que posteriormente farão parte da dieta alimentar humana.

Para avaliar riscos da presença desses ETs em solos que recebem aplicações de fertilizantes fosfatados, normalmente se utilizam o teor total ou semitotal desses elementos, como em McBride (2002), Chen et al. (2008) e Corguinha et al. (2012). Entretanto, outros parâmetros podem ser utilizados,

como por exemplo, o Fator de Absorção pelas Plantas (PUF, da expressão em Inglês *plant uptake factor*) que representa a razão entre a concentração de ETs na planta, no caso do presente estudo no caroço de algodão, e no solo ou solução do solo (Chen et al., 2009).

Além do PUF, pode-se utilizar também o Coeficiente de Distribuição (Kd), o qual indica a afinidade dos ETs com a fase sólida do solo. Esses índices são eficientes porque consideram a fração solúvel do elemento, a qual está positivamente associada às concentrações e acúmulo do elemento em plantas (Kamewada e Nakayama, 2009) e ainda possibilitam predizer a mobilidade dos elementos e sua possível transferência para corpos d'água, plantas e, conseqüentemente, sua entrada para a cadeia trófica.

Sendo assim, com o presente estudo objetivou-se avaliar o efeito de aplicações de fertilizante fosfatado (Super simples e Super triplo), em longo prazo, nos teores semitotais e biodisponíveis de As, Cd e Pb no solo, bem como suas concentrações na planta de algodão, a fim de calcular o coeficiente de distribuição (Kd) e fator de absorção pelas plantas (PUF) para detectar possíveis riscos ambientais advindos da presença desses elementos.

Material e métodos

Amostragem de solo

A amostragem do solo foi realizada em estação experimental da Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária do Mato Grosso (Fundação MT)

situada na fazenda Arizona, no município de Pedra Preta – MT. Trata-se de área agrícola experimental que recebe, em longo prazo, desde a safra 2003/2004, intensas aplicações de fertilizante fosfatado a lanço, em área total, e na linha de semeadura. O solo possui textura média, e algumas de suas características físicas e químicas, antes da instalação do experimento, encontram-se na Tabela 1.

O experimento foi desenvolvido sob delineamento de blocos ao acaso em esquema fatorial 5 x 5, de modo que as parcelas foram constituídas de 10 linhas com 40 m de comprimento e espaçamento entre linhas de plantas de algodão de 0,9 m, totalizando uma parcela de 360 m². No total foram 25 tratamentos (5 doses de P₂O₅ aplicadas a lanço x 5 doses de P₂O₅ aplicadas na linha de semeadura) com 4 repetições.

Tabela 1. Características físicas e químicas do solo antes da instalação do experimento

pH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC	MO	Areia	Silte	Argila
	mg dm ⁻³		cmol _c dm ⁻³					g dm ⁻³	g kg ⁻¹		
5,9	18,4	79	2,2	0,9	0,0	3,4	6,7	25,5	646	66	288

As adubações corretivas fosfatadas em pré-semeadura (distribuição a lanço e incorporação com grade de discos com diâmetro de 28”) foram feitas apenas na instalação do experimento, na safra 2003/2004, nas doses de 0, 50, 100, 150 e 200 kg ha⁻¹ de P₂O₅. Na dose 0 kg ha⁻¹ de P₂O₅, utilizou-se somente gesso agrícola (222 kg ha⁻¹) aplicado a lanço para o fornecimento de enxofre. Na dose 50 kg ha⁻¹ de P₂O₅, utilizou-se como fonte de P e S o Superfosfato Simples.

A partir da dose 100 kg ha^{-1} de P_2O_5 foi feita combinação de Superfosfato Simples e Superfosfato Triplo visando o equilíbrio no fornecimento de enxofre.

As adubações de sementeira com nitrogênio, potássio e micronutrientes foram iguais para todos os tratamentos e, para possibilitar que a sementeira fosse mecanizada somente as doses de P foram diferentes para cada tratamento, com aplicações anuais de 0; 30; 60; 90 e; 120 kg ha^{-1} de P_2O_5 . Para isto, foi formulado um fertilizante para cada dose de P aplicado na linha de sementeira.

Na instalação do experimento foi utilizada adubação de sementeira com 25; 50; 2,5; 2,0; 0,8 e $1,5 \text{ kg ha}^{-1}$ de N, K_2O , Mn, Zn, Cu e B, respectivamente. As quantidades de P (0, 30, 60, 90 e 120 kg ha^{-1} de P_2O_5) utilizadas na sementeira, foram obtidas através da combinação de Superfosfato Simples (18% P_2O_5 e 12% de S) com MAP (Monoamônio Fosfato – 11% N e 52% de P_2O_5). No tratamento com 0 Kg ha^{-1} de fósforo na adubação anual na linha de plantio, foi aplicado gesso na quantidade de 133 Kg ha^{-1} , aplicado a lanço, considerando a concentração de 15 % de enxofre no gesso agrícola.

Colheita do experimento

A colheita do experimento, tanto de plantas como de solo, foi realizada apenas na safra 2011/2012. Para plantas de algodão a amostragem foi realizada retirando-se 4 (quatro) amostras de caroço de algodão por parcela. Cada amostra foi composta por 2 linhas de 4 m de comprimento. Após a coleta, retirou-se toda a fibra do caroço do algodão para que então fosse moído para prosseguir com as

análises. Já a amostragem do solo foi realizada na camada de 0-20 cm. Foram retiradas 12 sub-amostras por parcela para se formar uma amostra composta, a qual foi devidamente identificada e conduzida para as análises laboratoriais.

Análises laboratoriais

Teores semitotais

As análises de rotina foram realizadas no laboratório de fertilidade do solo, localizado no Departamento de Ciência do Solo/UFLA. As metodologias seguidas pelo laboratório para procedimento das análises foram baseadas no manual da EMBRAPA (1997). Para a determinação da concentração semitotal dos ETs (As, Cd e Pb), tanto no solo como na planta, utilizou-se, para digestão das amostras em forno micro-ondas, o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1998).

Para a realização da digestão, as amostras foram trituradas com auxílio de gral e pistilo de ágata até passarem por uma peneira de 0,15 mm. Posteriormente foi pesado 0,5 g de solo e 0,3 g do material vegetal, que foram devidamente acondicionados em tubos de polietileno, para serem digeridos com 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado. Após a digestão em forno de micro ondas, as amostras foram filtradas, sendo adicionada água destilada (5 mL) para lavagem dos resíduos remanescentes no tubo e no filtro.

A determinação dos elementos nos extratos foi realizada utilizando-se espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite, quantificando os

elementos na faixa de concentração de $\mu\text{g L}^{-1}$. O limite de detecção do aparelho foi calculado por meio da leitura de amostras controle “Branco – sem solo”, sendo de $0,207 \mu\text{g kg}^{-1}$, $0,130 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $1,00 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente para As, Cd e Pb.

Para garantir o controle da qualidade das análises foi usado material de referência certificado pelo *National Institute of Standards and Technology (NIST)* e *Institute for Reference Materials and Measurements* da *European Commission*, que possui concentrações conhecidas dos ETs avaliados. Os materiais utilizados foram *Montana Soil 2710a* para as amostras de solo e *Lichen – BCR 482* para as amostras de algodão. As variações em determinação da concentração nas amostras dos materiais de referência foram de 80 a 109%.

Extração da solução do solo (teores biodisponíveis)

A extração da solução do solo foi realizada por meio de cápsulas porosas conhecidas como *Rhizon soil moisture samplers*. Para as coletas, acondicionaram-se as amostras de solo em recipientes que foram dispostos em casa de vegetação de maneira casualizada. Em seguida foi adicionado, em cada amostra de solo, um amostrador *Rhizon* de forma que ficasse em um ângulo aproximado de 45 graus. Posteriormente, foi adicionada água destilada até que as amostras de solo atingissem 100% da capacidade de campo, a qual foi previamente determinada conforme metodologia encontrada em Reichardt (1988).

Após atingirem a capacidade de campo, as amostras foram deixadas em repouso por 24 horas para que as reações se processassem e se estabilizassem. Feito isso, iniciou-se a extração aplicando vácuo aos *Rhizons*, por meio de seringas (de modo que proporcionaram um vácuo aproximado de - 70 kpa), por um período de aproximadamente 24 horas.

Por fim, após os procedimentos supracitados, levaram-se as alíquotas recolhidas para o laboratório para a determinação dos ETs avaliados na solução do solo, utilizando-se para isso a técnica de espectrofotometria absorção atômica em forno de grafite.

Índices avaliados e análise estatística

No presente estudo foram avaliados índices de mobilidade/biodisponibilidade para As, Cd e Pb a fim de prever riscos ambientais acarretados por esses elementos. Os índices utilizados foram o coeficiente de distribuição (Kd) o qual foi determinado pela razão entre a concentração dos ETs no solo (teor semitotal) e na solução do solo (teor biodisponível), e o fator de absorção pelas plantas (PUF), calculado pela razão entre a concentração dos ETs na planta (método 3051A) e no solo (teor semitotal) ou na solução do solo (teor biodisponível), conforme equações abaixo:

$$Kd = \frac{\text{Teor semitotal do ET no solo}}{\text{Teor biodisponível do ET}}$$

$$PUF_{total} = \frac{\text{Teor do ET na planta}}{\text{Teor semitotal do ET no solo}}$$

$$PUF_{solução} = \frac{\text{Teor do ET na planta}}{\text{Teor biodisponível do ET}}$$

As análises estatísticas foram realizadas com o uso do software Sisvar (Ferreira, 2008). Os dados foram, inicialmente, submetidos à análise de variância e, posteriormente, para os fatores que apresentaram significância de variação, foram ajustados modelos de regressão linear ou quadrática. Quando houve interação entre os fatores analisados, optou-se por desdobrar os dados das doses de P₂O₅ aplicadas na linha de semeadura em cada dose aplicada a lanço.

Resultados e discussão

Chumbo

O teor semitotal de Pb foi influenciado significativamente ($p \leq 0,05$) pelas doses de fertilizante aplicadas na linha de semeadura (aplicação anual). Observa-se que houve aumento linear do teor semitotal do elemento no solo em resposta ao aumento das doses de P₂O₅ aplicadas (Figura 1). Comparando-se as doses de 30, 60, 90 e 120 kg ha⁻¹ com a dose 0 kg ha⁻¹ de P₂O₅, observaram-se incrementos na ordem de aproximadamente 9,2; 7,8; 11,7 e 15,1%,

respectivamente, no teor semitotal de Pb. Para cada 10 kg ha⁻¹ de P₂O₅ aplicados ao solo, houve acréscimo de 54,86 µg kg⁻¹ no teor semitotal de Pb no solo.

Esse aumento no teor de Pb certamente ocorreu devido a uma maior sorção do elemento causada pela presença de Pb no fertilizante aplicado. Campos et al. (2005), avaliando teores de ETs em fosfatos de rocha, encontraram teores de Pb variando de 17±2 a 234±9 mg kg⁻¹. Aumento na concentração de Pb em solo após fertilização também foi encontrado por Atafar et al. (2010). Entretanto, apesar de ocorrer elevação do teor de Pb no solo, os valores encontrados ainda estão muito abaixo do limite permitido pela legislação brasileira, que é de 72 mg kg⁻¹ (CONAMA, 2009).

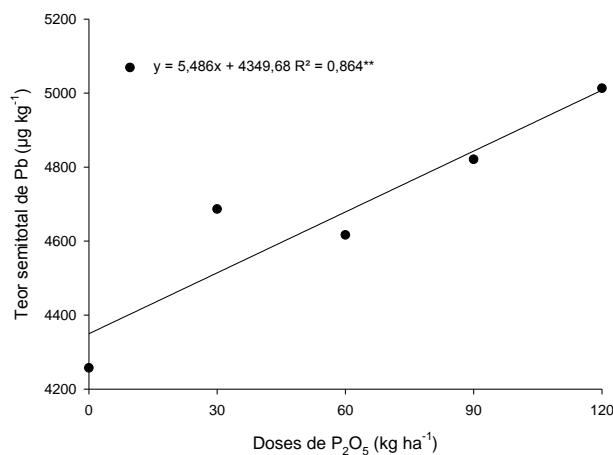


Figura 1. Teor semitotal de Pb no solo em função de doses de P₂O₅ aplicadas na linha de semeadura.

Não foi observado diferença significativa ($P \leq 0,05$) no teor de Pb na solução do solo em função das doses de fertilizante fosfatado aplicadas ao solo, nem na linha de semeadura e nem a lanço. Os valores médios encontrados para Pb na solução do solo estão dispostos na Tabela 2. Observa-se que houve aumento do teor semitotal do elemento, mas não aconteceram alterações no teor biodisponível do mesmo.

Essa ausência de efeito das doses de P_2O_5 na biodisponibilidade de Pb pode ser atribuída ao fato de ocorrer disponibilização de sítios de adsorção de ETs decorrente de prévia adsorção de íons fosfatos, o que torna o balanço de carga da superfície dos colóides negativo (McBride, 1994; Pierangeli et al., 2009). Isso ocasiona a formação de complexos ternários na forma Óxidos–fosfato–Metais (Guilherme e Anderson, 1998), aumentando então a retenção do Pb na fase sólida do solo.

Além disso, outra possível explicação, porém menos provável de ter acontecido, é que o P na forma iônica livre, disponibilizado ao longo dos anos de aplicação, tenha formado complexos com Pb reduzindo assim sua disponibilidade (Cotter-Howells e Caporn, 1996). Ainda, existem estudos que apresentam dados em que há efeito do fosfato em imobilizar o Pb (Park et al., 2011; Wu et al., 2013), reduzindo dessa forma sua biodisponibilidade.

Tabela 2. Teor de Pb na solução do solo (\pm Desvio Padrão das médias) em função das doses de P_2O_5 aplicadas a lanço e na linha de semeadura.

Dose a Lanço	Dose na Linha	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) na solução do solo
0	0	2,025 ($\pm 0,55$)
0	30	2,244 ($\pm 1,03$)
0	60	3,326 ($\pm 1,82$)
0	90	2,897 ($\pm 2,25$)
0	120	2,170 ($\pm 1,38$)
50	0	3,518 ($\pm 0,873$)
50	30	2,130 ($\pm 1,48$)
50	60	4,017 ($\pm 2,278$)
50	90	2,684 ($\pm 1,103$)
50	120	3,114 ($\pm 0,611$)
100	0	1,432 ($\pm 1,053$)
100	30	2,523 ($\pm 1,965$)
100	60	2,864 ($\pm 1,307$)
100	90	3,159 ($\pm 2,436$)
100	120	2,332 ($\pm 0,671$)
150	0	2,281 ($\pm 0,459$)
150	30	3,319 ($\pm 2,532$)
150	60	2,864 ($\pm 3,481$)
150	90	2,135 ($\pm 0,610$)
150	120	4,857 ($\pm 2,054$)
200	0	2,441 ($\pm 1,533$)
200	30	1,081 ($\pm 0,659$)
200	60	2,385 ($\pm 1,352$)
200	90	2,996 ($\pm 0,763$)
200	120	1,806 ($\pm 1,149$)

Arsênio

Para o teor semitotal de As constatou-se interação significativa ($p \leq 0,05$) entre os fatores dose do fertilizante a lanço e dose na linha de semeadura. Foi observado que com o aumento das doses de P_2O_5 aplicadas na linha houve decréscimo de $52,09 \mu\text{g kg}^{-1}$ (para dose 0 a lanço); $13,23 \mu\text{g kg}^{-1}$ (para dose 50 a

lanço); $2,16 \mu\text{g kg}^{-1}$ (para dose 100 a lanço) no teor semitotal de As no solo para cada 10 kg de P_2O_5 aplicados na linha de semeadura (Tabela 3).

Smith et al. (2002) encontraram substancial decréscimo na sorção de As com aumento da concentração de P em solo. Tal fato se explica pela competição entre As e P por sítios de adsorção nas partículas do solo, visto que têm comportamento físico-químico semelhante em solos (Campos, 2002; Woolson, 1983; Adriano, 2001), o que faz reduzir os sítios de adsorção disponíveis para o As.

Em solos com predominância de minerais de carga variável, tais como óxidos de Fe e Al, o As não é liberado facilmente (Pigna et al., 2010). Entretanto, a adição de P aos solos com alta capacidade de fixação de ânions ou com $\text{pH} > 7,0$ pode ser uma maneira de afetar a solubilidade desse elemento (Violante e Pigna, 2002). Dessa maneira, como o teor de P no solo é bem mais elevado que o de As, os sítios de adsorção se preenchem com o P (efeito de massa) e o As acaba por ser menos adsorvido e, portanto, mais disponibilizado na solução do solo.

Esse fato foi comprovado no presente estudo, em que se constataram aumentos no teor de As na solução do solo à medida que se aumentaram as doses de P_2O_5 aplicadas, sendo observados, de modo geral, aumentos lineares (Tabela 3 e 4). Aumento na disponibilidade do As devido à aplicação de fosfato também foi encontrado por Peryea (1998).

Tabela 3. Análise de regressão para teor semitotal e biodisponível (solução do solo) de As e Cd no solo, em função das doses de P₂O₅ aplicadas na linha de semeadura e a lanço.

Lanço	Semitotal ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Solução do solo ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Regressão para doses aplicadas na linha de semeadura (0; 30;60; 90 e 120 kg ha ⁻¹ de P ₂ O ₅)		
As		
0	$y = -5,209x + 4954,17$ R ² = 0,533 ^{NS}	$y = 0,003x + 0,288$ R ² = 0,821**
50	$y = -1,323x + 4436,38$ R ² = 0,131 ^{NS}	$y = -7E-05x^2 + 0,008x + 0,367$ R ² = 0,946 *
100	$y = -0,22x^2 + 30,29x + 4013,10$ R ² = 0,739*	$y = 0,002x + 0,398$ R ² = 0,758**
150	$y = -0,250x^2 + 31,82x + 3670,03$ R ² = 0,781**	$y = 0,003x + 0,339$ R ² = 0,651**
200	$y = -9,471x + 5654,896$ R ² = 0,696**	$y = 0,005x + 0,185$ R ² = 0,801*
Cd		
0	$y = -0,001x^2 + 0,269x + 87,96$ R ² = 0,943 ^{NS}	$y = 0,003x + 0,286$ R ² = 0,688**
50	$y = 0,291x + 73,71$ R ² = 0,958**	$y = 1E-04x^2 - 0,011x + 0,669$ R ² = 0,985**
100	$y = 0,224x + 71,31$ R ² = 0,742**	$y = -2E-06x^3 + 0,00x^2 - 0,019x + 0,641$ R ² = 0,460*
150	$y = -0,003x^2 + 0,412x + 80,07$ R ² = 0,838**	$y = 0,003x + 0,489$ R ² = 0,557**
200	$y = -0,004x^2 + 0,512x + 82,55$ R ² = 0,600*	$y = 0,002x + 0,376$ R ² = 0,840**

** e * significativo a 1% e 5% de probabilidade, respectivamente. NS = não significativo.

Tabela 4. Teor de As na solução do solo (\pm Desvio Padrão das médias) em função das doses de P_2O_5 aplicadas a lanço e na linha de semeadura.

Dose a Lanço	Dose na Linha	As ($\mu\text{g L}^{-1}$) na solução do solo
0	0	0,215 ($\pm 0,079$)
0	30	0,413 ($\pm 0,037$)
0	60	0,586 ($\pm 0,104$)
0	90	0,612 ($\pm 0,282$)
0	120	0,614 ($\pm 0,319$)
50	0	0,371 ($\pm 0,012$)
50	30	0,565 ($\pm 0,102$)
50	60	0,582 ($\pm 0,127$)
50	90	0,588 ($\pm 0,019$)
50	120	0,317 ($\pm 0,270$)
100	0	0,376 ($\pm 0,173$)
100	30	0,569 ($\pm 0,004$)
100	60	0,458 ($\pm 0,034$)
100	90	0,626 ($\pm 0,516$)
100	120	0,732 ($\pm 0,036$)
150	0	0,396 ($\pm 0,115$)
150	30	0,501 ($\pm 0,168$)
150	60	0,464 ($\pm 0,167$)
150	90	0,518 ($\pm 0,065$)
150	120	0,958 ($\pm 0,486$)
200	0	0,301 ($\pm 0,055$)
200	30	0,267 ($\pm 0,006$)
200	60	0,334 ($\pm 0,125$)
200	90	0,786 ($\pm 0,136$)
200	120	0,846 ($\pm 0,129$)

Resultados como esses demonstram a importância de se avaliar os teores biodisponíveis dos ETs, pois se fosse avaliado apenas o teor semitotal poder-se-ia erroneamente afirmar que o uso desses fertilizantes reduz a presença de As no ambiente, quando na verdade está aumentando seu potencial poluidor, pois aumenta sua biodisponibilidade, tornando-o passível de ser absorvido pelas culturas. Apesar desses resultados, é importante salientar que os teores

semitotais encontram-se de acordo com a legislação brasileira (CONAMA, 2009), que permite até 15 mg kg⁻¹ de As no solo e os teores biodisponíveis foram menores, por exemplo, que aqueles encontrados por Mirlean e Roisenberg (2006) para águas do subsolo no sul do Brasil.

Cádmio

O teor semitotal de Cd no solo foi influenciado pelas doses de P, de modo que se constatou interação significativa ($p \leq 0,05$) entre os fatores estudados (aplicação na linha de plantio e aplicação a lanço). Houve, de maneira geral, acréscimo no teor semitotal de Cd à medida que foram aumentadas as doses de P₂O₅ aplicadas na linha de semeadura, exceto nas parcelas onde se aplicaram as maiores doses a lanço, 150 e 200 kg ha⁻¹, (Vide Tabela 3). Tal fato pode ser explicado pelas altas doses a lanço já causarem aumentos nos teores, reduzindo os efeitos das aplicações na linha de semeadura.

Pesquisadores demonstraram resultados semelhantes em que o uso de fertilizantes fosfatados pode aumentar o teor de ETs em solos cultivados, principalmente o de Cd (McLaughlin et al., 1996; Moon et al., 2000; de Meeÿs et al., 2002, Nziguheba e Smolders, 2008), mesmo quando aplicados, em longo prazo, em baixas doses anuais (Jones et al., 1987; Singh et al., 1995). Esse aumento no teor de Cd ocorre devido aos mesmos motivos anteriormente comentados para o Pb, ou seja, devido à presença de Cd no fertilizante fosfatado (Bizarro et al., 2008; Campos et al., 2005).

De maneira geral, os valores de Cd encontrados no solo em estudo, os quais variaram de 52,6 a 132,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$, estão abaixo dos limites estabelecidos pelo órgão orientador brasileiro, resolução nº 420 de 2009 (CONAMA, 2009), em que o valor de prevenção, no caso do Cd, é de 1,3 mg kg^{-1} (1300 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e de intervenção para solos agrícolas é de 3 mg kg^{-1} . Ressalta-se, também, que os valores semitotais para Cd encontram-se dentro daqueles estabelecidos como referência de qualidade ($< 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

Contudo, um fato relevante é que, aliado ao acréscimo nos teores semitotais, observou-se também um aumento nos teores do elemento na solução do solo (Tabela 5). Foram encontradas maiores concentrações de Cd quando se aplicaram as maiores doses de fertilizante na linha de semeadura, com aumentos lineares e quadráticos (Vide tabela 3). Esses aumentos na biodisponibilidade de Cd podem ser atribuídos a efeitos diretos e indiretos da aplicação do fertilizante, os quais são bem discutidos em Grant (2011).

Além disso, deve-se salientar que esse solo também contém Pb e em maiores concentrações que Cd, o qual pode ter saturado os sítios de adsorção que estavam disponíveis para o Cd, visto que o Cd se liga aos coloides do solo preferencialmente por força eletrostática e o Pb, por ligação covalente, além de ser mais eletronegativo e possuir maior capacidade de hidrolização, fatores que conferem a esse último elemento maior afinidade com os coloides do solo

(McBRIDE, 1994). Pesquisadores observaram que o Pb foi mais fortemente adsorvido que o Cd em diferentes solos brasileiros (Fontes e Gomes, 2003).

Tabela 5. Teor de Cd na solução do solo (\pm Desvio Padrão das médias) em função das doses de P_2O_5 aplicadas a lanço e na linha de semeadura.

Dose a Lanço	Dose na Linha	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) na solução do solo
0	0	0,343 ($\pm 0,044$)
0	30	0,398 ($\pm 0,117$)
0	60	0,443 ($\pm 0,089$)
0	90	0,443 ($\pm 0,032$)
0	120	0,838 ($\pm 0,482$)
50	0	0,664 ($\pm 0,284$)
50	30	0,407 ($\pm 0,067$)
50	60	0,327 ($\pm 0,048$)
50	90	0,355 ($\pm 0,127$)
50	120	0,647 ($\pm 0,122$)
100	0	0,672 ($\pm 0,098$)
100	30	0,252 ($\pm 0,055$)
100	60	0,690 ($\pm 0,070$)
100	90	0,520 ($\pm 0,157$)
100	120	0,465 ($\pm 0,189$)
150	0	0,520 ($\pm 0,056$)
150	30	0,428 ($\pm 0,184$)
150	60	0,950 ($\pm 0,439$)
150	90	0,730 ($\pm 0,240$)
150	120	0,920 ($\pm 0,155$)
200	0	0,327 ($\pm 0,008$)
200	30	0,465 ($\pm 0,085$)
200	60	0,617 ($\pm 0,408$)
200	90	0,677 ($\pm 0,019$)
200	120	0,650 ($\pm 0,024$)

No entanto, mesmo com os aumentos observados, os teores de Cd, que variaram de 0,21 a 1,55 $\mu\text{g L}^{-1}$, estão abaixo dos limites estabelecidos na legislação brasileira (CONAMA, 2009). Tais valores encontrados são baixos e

estão dentro da margem dos teores encontrados em água de subsuperfície (0,06 a 3,06 $\mu\text{g kg}^{-1}$) por Mirlean e Roisenberg (2006).

Teor dos ETs no caroço de algodão

Não houve relação entre as doses de fertilizante aplicadas e os teores dos ETs no caroço de algodão. Além disso, grande parte dos resultados não apresentou diferenças estatísticas entre os valores médios observados. Ademais, ressalta-se que para o elemento As não foi possível detectar as suas concentrações no caroço de algodão, pois os teores nas amostras ficaram abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado.

A ausência de As na planta já era esperada devido à competição que ocorre entre As e P também no momento de absorção pela planta, em que o P, em razão de sua elevada presença no meio em comparação com o elemento As, leva vantagem no processo de absorção. Dessa forma, a toxicidade de As em plantas é mais prevalente em situações em que a contaminação com As é coexistente com baixa disponibilidade de P (Pigna et al., 2010).

Os teores médios de Cd e Pb encontrados no caroço de algodão variaram, respectivamente, de 51,9 a 76,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e de 64,3 a 148,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Os teores, tanto de Pb, quanto de Cd, determinados no caroço de algodão em sua maior parte foram baixos em razão de seus teores disponíveis serem baixos e também devido à competição com outros elementos (e.g., Zn e Ca) por sítios de absorção.

Além disso, esses elementos formam quelatos com aminoácidos, o que confere maior dificuldade de translocação desses elementos dentro da planta, devido a um impedimento estérico (Liane Silva et al., 2007 a, b). Entretanto, ressalta-se que foram encontrados alguns valores para Pb maiores que $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ que é o limite permitido para óleos vegetais (Codex Alimentarius, 1999), inclusive aquele que é feito por meio da semente de algodão. Esses resultados são importantes, pois não existem determinações de ETs em caroço de algodão no Brasil, produto este que é amplamente utilizado na dieta de bovinos e na fabricação de óleo, que farão parte da cadeia alimentar humana.

Foram calculados os valores de fator de absorção pelas plantas (PUF) para os ETs. Os dados, de maneira geral, variaram e não apresentaram relação com as doses de P_2O_5 aplicadas, sendo, por isso, apresentada uma análise estatística descritiva a fim de se verificar a variabilidade dos dados (Figura 2) e também para efeito de comparação. Observando a Figura 2, nota-se que 50% dos dados de $\text{PUF}_{\text{total}}$ de Cd ficaram entre 0,6 e 0,8 e para $\text{PUF}_{\text{solução}}$ entre aproximadamente 88 e $164 \mu\text{g L}^{-1}$. Para o Pb, esses valores variaram de 0,009 a 0,05 e de 25 a $72 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Os valores de PUF total e solução para Cd estão dentro da faixa de valores encontrados por Chen et al. (2009), porém os valores de Pb foram menores que os determinados por esses autores. Os dados de PUF do presente estudo permitem concluir que o fator de absorção de Cd é maior que de Pb, ou

seja, o Cd se mostra mais passível de ser absorvido e translocado na planta, visto que foi analisado o caroço do algodão. No entanto, apesar disso, o teor de Pb na planta foi maior porque sua concentração na solução do solo é superior a de Cd.

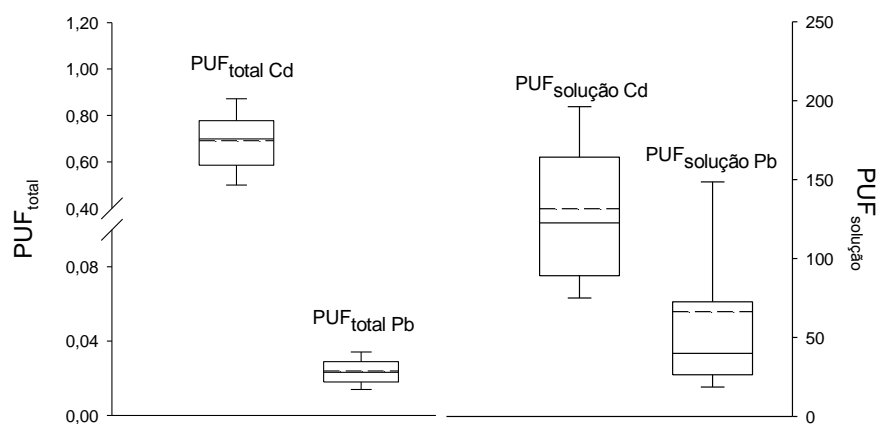


Figura 2. Fator de absorção pela planta (PUF) para Cd e Pb em relação ao teor semitotal e biodisponível.

Coeficiente de distribuição (Kd)

Observou-se que o Kd de Pb não sofreu influencia bem definida das doses de P₂O₅ aplicadas (Figura 3), tendo em vista que sua concentração na solução do solo também não variou significativamente com o aumento das doses de P₂O₅. Os valores de Kd para Pb encontrados foram baixos, variando de 3.131 a 6.241 L kg⁻¹, quando comparados àqueles apresentados por Chen et al. (2009):

24.500 a 672.000 L kg⁻¹. Porém, em solo brasileiro, foi encontrado Kd médio de Pb de 1.453,2 L kg⁻¹ (Braz et al., 2013), sendo menor que o do presente trabalho.

A ausência de efeito das doses de P₂O₅ na solubilidade do Pb pode ser explicada pelo fato de ocorrer formação de complexos ternários, já comentado anteriormente, além de possíveis reações de precipitação, pois na presença de fosfato, o limite de solubilidade desse elemento no solo é bem baixo, sendo de 0,3 mg L⁻¹ a pH 4 e de 0,001 mg L⁻¹ a pH 8 (USEPA, 1999). Assim, quando as concentrações ultrapassam esses valores, as reações de precipitação reduzem a solubilidade do Pb e conseqüentemente não causam redução do Kd.

O Kd para As foi influenciado pelas doses de P₂O₅ de modo que apresentou redução à medida que se aumentaram as doses de P₂O₅ na linha de semeadura (Figura 3). Observou-se aumento na solubilidade do As indicando, portanto, a necessidade de menor concentração na fase sólida para dispor 1 mg L⁻¹ na solução do solo (Chen et al., 2009). Comparando-se o Pb e As percebe-se que as concentrações semitotais de Pb estão próximas àquelas encontradas para As e que as concentrações de Pb foram maiores na solução do solo. Isso indica que o Pb foi mais solúvel, refletindo assim em menores valores de Kd e o maior risco de exposição em relação ao As.

Os valores de Kd para As determinados no presente trabalho foram altos e se comparam àqueles apresentados por Sauv   et al. (2000) em solo contaminado. No presente estudo, esses teores elevados podem ser explicados

devido à baixa concentração do elemento na solução do solo, o que justifica o baixo risco de exposição a este elemento. Porém, é necessário avaliar cuidadosamente cada caso, pois nem sempre um alto valor de K_d reflete baixo risco de exposição a um determinado elemento (Chen et al., 2009).

No caso do Cd, os valores de K_d foram baixos e variaram de 68,5 a 388,2 L kg⁻¹, o que indica uma maior solubilidade desse elemento em relação aos demais avaliados (Figura 3). Luo et al. (2006) encontraram valores de K_d para Cd variando de 37,3 a 3.963, em solo agrícola próximo a uma área de mineração de cobre na China, esses autores utilizaram para extração dos teores solúveis a relação 1:2 de 10 mmol L⁻¹ de KNO₃ e para teor total, fizeram a digestão com HF, HClO₄ e HNO₃ na razão 3:1:1.

Em solos do estado do Pará, Brasil, foi encontrado valor médio de K_d de Cd, o qual foi determinado por meio de isotermas de adsorção de Freundlich, de 438 L kg⁻¹ (Braz et al., 2013). O teor de Cd na solução do solo, no presente trabalho, se assemelha ao encontrado para As, porém seu teor semitotal é bem menor, o que ocasiona os baixos valores de K_d , ou seja, necessidade de menor concentração semitotal para disponibilizar 1 mg L⁻¹ na solução do solo. Dessa forma, o Cd se apresenta mais móvel no solo e, portanto oferece maior risco de exposição.

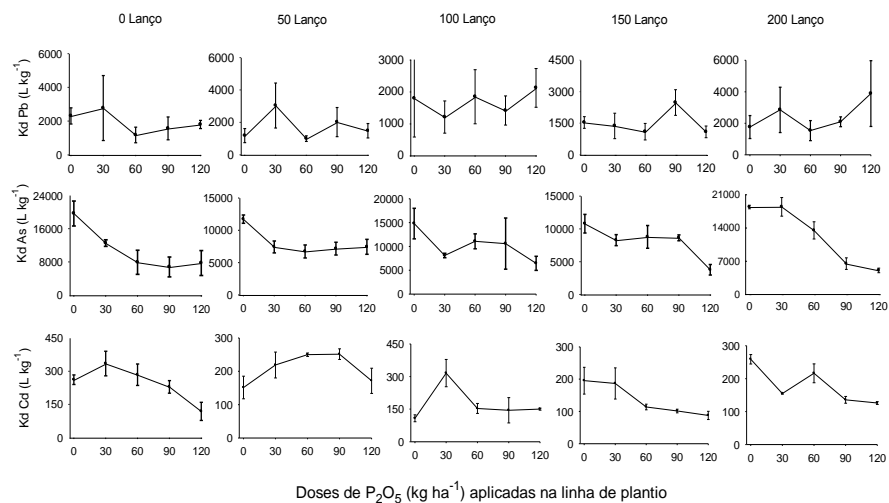


Figura 3. Coeficiente de distribuição (Kd) para Pb, As e Cd em função das doses de P₂O₅ aplicadas na linha de semeadura.

Conclusão

Foram observados aumentos nos teores semitotais de Cd e Pb no solo e decréscimo nos de As à medida que se aumentaram as doses de P_2O_5 aplicadas na linha de semeadura.

Os valores de PUF não apresentaram relação com as doses de P_2O_5 aplicadas. O Cd foi o elemento mais passível de ser absorvido e translocado na planta, pois seu PUF_{total} e $PUF_{solução}$ foram maiores.

Os elementos As e Cd, de maneira geral, tornaram-se mais predispostos à mobilidade devido às aplicações de P_2O_5 na linha de semeadura. Por outro lado, a mobilidade de Pb no solo não sofreu interferência das doses de P_2O_5 aplicadas.

A ordem de mobilidade encontrada para os elementos avaliados, após 8 anos de aplicação de fertilizante fosfatado, foi $Cd > Pb > As$. Dessa forma, concluiu-se que o Cd oferece maior risco de exposição em comparação ao Pb e As após esses 8 anos de aplicação de fertilizante fosfatado.

Referências

- ADRIANO, D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments, Springer-Verlag: New York.
- ALLOWAY, BJ (1995) Heavy metals in soils. 2nd ed. Blackie Academic, Glasgow.
- ATAFAR Z, MESDAGHINIA A, NOURI J, HOMAEE M, YUNESIAN M, AHMADIMOGHADDAM M, HOSSEIN MAHVI A (2010) Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. *Environ Monit Assess*, 160:83-89.
- BRAZ AMS, FERNANDES AR, FERREIRA JR, ALLEONI LRF (2013) Prediction of the distribution coefficients of metals in Amazonian soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 95:212–220.
- BYRNE C, DIVEKAR SD, STORCHAN GB, PARODI DA, MARTIN MB (2009) Cadmium - A metallo hormone? *Toxicology and Applied Pharmacology* 238:266-271.
- CAKMAK D, SALJNIKOV E, MRVIC V, JAKOVLJEVIC M, MARJANOVIC Z, SIKIRIC B, MAKSIMOVIC S (2010) Soil properties and trace elements contents following 40 Years of phosphate fertilization. *J. Environ. Qual.* 39:541-547.
- Campos ML, Silva FN da, Furtini Neto AE, Guilherme LRG, Marques JJ, Antunes AS (2005) Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. *Pesq. agropec. bras.* vol.40 no.4 Brasília Apr.
- CAMPOS V (2002) Arsenic in groundwater affected by phosphate fertilizers at São Paulo, Brazil. *Environmental Geology* 42:83–87.
- CHAUDHARY M, MOBBS HJ, ALMAS AR, SINGH BR (2011) Assessing long-term changes in cadmium availability from Cd-enriched fertilizers at different pH by isotopic dilution. *Nutr Cycl Agroecosyst* 91:109-117.
- CHEN W, LI L, CHANG AC, WUB L, CHANEY RL, SMITH R, AJWA H (2009) Characterizing the solid–solution partitioning coefficient and plant uptake factor of As, Cd, and Pb in California croplands. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 129:212-220.

CHEN W, KRAGE N, WU L, PAN G, KHOSRIVAFARD M, CHANG AC (2008) Arsenic, cadmium, and lead in California cropland soils: role of phosphate and micronutrient fertilizers. *J Environ Qual.* 37:689-695.

CODEX ALIMENTARIUS. Codex Standard for Named Vegetable Oils (CODEX-STAN 210 - 1999). Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/004/y2774e/y2774e04.htm>. Acesso em: 12 jan. 2015.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

CORGUINHA APB, GONÇALVES VC, SOUZA GA, LIMA WEA, PENIDO ES, PINTO CABP, FRANCISCO EAB, GUILHERME LRG (2012) Cadmium in potato and soybeans: Do phosphate fertilization and soil management systems play a role? *Journal of Food Composition and Analysis* 27:32-37.

COTTER-HOWELLS J, CAPORN S (1996) Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Appl Geochem* 11:335-342. 1996.

de MEEÛS C, EDULJEE GH, HUTTON M (2002) Assessment and management of risks arising from exposure to cadmium in fertilizers. *Sci. Total Environ.* 291:167-187.

EMPRESA BRASILEIRA DE AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. (1997) Manual de métodos e análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro. 221 p.

FONTES MPF; GOMES PC (2003) Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Appl. Geochem.*, 18:795-804.

GRANT CA, SHEPPARD SC (2008) Fertilizer impacts on cadmium availability in agricultural soils and crops. *Hum Ecol Risk Assess* 14:210–228.

GUILHERME LRG.; ANDERSON SJ (1998) Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: Jenne, E.A. (ed.). *Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications*. San Diego: Academic, p.209-228.

JIAO W, CHEN W, CHANG AC, PAGE AL (2012) Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review. *Environmental Pollution* 168:44-53.

KAMEWADA K, NAKAYAMA M (2009) Cadmium uptake by garland chrysanthemum can be predicted from the cadmium in the soil solution, independent of soil type. *Soil Sci Plant Nutr* 55:441-451.

LAMBERT R, GRANT C, SAUVÉ S (2007) Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers. *Science of the Total Environment* 378:293-305.

LAEGREID M, BOCKMAN OC, KAARSTAD EO. *Agriculture fertilizers and environment*. Wallingford: CAB, 1999. 294 p.

LIANE SILVA V, CARVALHO R, FREITAS MP, TORMENA CF, MELO WC (2007 a) Spectrometric and theoretical investigation of the structures of Cu and Pb/DTPA complexes. *Structural Chemistry* 18(5):605-609.

LIANE SILVA V, CARVALHO R, FREITAS MP, TORMENA CF, MELO WC (2007 b) Structural determination of Zn and Cd-DTPA complexes: MS, infrared, ¹³C NMR and theoretical investigation. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 68(5):1197-200.

LUO X-S, ZHOU D-M, LIU X-H, WANG Y-J (2006) Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. A131, n. 1, p. 19-27.

MARKLEY CT, HERBERT BE (2009) Arsenic Risk Assessment: The Importance of Speciation in Different Hydrologic Systems. *Water Air Soil Pollut* 204:385-398.

McBRIDE MB (2002) Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH. *Soil Sci* 167:62-67.

McBRIDE MB (1994) *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University, 406 p.

McLAUGHLIN MJ, TILLER KG, NAIDU R, STEVENS DP (1996) Review: the behaviour and environment impact of contaminants in fertilizers. *Austr J Soil Res* 34:1-54.

MIRLEAN N, ROISENBERG A (2006) The effect of emissions of fertilizer production on the environment contamination by cadmium and arsenic in southern Brazil. *Environmental Pollution* 143:335-340.

MOON JW, MOON HS, WOO NC, HAHN JS, WON JS, SONG Y, LIN X, ZHAO Y (2000) Evaluation of heavy metal contamination and implication of multiple sources from Hunchun basin, northeastern China. *Environ. Geol.* 39:1039-1052.

NZIGUHEBA G, SMOLDERS E (2008) Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. *Science of the total environment* 390:53-57.

PARK JH, BOLAN N, MEGHARAJ M, NAIDU R (2011) Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils. *Sci Total Environ* 409:853-860.

PERYEA FJ (1998) Phosphate starter fertilizer temporarily enhances soil arsenic uptake by apple trees grown under field conditions. *Hortic Sci.* 33:826-9.

PIERANGELI MAP, NÓBREGA JCA, LIMA JM, GUILHERME LRG, ARANTES SACM (2009) Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, Recife, v. 4, n. 1, p. 42-47.

PIGNA M, COZZOLINO V, GIANDONATO CAPORALE A, MORA ML, DI MEO V, JARA AA, VIOLANTE A (2010) Effects of Phosphorus Fertilization on Arsenic Uptake by Wheat Grown in Polluted Soils. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 10(4):428-442.

SAUVÉ S, HENDERSHOT W, ALLEN HE (2000) Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH and total metal burden. *Environmental Science & Technology*, Easton, v. 34, n. 7, p. 1125-1131.

SMITH E, NAIDU R, ALSTON AM (2002) Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *J Environ Qual* 31:557-563.

TONG S, SCHIRNDING YEVON, PRAPAMONTOL T (2000) Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. *Special Theme-Environment and Health. Bulletin of the World Health Organization* 78 (9).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: USEPA. SW-846: test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. Washington, 1998. p. 1-20

VIOLANTE A, PIGNA M (2002) Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1788-1796.

WOOLSON EA (1983) Generation of alkylarsines from soil. *Weed Sci* 25:412-416.

WU WEI-HONG, XIE ZHENG-MIAO, XU JIAN-MING, WANG FAN, SHI JIA-CHUN, ZHOU RONG-BIN, JIN ZAN-FANG (2013) Immobilization of trace metals by phosphates in contaminated soil near lead/zinc mine tailings evaluated by sequential extraction and TCLP. *Journal of Soils and Sediments*, 13:1386-1395.

Artigo 2

Índices de risco para As, Cd, Cu, Pb e Zn em solo fertilizado com lodo de esgoto em longo prazo

Artigo apresentado na versão português que será traduzida para submissão ao periódico *Nutrient Cycling in Agroecosystems*

Índices de risco para As, Cd, Cu, Pb e Zn em solo fertilizado com lodo de esgoto em longo prazo

^I Henrique G. V. Penha, ^{II} Camila de Andrade Carvalho, ^{II} Julio César S. Junior, ^{III} Wanderley José de Melo, ^{II} Luiz Roberto Guimarães Guilherme*

^I Instituto Federal do Triângulo Mineiro, Campina Verde, MG, 38270-000

^{II} Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciência do Solo, Lavras, MG, 37200-000

^{III} Universidade Estadual Paulista, Campus de Jaboticabal, Jaboticabal, SP, 14884-900

*Autor Correspondente: Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Departamento de Ciência do solo, Universidade Federal de Lavras, MG, Brasil

Cx. Postal: 37200-000

Email: guilherm@dcs.ufla.br

Resumo

A busca pela melhoria e manutenção da qualidade ambiental tem sido cada vez mais intensificada, de modo que vários resíduos antes descartados no ambiente, de forma inadequada, têm sido testados como insumo para outras atividades. Um exemplo típico é o aproveitamento do lodo de esgoto como biofertilizante, visto que apresenta propriedades físicas e químicas interessantes para uso agrícola. No entanto, alguns elementos potencialmente tóxicos às plantas e ao ambiente estão também presentes no lodo, a exemplo dos elementos-traço (ETs). Dessa forma, o presente estudo teve por objetivo avaliar alterações no potencial de risco de contaminação de As, Cd, Cu, Pb e Zn advindos da aplicação de lodo de esgoto ao solo em longo prazo. O trabalho foi realizado em condições de campo (delineamento em blocos casualizados) no campus da UNESP em Jaboticabal. O lodo foi aplicado ao solo por 15 anos em diferentes doses, totalizando cargas acumuladas de 0; 75; 150 e 247,5 t ha⁻¹. As amostras de solo foram coletadas nas camadas de 0-10, 10-20 e 20-40 cm e nessas determinaram-se o teor semitotal, o biodisponível (extração da solução do solo com rhizons) e a extração sequencial dos ETs. O uso do lodo de esgoto em longo prazo causou alterações em maior escala no potencial de risco de Cd e Cu. Esses elementos ficaram mais presentes em frações de maior labilidade no solo, estando então mais predispostos a mobilidade e por consequência causarem danos ambientais. Entretanto, as aplicações de lodo, mesmo nas maiores doses, por 15 anos, não causaram incremento no teor semitotal dos ETs avaliados a ponto de atingir os valores de prevenção estabelecidos pela legislação brasileira.

Palavras-chave: Biofertilizante, Ambiente, Elementos-traço.

Introdução

O lodo de esgoto é um material proveniente de estações de tratamento de esgoto e que contém várias substâncias químicas, o que atrai vários pesquisadores a estudarem formas de descarte desse resíduo. Dentre as formas de descarte mais comuns, podem-se citar a incineração, a imersão no mar, aterros e aplicações no solo (Sanchez Monedero et al., 2004).

Assim, o uso agrícola do lodo de esgoto parece uma alternativa viável de destinação desse material, tendo em vista que esse resíduo se torna então um subproduto a ser usado na agricultura. Muitos trabalhos realizados nesse âmbito demonstram o efeito do lodo na fertilidade do solo, visando o suprimento nutricional das plantas, a exemplo de Lobo et al. (2013). Nesses casos, o lodo se torna atraente por conter apreciáveis quantidades de macronutrientes e matéria orgânica (Antoniadis et al., 2007). Tais fatos têm difundido o uso do lodo de esgoto como biofertilizante em vários países. Por exemplo, na França, há tempos já se aplicava em torno de 60% do lodo de esgoto em solos, e, na Bélgica, este percentual atingia 57% (Maisonnave et al., 2002).

Entretanto, além de elementos que tornam viável a utilização do lodo como biofertilizante e condicionador de solo, também estão presentes nesse material alguns elementos com potencial de toxicidade às plantas e animais, a exemplo dos elementos-traço, conforme relatado por Wei e Liu (2005). Alguns trabalhos publicados apresentam resultados que apontam para a possibilidade de

entrada desses elementos no sistema solo-planta através do uso do lodo de esgoto como biofertilizante, como exemplo temos os estudos de Wang et al.(2008) e Singh e Agrawal (2008).

Ressalta-se, portanto, que trabalhos envolvendo a presença de ETs no solo devido a aplicações de biofertilizantes em geral, normalmente são feitos com base no teor total desses elementos como em Demirel et al. (2013), o que não fornece informações de biodisponibilidade e mobilidade desses no ambiente (Hsu e Lo, 2001). Nesse contexto, observa-se a necessidade de estudos que avaliem a mobilidade e biodisponibilidade dos metais para determinar reais riscos de contaminação por tais elementos.

Assim, o uso de técnicas como a extração sequencial e a determinação direta do teor do elemento na solução do solo permitem informações mais concretas em relação aos potenciais de danos ambientais associados aos ETs advindos da aplicação de lodo de esgoto. A extração sequencial permite avaliar a presença de ETs em diferentes frações do solo, as quais possuem características distintas e influenciam diferentemente na mobilidade dos metais (Tessier et al., 1979). Conhecendo-se a concentração dos ETs em cada uma dessas frações, ao invés de uma única determinação total, pode-se avaliar a capacidade de um determinado elemento causar danos ao meio com maior precisão.

Já a determinação do teor do elemento na solução do solo permite quantificar o teor real do elemento que está biodisponível para absorção vegetal

e fornece parâmetros para os cálculos do coeficiente de distribuição, que é um índice bastante eficiente para se comparar o potencial de dano e mobilidade de diferentes elementos em diferentes solos. Informações relevantes a respeito desse índice estão disponíveis em Sauv e et al. (2000) e Shaheen et al. (2009).

Diante do exposto, este estudo teve por objetivo avaliar altera es no potencial de risco de contamina o de As, Cd, Cu, Pb e Zn advindas da aplica o de lodo de esgoto ao solo em longo prazo.

Material e m todos

O experimento foi instalado no ano agr cola 1997/98 e conduzido em condi es de campo at  2012/2013, em Jaboticabal-SP (21  15' 37" S e 48  19' 07" W, altitude 618 m), cidade cujo clima   classificado como Aw segundo classifica o de K ppen. O experimento foi montado em delineamento em blocos casualizados com 4 tratamentos e 5 repeti es, dispostos em parcelas de 60 m² (6 x 10 m).

O estudo foi realizado em duas  reas experimentais, uma com Latossolo Vermelho eutrof rico e outra com Latossolo Vermelho distrof rico, as quais receberam doses de lodo de esgoto por v rios anos e que ser o doravante denominadas "LVe" e "LVd", respectivamente. No primeiro ano, as doses de lodo aplicadas foram: 0 (controle, sem aplica o de lodo e sem fertiliza o mineral); 2,5; 5; e 10 t ha⁻¹, base seca. A dose de 5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto foi estabelecida para fornecer o N exigido pelas plantas de milho, admitindo-se que

1/3 do N contido no resíduo estaria disponível para as plantas, e as demais representam a metade e o dobro dessa dose.

A partir do segundo ano, o tratamento controle passou a ser adubado de acordo com a análise de fertilidade do solo considerando-se as recomendações encontradas em Raij e Cantarella (1997). Do quarto ano em diante, com base em resultados prévios, alterou-se a dose de 2,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto para 20 t ha⁻¹, devido à falta de resposta da menor dose e na tentativa de provocar toxidez às plantas cultivadas. Dessa maneira, no ano agrícola 2012/2013, ano em que se realizaram as coletas para o presente estudo, os tratamentos foram 0, 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto a base seca.

Essas aplicações anuais resultaram em cargas acumuladas de lodo, ao longo de 15 anos de aplicação, na ordem de 0; 75; 150 e 247,5 t ha⁻¹. Dessa forma os resultados do presente estudo serão discutidos considerando-se as cargas acumuladas de lodo de esgoto. O lodo utilizado nas parcelas experimentais, na última aplicação foi proveniente da Estação de Tratamento do Município de Monte Alto-SP, e algumas propriedades do mesmo encontram-se na tabela 1.

Tabela 1. Análise química do lodo de esgoto utilizado no presente estudo. Teores em base seca, expressos pela média (\pm Desvio Padrão).

N	P	K	Ca	Mg	S	Cu	Fe	Mn	Zn
g kg⁻¹					mg kg⁻¹				
29,38	13,485	16,26	15,72	3,48	7,84	214,85	26118,19	161,85	831,13
$\pm 0,35$	$\pm 1,22$	$\pm 0,0$	$\pm 0,63$	$\pm 0,23$	$\pm 1,59$	$\pm 4,45$	± 10.166	$\pm 54,47$	$\pm 92,13$
			As		Cd		Pb		
					mg kg⁻¹				
					4,32	1,43	211,50		
					$\pm 1,09$	$\pm 0,12$	$\pm 16,56$		

Foram cultivadas diferentes espécies, sendo que o milho foi a cultura usada nos seis primeiros anos agrícolas. No sétimo e oitavo ano foi feita alternância de cultura utilizando-se girassol (*Helianthus annuus*) e crotalária (*Crotalaria juncea*), respectivamente. Nos anos agrícolas posteriores ao nono cultivo, adotou-se o cultivo de milho alternado com girassol. Sendo assim, a coleta das amostras para o presente trabalho foi realizada após cultivo com milho.

A amostragem do solo foi realizada nas camadas de 0-10, 10-20 e 20-40 cm. Foram retiradas 6 subamostras por parcela para se fazer uma amostra composta. Foram coletadas, também, amostras de solo em áreas de referência (áreas naturais não cultivadas) para averiguar as condições naturais do solo e ainda para dar suporte aos cálculos dos índices avaliados nesse estudo. Todas as amostras foram devidamente identificadas e conduzidas para as análises laboratoriais no Departamento de Ciência do Solo da UFLA.

Análises laboratoriais

Teores semitotais

As análises de rotina foram realizadas no laboratório de fertilidade do solo, localizado no DCS/UFLA. As metodologias seguidas para essas determinações foram baseadas no manual da EMBRAPA (1997). Para determinação da concentração semitotal dos ETs no solo, utilizou-se, para digestão das amostras em forno micro-ondas, o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1998).

Para realização da digestão das amostras, utilizou-se gral de ágata e pistilo para triturá-las até passarem inteiramente por uma peneira de 0,15 mm. Em seguida, foi pesado 0,5 g de solo, que foi devidamente acondicionado em tubos de polietileno, para ser digerido com 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado. Após a digestão, as amostras foram filtradas, sendo adicionados 5 mL de água destilada para lavagem dos resíduos remanescentes no tubo e no filtro. As leituras dos extratos foram realizadas utilizando-se o método da espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite (Perkin Elmer A Analyst 800®), leituras na faixa de concentração em µg L⁻¹.

O controle de qualidade das análises foi obtido através do uso de material de referência certificado pelo *Institute for Reference Materials and Measurements* da *European Commission*, que possui concentrações conhecidas

dos ETs avaliados. O material utilizado foi *Sewage Sludge Amended Soil*, sendo encontradas recuperações com variações máximas de $\pm 20\%$.

Extração da solução do solo (teores biodisponíveis)

A extração da solução do solo foi realizada por meio de cápsulas porosas do tipo *Rhizon soil moisture samplers*. Para as coletas, inicialmente as amostras de solo foram colocadas em pequenos vasos, sendo esses dispostos em casa de vegetação de maneira casualizada. Em cada recipiente adicionou-se um amostrador de forma que ficasse em um ângulo aproximado de 45 graus para melhor eficácia nas extrações conforme testes prévios. Em seguida, foi adicionada água destilada até que as amostras atingissem 100% da capacidade de campo, a qual foi previamente determinada a 0,1 atm de acordo com Reichardt (1988). Após atingirem a capacidade de campo as amostras foram deixadas em repouso por 24 horas para que as reações se processassem e estabilizassem.

Posteriormente, iniciou-se a extração aplicando vácuo aos *Rhizons*, por meio de seringas (de modo que proporcionaram um vácuo aproximado de -70 kpa), em um período de aproximadamente 24 horas. Após os procedimentos supracitados, levaram-se as alíquotas recolhidas para laboratório para prosseguimento das análises a fim de determinar a concentração dos ETs avaliados na solução do solo, sendo utilizado método da absorção atômica em

forno de grafite (Perkin Elmer A Analyst 800®) para quantificação desses elementos.

Extração química sequencial dos ETs

A fim de avaliar melhor o comportamento desses elementos no solo e determinar em quais frações do solo esses elementos estão preferencialmente ligados, foi realizada análise de extração sequencial nas amostras. Por meio dessa extração, pode-se fazer também uma análise de risco para tais elementos no sistema solo-planta, pois a mobilidade e disponibilidade dos elementos não dependem apenas de seus teores totais e disponíveis, mas também da fração do solo a que o elemento está ligado, da forma de interação solo-metal (Filgueiras et al., 2002, Hejabi e Basavarajappa, 2013).

A escolha das fases e dos reagentes para extração sequencial foi baseada em trabalhos compilados da literatura, tais como os de Peralta et al. (1996), Tessier et al. (1979), Han e Banin (1997), Walter e Cuevas (1999), Filgueiras et al. (2002), Lin et al. (2008) e Lopes (2013). Diante desses trabalhos e após alguns testes foram determinadas, para o presente estudo, as seguintes frações: trocável, ligada a óxidos de Fe e Mn, ligada a matéria orgânica e fração residual.

Os reagentes, tempo de agitação e temperatura adotados em cada fase estão descritos a seguir. Vale ressaltar que as extrações foram feitas em sequência, de modo que se utilizou a mesma amostra da primeira a última fase e

que todas as amostras foram pesadas antes de iniciar cada fase para quantificar possíveis resquícios de solução da fase anterior, permitindo assim, correções nos resultados finais, quando necessário.

Inicialmente foi pesado 1 g de cada amostra (terra fina seca ao ar passada na peneira de 2 mm) que foi acondicionada em tubos de centrifuga de 50 mL. Após isso, foram adicionados os reagentes e seguidos os protocolos para cada fase de extração como apresentado abaixo:

Fase 1: Trocável. Foram adicionados 25 mL de NH_4NO_3 1 mol L^{-1} (pH 5,5) para posterior agitação por 30 minutos a 25°C. Após agitação as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 15 minutos para coleta do sobrenadante. O sobrenadante foi coletado e o resíduo de solo foi utilizado na etapa subsequente.

Fase 2: Óxidos de Fe e Mn. Adicionaram-se 25 mL de 0,04 mol L^{-1} de NH_2OH HCl em 25% HOAc (solução com pH 2,0) sendo agitado em banho maria a 90°C por um período de 3 horas. Feito isso, as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi coletado e o resíduo de solo foi utilizado na etapa subsequente.

Fase 3: Matéria orgânica. Inicialmente adicionaram-se 3 mL de 0,01 mol L^{-1} de HNO_3 e 5 mL de 30% H_2O_2 e agitou-se por 2 horas a 80°C. Em seguida, a agitação foi interrompida para adicionar aos tubos mais 2 mL de 30% H_2O_2 para agitar por mais 1 hora. Posteriormente, a agitação foi novamente interrompida para se adicionar mais 15 mL de 0,01 mol L^{-1} de HNO_3 , sendo agitado por mais

10 minutos. Ao final, as amostras também foram centrifugadas a 2000 rpm por 15 minutos para coleta do sobrenadante.

Fase 4: Residual. Foi utilizado o resíduo de solo das etapas anteriores, o qual foi digerido, com ácido nítrico (HNO₃) concentrado, em forno micro-ondas de acordo com o método 3051A, proposto pela USEPA (1998), conforme descrito anteriormente.

Todos os sobrenadantes coletados foram filtrados (filtro com diâmetro de 0,45 µm) e levados para leitura em espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite, a fim de quantificar os elementos As, Cd, Cu, Pb e Zn. O limite de detecção do aparelho para leitura dos ETs em absorção atômica, tanto para as amostras de solução do solo como para as amostras obtidas pela extração sequencial foi 0,593 µg kg⁻¹; 0,215 µg kg⁻¹; 1,08 µg kg⁻¹; 0,021 mg kg⁻¹; 0,570 µg kg⁻¹ para As, Cd, Cu, Zn e Pb, respectivamente.

Índices avaliados e análise estatística

Foi determinado o coeficiente de distribuição (Kd) para os elementos As, Cd, Cu, Pb e Zn. Esse índice foi obtido pela razão da concentração dos ETs no solo (teor semitotal) e na solução do solo (teor biodisponível), conforme equação a seguir:

$$Kd = \frac{\text{Teor semitotal dos ETs no solo}}{\text{Teor biodisponível dos ETs}}$$

O índice de redução partição, do inglês “reduced partition index” (I_R) descreve quantitativamente a intensidade com que um metal se liga ao solo (Lopes et al., 2015). Para o cálculo desse índice, há necessidade de determinar previamente o índice de partição (I). Em seguida o I_R é calculado conforme expressão abaixo (Lopes et al., 2015, 2013; Miretzky et al., 2011):

$$I = \sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n) / 100$$

$$I_R = I / k^n$$

Em que, (i) é o número da fase de extração (1 para a menos agressiva e k para a mais agressiva); n é uma integral, normalmente 1 ou 2, e F_i é a porcentagem do total associado à fase i. Neste estudo, foi utilizado valor de $k=4$, e $n=2$, sendo o último escolhido arbitrariamente. Quanto mais próximo de 1 for esse valor, maior porcentagem do ETs associado às frações mais resistentes.

Os índices de redistribuição fracional (U_{tf} e U_{ts}) permitem uma avaliação da contaminação do solo por um dado elemento, visto que se compara o teor do mesmo no solo supostamente contaminado e o respectivo teor na área de referência (área em condição natural) próximo a esse solo (Han et al., 2003). Para cálculo do U_{tf} utilizou-se a seguinte equação:

$$U_{tf} = F_a / F_c$$

Onde, F_a é a porcentagem do total um ETs (As, Cd, Cu, Pb e Zn) ligado a um dado componente em um solo supostamente contaminado (solo onde se aplicou lodo de esgoto), e F_c é a porcentagem do total de ETs ligado ao mesmo componente, porém no solos controle (área de referencia). Já o U_{ts} é definido pela soma, sendo $i = 1, \dots, k$ (número de fases de extração, sendo no presente estudo $k=4$), do produto da porcentagem do total dos ETs ligado a uma fase de extração pelo seu valor de U_{tf} (Han et al., 2003; Lopes et al., 2015), conforme a seguinte equação:

$$U_{ts} = \sum_{i=1}^k (F_i \times U_{tfi})$$

As análises estatísticas, cálculos dos valores médios e desvio padrão foram realizados por meio dos softwares Sisvar (Ferreira, 2008) e Excel.

Resultados e discussão

Cobre (Cu)

Os teores semitotais e biodisponíveis de Cu estão apresentados na Tabela 2. Houve influencia das doses de Lodo nos teores semitotais e disponíveis de Cu, de modo que ambos aumentaram com o incremento das doses de lodo aplicadas ao solo, tanto no LVe como no LVd. Observou-se ainda que à medida que se aumentou a profundidade de amostragem houve decréscimo tanto dos teores semitotais como dos disponíveis (Tabela 2).

Tabela 2. Teores biodisponíveis (solução do solo) e semitotais de Cu para os solos LVe e LVd, em função da carga acumulada de lodo de esgoto aplicado ao solo.

Cu Solução do solo ($\mu\text{g L}^{-1}$)				Cu Teor semitotal (mg kg^{-1})			
Solo LVe							
Doses de lodo de esgoto (t ha^{-1})							
0	75	150	247,5	0	75	150	247,5
0-10 cm							
5,82	9,28	30,63	87,93	5,80	9,72	20,59	20,85
$\pm 0,24$	$\pm 1,01$	$\pm 17,41$	$\pm 26,00$	$\pm 0,16$	$\pm 2,43$	$\pm 1,38$	$\pm 2,88$
10-20 cm							
5,32	7,33	17,36	37,89	5,25	9,92	17,69	19,40
$\pm 1,55$	$\pm 3,48$	$\pm 10,24$	$\pm 15,12$	$\pm 0,80$	$\pm 4,15$	$\pm 3,38$	$\pm 2,37$
20-40 cm							
1,98	3,90	4,14	4,67	3,74	5,80	8,50	7,17
$\pm 0,80$	$\pm 0,36$	$\pm 0,64$	$\pm 0,67$	$\pm 0,11$	$\pm 0,94$	$\pm 1,15$	$\pm 1,35$
Solo LVd							
Doses de lodo de esgoto (t ha^{-1})							
0	75	150	247,5	0	75	150	247,5
0-10 cm							
2,43	4,49	6,11	12,08	52,36	64,18	59,04	59,81
$\pm 0,37$	$\pm 2,09$	$\pm 2,50$	$\pm 7,74$	$\pm 4,11$	$\pm 1,89$	$\pm 7,58$	$\pm 5,69$
10-20 cm							
2,74	3,54	5,82	4,37	52,88	52,55	55,72	50,30
$\pm 1,73$	$\pm 0,99$	$\pm 3,34$	$\pm 1,33$	$\pm 4,84$	$\pm 4,77$	$\pm 10,89$	$\pm 2,85$
20-40 cm							
1,64	2,65	1,21	5,24	50,74	56,28	55,07	56,25
$\pm 0,12$	$\pm 0,44$	$\pm 0,07$	$\pm 0,83$	$\pm 5,55$	$\pm 5,91$	$\pm 7,75$	$\pm 14,38$

Comparando-se os teores determinados no presente estudo com a legislação brasileira, verificou-se que os teores semitotais para o solo LVe estão abaixo do limite permitido. Entretanto, para o solo LVd em algumas amostras foram encontrados teores que estão no limite permitido e em alguns até

ultrapassaram, mesmo que em pequena quantidade, o limite permitido que é de 60 mg kg^{-1} (CONAMA, 2009).

Porém deve-se salientar que o solo LVd já possui teores de Cu naturalmente altos, como pode ser observado nas parcelas onde não se aplicou lodo (0 t ha^{-1}). Já os teores disponíveis encontrados, ou seja, determinados na solução do solo, estão para ambos os solos abaixo do recomendado para água subterrânea, que é de $2000 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (CONAMA 2009).

Os valores de Kd determinados nas diferentes profundidades estão apresentados na Figura 1. Observa-se que para o Cu, em ambas as áreas avaliadas, os valores de Kd nas camadas de 0-10 e 10-20 cm reduziram com o aumento da dose de lodo aplicada. Isso pode ser explicado pelo aumento do teor do elemento na solução do solo (resultado já apresentado na Tabela 2), que ocorre devido à saturação dos sítios de adsorção disponíveis. Essa saturação dos sítios se dá pela alta afinidade do Cu às partículas de solos fertilizadas com lodo (Veeresh et al., 2003).

Observou-se também que à medida que se aumentou a profundidade avaliada os valores de Kd apresentaram aumento, o que aconteceu pelo fato de que o lodo foi incorporado na camada superficial do solo, o que ocasiona menor efeito do lodo na disponibilização do elemento para adsorção no subsolo, sendo a quantidade disponibilizada inferior ao necessário para saturar os sítios de adsorção e aumentar a presença do elemento na solução do solo, como

aconteceu na camada superficial. Vale ressaltar ainda que o K_d para Cu obtido na área LVd foi maior que aquele encontrado na área com o solo LVe em todas as profundidades avaliadas (Figura 1). Esse maior valor de K_d ocorreu em função dos maiores teores semitotais e menores teores biodisponíveis do elemento encontrados no solo LVd.

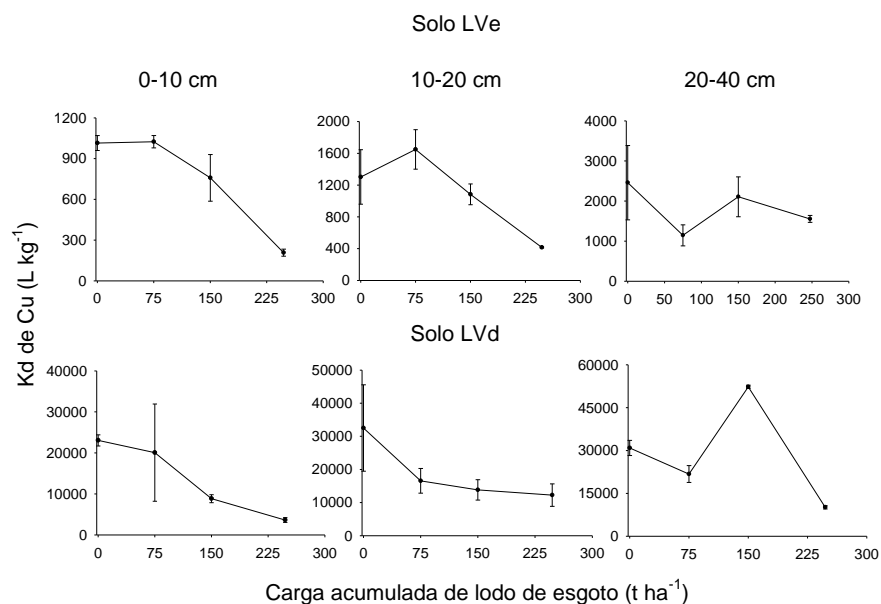


Figura 1. Coeficiente de distribuição (K_d) de Cu para os solos LVe e LVd em função da carga acumulada de lodo de esgoto aplicado ao solo.

O fracionamento do Cu nas diferentes fases, obtidos por meio da extração sequencial, em porcentagem do total para que se possam comparar as diferentes doses, profundidades e os dois solos, estão apresentadas na Figura 2.

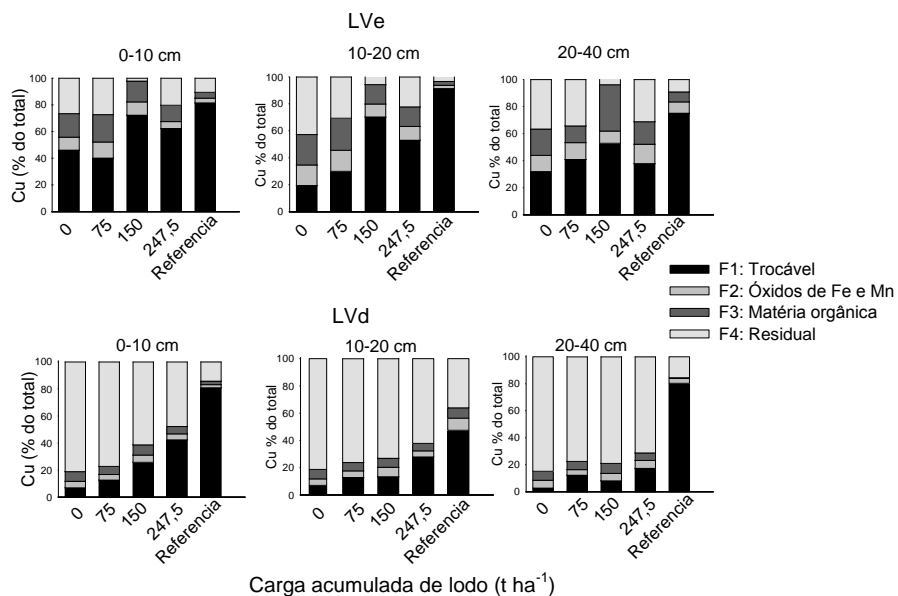


Figura 2. Extração sequencial para Cu em amostras dos solos LVe e LVd em função da carga acumulada de lodo de esgoto após 15 anos de aplicação.

Observa-se, na Figura 2, que o fracionamento do Cu no solo variou entre os dois solos avaliados e entre as diferentes doses de lodo aplicadas. Nota-se ainda que os efeitos das doses de lodo foram mais evidentes no solo LVd que no LVe, de modo que com o aumento das doses aplicadas, houve, em todas as camadas avaliadas, porém com mais intensidade na camada de 0-10 cm, um aumento da porcentagem do elemento ligado à fração trocável (F_1).

Isso pode ter ocorrido em função de o lodo aplicado conter tal elemento, o que faz com que esse sature os sítios de adsorção e fique disponível na solução do solo e até mesmo prontamente para supri-la. Tal resultado vai de encontro

com aquele observado por meio dos valores de K_d desse elemento, no presente estudo. Ahumada et al. (2014) também encontraram, para alguns solos por eles avaliados, aumentos nos teores de Cu na fração trocável devido ao aumento das doses de bio sólidos municipais aplicados a esses solos.

O efeito do lodo nas camadas mais profundas pode ser explicado pela formação de complexos organo-solúveis não adsorvidos à fase sólida do solo, os quais aumentam a mobilidade dos metais no solo por esses se associarem a partículas coloidais móveis (McLean e Bledsoe 1992; McBride et al. 1997). Por isso há redução do elemento na fração residual e aumento na fração trocável, ou seja, com aplicação do lodo de esgoto o Cu se torna potencialmente mais perigoso no sistema solo-planta.

Apesar dos aumentos observados, de modo geral a maior porcentagem de Cu, no solo LVd, se apresentou ligado à fração residual (Figura 2), sendo esse tipo de adsorção um processo mais difícil de ser revertido. Resultados encontrados após aplicação de biofertilizante em solo também demonstraram que o Cu está presente principalmente na forma residual, e que uma pequena quantidade do elemento corresponde a frações mais lábeis (Ahumada et al., 2014).

No solo LVe, observou-se, em todas as doses aplicadas, bem como na área de referência, maior extração do Cu na fração trocável (fase 1) (Figura 2). Um fato interessante é que as frações ligadas à matéria orgânica e a óxidos

permanecem praticamente inalteradas. O que ocorre é que quando se aumenta a extração do Cu trocável, há uma diminuição da extração na fase residual, fato observado quando se aplicaram as maiores doses de lodo.

As ligações de metais com a matéria orgânica podem ocorrer por meio de ligações fracas ou ligações fortemente covalentes (Camargo, Alleoni e Casagrande, 2001), sendo assim observa-se que no presente estudo predominam as covalentes, pois as ligações do elemento com óxidos e matéria orgânica são estáveis. O Cu normalmente forma complexo de esfera interna (ligação covalente) com os grupos funcionais da matéria orgânica por coordenação direta, tornando-se menos solúvel (McBride, 1994), fato que provavelmente ocorreu nas amostras desse trabalho.

Fazendo-se um somatório das duas primeiras fases, observam-se maiores valores nas amostras que receberam as maiores doses de lodo, ou seja, com a aplicação do lodo aumenta a presença do Cu em frações mais lábeis, o que o torna mais biodisponível e passível de mobilidade. Em ambos os solos as amostras coletadas nas áreas de referência apresentaram a maior parte do Cu ligada à fração trocável, cerca de 80% do total determinado na amostra (Figura 2). Essa alta disponibilidade pode ser resultado da falta de cargas negativas, de origem mineral e orgânica, para adsorção do Cu, visto que é uma área natural em que não se cultiva ou se adotam procedimentos para que ocorra, por exemplo, um aumento da CTC.

Chumbo (Pb)

Normalmente o elemento Pb apresenta comportamento semelhante ao Cu, principalmente quando se aplica ao solo uma matriz orgânica, como é o caso do lodo de esgoto. Assim sendo, foi observado aumento no teor semitotal e biodisponível de Pb com o aumento da dose de lodo aplicada ao solo, notadamente na camada de 0-10cm de ambos os solos avaliados (Tabela 3). Tanto os teores semitotais como os biodisponíveis estão dentro dos limites estabelecidos pela legislação, que são respectivamente 72 mg kg⁻¹ e 10µg kg⁻¹ (CONAMA, 2009).

Tabela 3. Teores biodisponíveis (solução do solo) e semitotais de Pb para os solos LVe e LVd, em função da carga acumulada de lodo de esgoto aplicado ao solo.

Pb Solução do solo (µg L ⁻¹)				Pb Teor semitotal (mg kg ⁻¹)			
Solo LVe							
Doses de lodo de esgoto (t ha⁻¹)							
0	75	150	247,5	0	75	150	247,5
0-10 cm							
2,05 ±0,42	3,75 ±1,64	5,03 ±2,16	9,44 ±2,80	8,14 ±0,45	9,14 ±0,98	11,70 ±2,40	10,81 ±0,97
10-20 cm							
5,72 ±2,13	4,18 ±1,50	3,88 ±0,69	2,85 ±0,38	7,67 ±0,47	9,05 ±1,29	10,36 ±1,73	10,69 ±1,63
20-40 cm							
< LD	< LD	< LD	0,54 ±0,07	7,39 ±0,40	7,32 ±0,23	8,42 ±1,01	7,73 ±0,62
Solo LVd							
Doses de lodo de esgoto (t ha⁻¹)							
0	75	150	247,5	0	75	150	247,5
0-10 cm							
<LD	<LD	0,58 ±0,02	0,93 ±0,000	8,58 ±1,65	9,82 ±1,02	9,95 ±1,16	9,98 ±1,12
10-20 cm							
<LD	<LD	0,512 ±0,03	0,66 ±0,000	8,00 ±0,91	9,02 ±1,28	8,67 ±0,70	9,28 ±0,94
20-40 cm							
<LD	<LD	<LD	<LD	7,82 ±1,59	8,17 ±0,51	8,05 ±0,22	8,03 ±0,96

Por meio dos valores da Tabela 3 foi calculado o K_d de Pb para os solos LVe e LVd. Observou-se redução dos valores de K_d de Pb à medida que se aumentaram as doses de lodo aplicadas ao solo, fato observado na camada superficial, 0-10 cm, para ambos os solos (Figura 3). Essa redução nos valores de K_d corre em função de alterações nos sítios de adsorção, pois concentrações mais baixas do metal estão associadas com os locais de adsorção altamente seletivos e relativamente dotados de fortes energias de ligação, ao passo que à medida que se aumenta a concentração do elemento, a sorção desse metal torna-se inespecífica (Shaheen e Tsadilas, 2010; Sastre et al., 2006).

Assim, quando aumenta a dose de lodo de esgoto, aumenta a concentração de Pb e a sorção passa a ocorrer em maior densidade na forma inespecífica, resultando em uma adsorção mais fraca e por consequência maior facilidade desse elemento ir para a solução do solo, o que reduz os valores de K_d . Além disso, outro fato que explica os resultados do presente estudo é que o aumento do teor de Pb nos solos pode resultar em saturação dos sítios de adsorção, diminuindo assim sua capacidade de sorção (Gomes et al., 2001), sendo este elemento, então, disponibilizado na solução do solo.

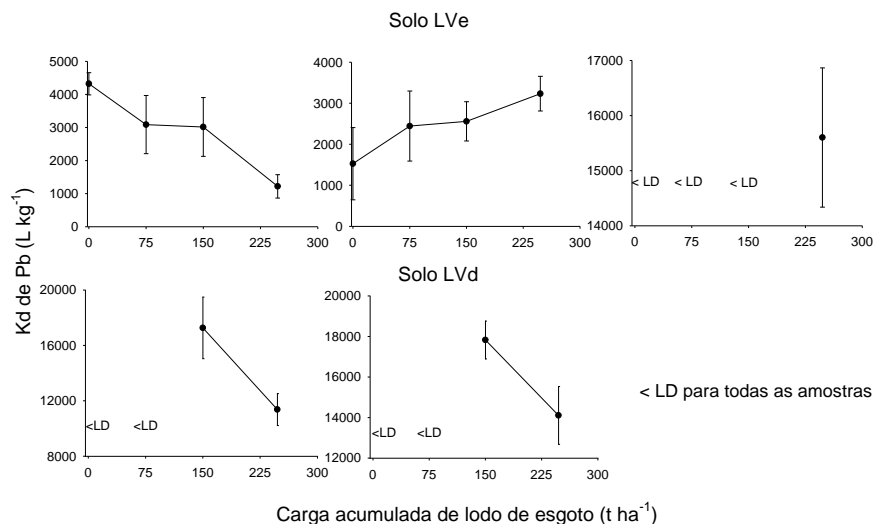


Figura 3. Coeficiente de distribuição (Kd) de Pb para os solos LVe e LVd em função da carga acumulada de lodo de esgoto aplicado ao solo.

A sigla <LD indica que os teores do elemento na solução do solo estavam abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado para leituras.

Em relação às camadas mais profundas, observou-se que no solo “LVe” não houve diferença entre os valores de Kd para as diferentes doses aplicadas (Figura 3), já no solo “LVd” na camada de 10-20 cm o comportamento foi semelhante ao comentado anteriormente para cama 0-10 cm, ou seja, o Kd reduziu com aumento das doses de lodo e na camada de 20-40 cm não foi possível detectar a concentração do elemento na solução do solo.

O Pb, nos dois solos avaliados, foi encontrado principalmente nas formas residual (70-80% do Pb total) e ligado a óxidos (Figura 4). Trabalhos têm evidenciado a formação de fortes complexos do Pb no solo, de modo que esse elemento geralmente se associa à fração mineral, especialmente aos óxidos

(Sposito et al., 1982; Kabala e Singh, 2001). Além disso, o raio iônico do Pb e seu pK de hidrólise, com valor próximo a 8, fazem com que esse elemento seja fortemente adsorvido pelos minerais (Alloway, 1995). Ademais, ressalta-se a possibilidade de ter sobrado Pb ligado a material orgânico altamente estável, o qual só se solubilizou ao ser atacado com ácido altamente concentrado, sendo contabilizado como ligado a fração residual.

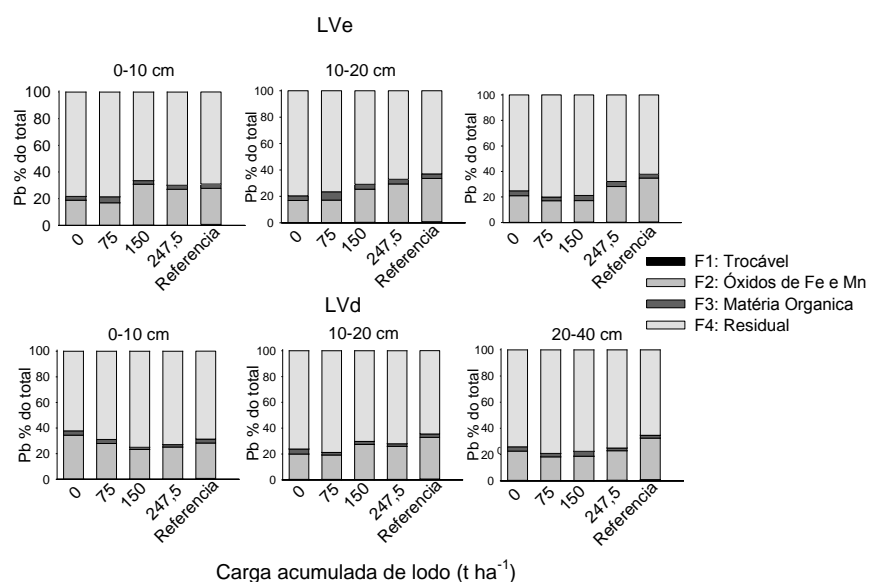


Figura 4. Extração sequencial para Pb em amostras dos solos LVe e LVd em função da carga acumulada de lodo de esgoto após 15 anos de aplicação.

As doses de lodo de esgoto aplicadas não causaram interferência considerável no fracionamento do Pb no solo, visto que o resultado obtido na amostra coletada na área de referência se assemelhou bastante com o das demais amostras (Figura 4). Também não foi verificada diferença no fracionamento do

elemento no solo em função das profundidades avaliadas. Observa-se ainda que praticamente não há Pb na fração trocável, o que indica um menor potencial poluidor desse elemento em relação ao Cu.

Zinco (Zn)

Foi observado aumento no teor semitotal e biodisponível de Zn com o aumento das doses de lodo de esgoto aplicadas ao solo. Em ambos os solos avaliados os teores de Zn foram maiores onde se aplicaram as cargas de 150 e 247,5 t ha⁻¹ (Tabela 4). Apesar de as maiores doses de lodo acarretarem em aumento de Zn no solo e solução do solo, os teores encontrados para o elemento estão muito abaixo daqueles recomendados na legislação do CONAMA, que são de 300 mg kg⁻¹ para teor semitotal e 1050 µg kg⁻¹ para água de subsolo (CONAMA, 2009).

Os valores de Kd de Zn apresentaram resultado diferente daqueles supracitados, de modo que os valores de Kd, de maneira geral, inicialmente aumentaram, ao se aplicar as menores doses de lodo, e posteriormente reduziram com a aplicação das maiores doses (Figura 5). Isso pode ter ocorrido devido a uma adsorção inicial de Zn na fase sólida do solo, o que aumenta o valor de Kd, sendo essa adsorção limitada ao sítios de adsorção ora disponíveis.

Tabela 4. Teores biodisponíveis (solução do solo) e semitotais de Zn para os solos LVe e LVd, em função da carga acumulada de lodo de esgoto aplicado ao solo

Zn Solução do solo (mg L ⁻¹)				Zn Teor semitotal (mg kg ⁻¹)			
Solo LVe							
Doses de lodo de esgoto (t ha⁻¹)							
0	75	150	247,5	0	75	150	247,5
0-10 cm							
0,41 ±0,16	0,206 ±0,10	0,54 ±0,21	3,70 ±0,58	12,72 ±0,55	24,56 ±8,81	76,40 ±2,99	58,97 ±18,62
10-20 cm							
0,36 ±0,07	0,22 ±0,06	0,25 ±0,13	1,55 ±0,38	12,11 ±2,55	25,23 ±12,60	50,12 ±22,13	74,28 ±3,28
20-40 cm							
0,30 ±0,16	0,24 ±0,07	0,16 ±0,04	0,28 ±0,11	6,47 ±0,29	12,10 ±0,61	19,81 ±3,32	25,87 ±9,18
Solo LVd							
Doses de lodo de esgoto (t ha⁻¹)							
0	75	150	247,5	0	75	150	247,5
0-10 cm							
0,08 ±0,01	0,04 ±0,01	0,13 ±0,07	0,24 ±0,01	49,01 ±8,52	49,69 ±1,10	96,74 ±10,41	88,50 ±7,21
10-20 cm							
0,08 ±0,03	0,04 ±0,004	0,10 ±0,04	0,11 ±0,000	41,82 ±4,89	75,19 ±3,36	81,64 ±6,97	84,41 ±3,40
20-40 cm							
0,42 ±0,35	0,04 ±0,01	0,04 ±0,008	0,12 ±0,07	35,48 ±5,75	40,68 ±3,06	39,26 ±6,20	41,65 ±4,92

Dessa forma, ao se aumentar a dose de lodo aplicada, há um aumento na retenção de Zn no solo, com conseqüente saturação desses sítios de adsorção. Neste caso, o elemento vai sendo disponibilizado na solução do solo, o que possivelmente gerou a redução dos valores de Kd. O Zn possui baixa disponibilidade e mobilidade em solos que recebem lodo de esgoto, o que faz aumentar o Kd, no entanto essa situação muda quando há grandes quantidades

do elemento no solo (Ashworth e Alloway, 2004), fato também observado no presente estudo.

É interessante lembrar que há a presença de diferentes metais no sistema avaliado o que gera a adsorção competitiva. Isso também pode contribuir para o comportamento observado para o Zn, pois esse elemento tem sua adsorção reduzida em solos tropicais devido a competitividade com Cu e Pb (Fontes et al., 2000), o que explica também a redução do K_d desse elemento ao aumentar a dose de lodo, visto que aumenta o teor de Cu e Pb.

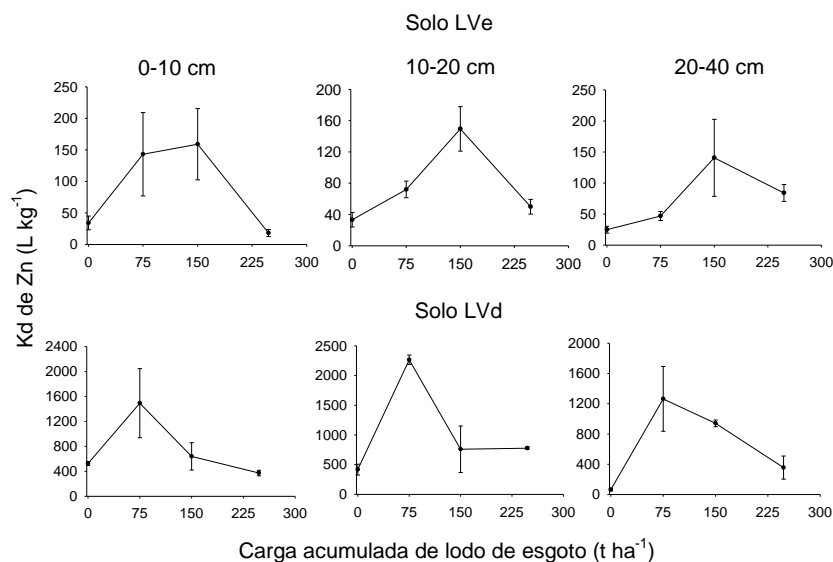


Figura 5. Coeficiente de distribuição (K_d) de Zn para os solos LVe e LVd em função da carga acumulada de lodo de esgoto aplicado ao solo.

O Zn foi extraído em maiores quantidades nas frações óxidos e residual, em todos os solos e profundidades avaliadas, porém no solo LVe notou-se maiores porcentagens na fração óxidos e menores na fração residual que no solo

LVD (Figura 6). Walter e Cuevas (1999) apresentaram dados demonstrando, assim como no presente estudo, que a aplicação de lodo de esgoto ao solo causa aumento no teor de Zn nas frações mais resistentes.

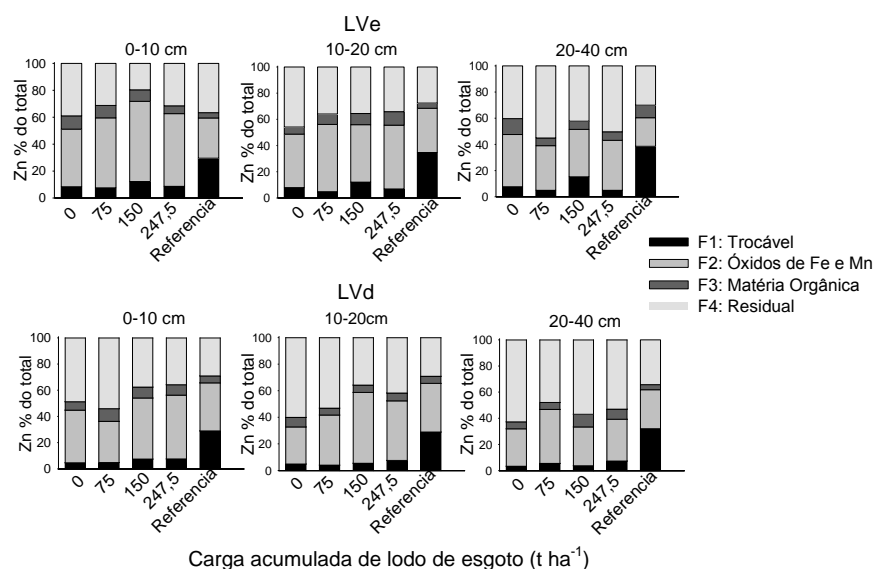


Figura 6. Extração sequencial para Zn em amostras dos solos LVe e LVd em função da carga acumulada de lodo de esgoto após 15 anos de aplicação.

Com aplicação das doses anuais de 10 t ha⁻¹ e 20 t ha⁻¹ de lodo, que resultaram em cargas acumuladas de 150 e 247,5 t ha⁻¹, houve, na camada superficial de ambos os solos, um ligeiro acréscimo do Zn na fração trocável e óxidos, em relação às demais doses (Figura 6). Outros estudos também revelaram aumentos nos teores de Zn nessas frações com o aumento das doses de biofertilizantes, provenientes de tratamento de esgoto, aplicados ao solo (Ahumada et al. 2014).

De maneira análoga ao Cu, na área de referência há maior porcentagem de Zn ligado à fração trocável que nos demais tratamentos, nos dois solos avaliados. Tal fato pode ter ocorrido pelos mesmos motivos antes comentados para o Cu, visto que são elementos catiônicos de mesma valência. Foram observados também maiores valores da soma das porcentagens obtidas nas primeiras fases de extração, nas amostras que receberam as maiores doses de lodo, ou seja, com a aplicação desse biofertilizante também aumenta a presença do Zn em frações mais lábeis, o que o torna mais móvel e biodisponível.

Arsênio (As)

Os teores semitotais e biodisponíveis de As foram pouco alterados em função das cargas de lodo aplicadas ao solo (Tabela 5). Uma observação consistente é que para as cargas acumuladas o teor semitotal foi maior que aqueles encontrados na parcela em que não se aplicou lodo (0 t ha^{-1}). Ressalta-se, porém, que os valores semitotais de As encontrados no presente estudo estão abaixo do limite permitido pela legislação brasileira, que é de 15 mg kg^{-1} e o teor na solução do solo é tão baixo a ponto de ser menor que o valor orientador para água subterrânea, que é de $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (CONAMA, 2009).

Tabela 5. Teores biodisponíveis (solução do solo) e semitotais de As para os solos LVe e LVd, em função da carga acumulada de lodo de esgoto aplicado ao solo

As Solução do solo ($\mu\text{g L}^{-1}$)				As Teor semitotal (mg kg^{-1})			
Solo LVe							
Doses de lodo de esgoto (t ha^{-1})							
0	75	150	247,5	0	75	150	247,5
0-10 cm							
0,95 $\pm 0,23$	0,78 $\pm 0,21$	0,79 $\pm 0,23$	0,62 $\pm 0,08$	3,09 $\pm 0,44$	3,36 $\pm 0,29$	3,80 $\pm 0,51$	3,17 $\pm 0,48$
10-20 cm							
0,87 $\pm 0,16$	0,95 $\pm 0,14$	0,76 $\pm 0,29$	0,83 $\pm 0,17$	2,81 $\pm 0,31$	3,29 $\pm 0,19$	3,65 $\pm 0,52$	3,11 $\pm 0,52$
20-40 cm							
0,97 $\pm 0,41$	1,29 $\pm 0,35$	0,76 $\pm 0,18$	0,86 $\pm 0,18$	2,61 $\pm 0,40$	2,91 $\pm 0,33$	3,03 $\pm 0,49$	2,75 $\pm 0,61$
Solo LVd							
Doses de lodo de esgoto (t ha^{-1})							
0	75	150	247,5	0	75	150	247,5
0-10 cm							
0,91 $\pm 0,34$	0,32 $\pm 0,17$	0,80 $\pm 0,15$	0,54 $\pm 0,03$	2,41 $\pm 0,31$	2,45 $\pm 0,08$	2,41 $\pm 0,06$	2,39 $\pm 0,31$
10-20 cm							
0,80 $\pm 0,000$	0,73 $\pm 0,17$	0,51 $\pm 0,000$	0,98 $\pm 0,000$	2,30 $\pm 0,20$	2,42 $\pm 0,31$	2,02 $\pm 0,51$	2,30 $\pm 0,166$
20-40 cm							
<LD	<LD	0,62 $\pm 0,06$	0,65 $\pm 0,09$	2,22 $\pm 0,30$	2,23 $\pm 0,14$	2,20 $\pm 0,15$	2,23 $\pm 0,21$

A sigla <LD indica que os teores do elemento na solução do solo estavam abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado para leituras.

O Kd de As aumentou, em relação a dose 0 t ha^{-1} , ao se aplicar as maiores doses de lodo de esgoto ao solo, fato observado apenas no solo “LVe” nas camadas de 0-10 cm e 10-20 cm (Figura 7). Tal fato surpreende, pois esse elemento tem caráter aniônico, e quando se adiciona o lodo ao solo espera-se que a densidade de cargas negativas aumente, devido à presença de radicais orgânicos, causando assim redução na adsorção do As e disponibilização do

mesmo na solução do solo. Entretanto, o que pode ter ocorrido é que o As ficou retido nas cargas positivas que se fazem presentes nesses solos. No solo LVd, como se observa na Figura 7, o elemento não apresentou um comportamento definido. Devido aos baixos teores do elemento na solução do solo, o que dificulta a repetitividade dos resultados, foi observado um alto valor de desvio padrão das médias.

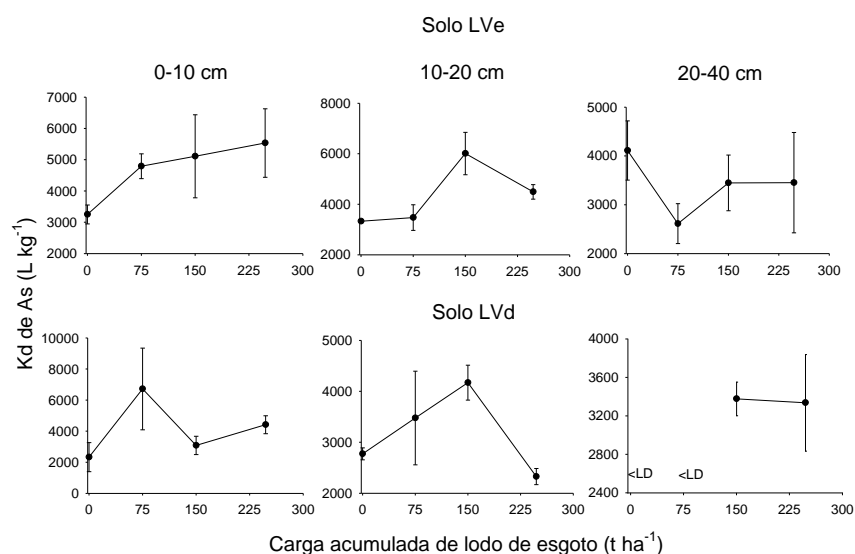


Figura 7. Coeficiente de distribuição (Kd) de As para os solos LVe e LVd em função da carga acumulada de lodo de esgoto aplicado ao solo.

A sigla <LD indica que os teores do elemento na solução do solo estavam abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado para leituras.

O elemento As apresentou fracionamento diferente dos demais, visto que foi extraído basicamente na fração residual (> 90%), em ambos os solos e em todas as profundidades avaliadas (Figura 8). De forma similar, outros autores encontraram maiores porcentagens do As na fração residual em amostras de

sedimentos (Basílio et al. 2005; Pereira et al. 2007) e em amostras de lodo (Zhua et al. 2014), o que também pode explicar a presença desse elemento em maiores quantidades nessa fração ao aplicar lodo ao solo.

A presença do As na fração menos lábil ocorre em função das formas de adsorção desse elemento, que pode ocorrer por meio da formação de complexos de esfera interna e externa, de modo que o As se liga preferencialmente a oxi-hidróxidos e filossilicatos ricos em Fe (Violante e Pigna, 2002), o que proporciona uma retenção mais forte e assim sua presença em maior quantidade na fração residual.

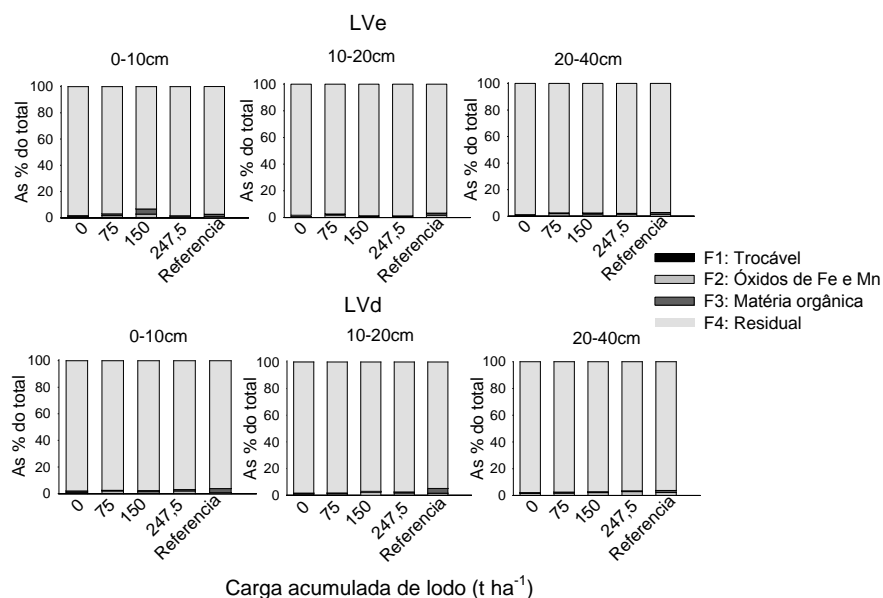


Figura 8. Extração sequencial para As em amostras dos solos LVe e LVd em função da carga acumulada de lodo de esgoto após 15 anos de aplicação.

Cadmio (Cd)

Os resultados encontrados para teor semitotal e biodisponível de Cd estão apresentados na Tabela 6. Observou-se que para ambos os solos, o incremento na dose de lodo causou aumento dos teores semitotais e disponíveis de Cd, haja vista que contém Cd no lodo que foi aplicado. Além disso, notou-se redução desses valores com o aumento da profundidade de amostragem (Tabela 6). Os valores determinados nos solos LVe e LVd estão de acordo com a legislação nacional, que estipula valores de $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e $5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ para teor semitotal e para água de subsolo, respectivamente.

Dentre os elementos avaliados o Cd foi o que apresentou menores valores de Kd, e esses valores tenderam a reduzir com a aplicação do lodo ao solo (Figura 9), ou seja, de maneira semelhante ao Cu, Zn e Pb o Cd se tornou mais móvel no solo quando se aplicaram as maiores doses de lodo como biofertilizante. Tal fato se dá pelos baixos teores semitotais do elemento, o que dificulta a adsorção do mesmo devido à competição com os demais elementos, que estão presentes simultaneamente e em maiores quantidades.

Devido aos baixos valores de Kd (Figura 9), nota-se que o Cd mesmo em menores quantidades que os demais elementos pode oferecer maiores riscos ao sistema solo-planta. Gao et al. (1997) também encontraram maior mobilidade do Cd em relação aos demais elementos, ao avaliar a afinidade de tais elementos simultaneamente presentes em nove solos utilizados como unidades de

eliminação de terra dedicada para tratamento e disposição do lodo de esgoto municipal, na Califórnia.

Tabela 6. Teores biodisponíveis (solução do solo) e semitotais de Cd para os solos LVe e LVd, em função da carga acumulada de lodo de esgoto aplicado ao solo

Cd Solução do solo ($\mu\text{g L}^{-1}$)				Cd Teor semitotal (mg kg^{-1})			
Solo LVe							
Doses de lodo de esgoto (t ha^{-1})							
0	75	150	247,5	0	75	150	247,5
0-10 cm							
< LD	0,17 $\pm 0,06$	0,31 $\pm 0,03$	0,44 $\pm 0,002$	0,03 $\pm 0,003$	0,08 $\pm 0,03$	0,18 $\pm 0,02$	0,18 $\pm 0,03$
10-20 cm							
< LD	< LD	0,22 $\pm 0,11$	0,53 $\pm 0,12$	0,037 $\pm 0,013$	0,07 $\pm 0,03$	0,151 $\pm 0,041$	0,166 $\pm 0,050$
20-40 cm							
< LD	< LD	< LD	< LD	0,015 $\pm 0,005$	0,023 $\pm 0,006$	0,06 $\pm 0,009$	0,06 $\pm 0,005$
Solo LVd							
Doses de lodo de esgoto (t ha^{-1})							
0	75	150	247,5	0	75	150	247,5
0-10 cm							
< LD	< LD	< LD	< LD	0,02 $\pm 0,002$	0,02 $\pm 0,001$	0,03 $\pm 0,008$	0,051 $\pm 0,02$
10-20 cm							
< LD	< LD	< LD	< LD	0,01 $\pm 0,002$	0,03 $\pm 0,009$	0,03 $\pm 0,004$	0,04 $\pm 0,01$
20-40 cm							
< LD	< LD	< LD	< LD	0,009 $\pm 0,002$	0,01 $\pm 0,002$	0,02 $\pm 0,006$	0,02 $\pm 0,01$

A sigla <LD indica que os teores do elemento na solução do solo estavam abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado para leituras.

Pierangeli et al. (2007), analisando a adsorção competitiva entre Cd, Cu e Pb, em dois Latossolos de mineralogia contrastante, verificaram redução na adsorção desses metais em sistemas multielementares, sendo mais acentuada

para o Cd, o que segundo os autores indica maior predisposição desse elemento à movimentação no perfil do solo.

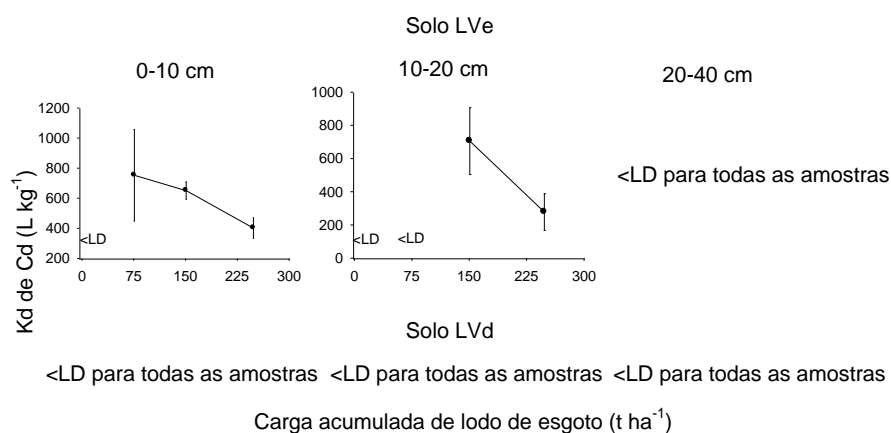


Figura 9. Coeficiente de distribuição (Kd) de Cd para os solos LVe e LVd em função da carga acumulada de lodo de esgoto aplicado ao solo.

A sigla <LD indica que os teores do elemento na solução do solo estavam abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado para leituras.

O Cd em sua maior parte foi encontrado ligado a óxidos, em todas as profundidades, até mesmo na área de referência (Figura 10). Destaca-se ainda a baixa porcentagem do metal extraído na fração residual, o que demonstra que a ligação com a fase sólida do solo é de natureza fraca (Ramos et al. 1994), ou seja, o elemento se move com maior facilidade no solo, tal como observado através dos valores de Kd. Entretanto, apesar de ser um elemento que tem certa mobilidade no solo, pouco se extraiu na fração trocável.

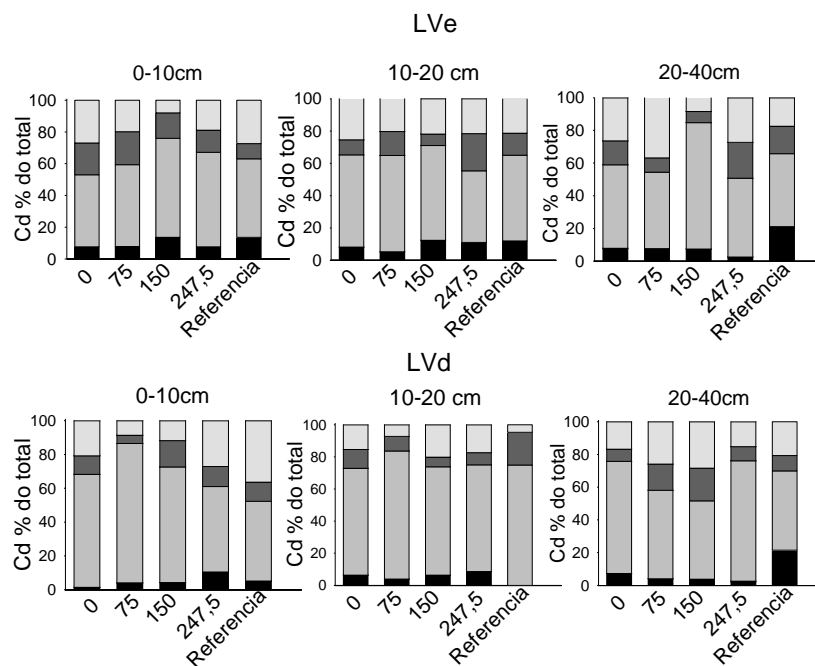


Figura 10. Extração sequencial para Cd em amostras dos solos LVe e LVd em função da carga acumulada de lodo de esgoto após 15 anos de aplicação.

Comparando-se os dois solos em estudo, percebe-se uma semelhança no fracionamento do Cd, porém com maior presença do elemento na fração trocável no solo LVe (Figura 10). Já em função das profundidades avaliadas, nota-se que houve redução do Cd residual nas camadas de 10-20 e 20-40 cm em relação à camada 0-10 cm. Isso ocorreu provavelmente pelo efeito do lodo ser mais intenso na camada superficial.

Índice de redução partição (I_R) e redistribuição fracional (U_{if} e U_{ts}) para os ETs avaliados

Inicialmente cabe ressaltar que os índices apresentados a seguir foram calculados apenas para a camada superficial do solo, pois se espera que esta seja a mais influenciada pela aplicação do lodo, visto que tem maior contato com o material aplicado. Os valores de I_R para os elementos avaliados no presente estudo estão apresentados na Tabela 7.

Comparando-se os elementos, nota-se que o I_R para Cd e Cu foram, de certa forma similar, e ambos menores que para os demais elementos no solo LVe. No entanto, para o solo LVd observou-se que apenas o Cd apresentou valores menores que os outros elementos avaliados, isso para todas as doses de lodo aplicadas. Sendo assim, caracteriza-se a maior mobilidade e biodisponibilidade de Cu e Cd no solo LVe e do Cd no solo LVd, quando comparado com os demais ETs avaliados (Tabela 7). Estudos avaliando a redistribuição de metais pesados no solo apontaram alta mobilidade de Cu e Cd, de modo que os autores relataram, por meio de valores de I_R , uma maior força de ligação do Pb com os componentes do solo e maior biodisponibilidade do Cu (Miretzky et al., 2011).

Em relação ao Zn, nota-se que este apresentou valores intermediários de I_R , não representando alto risco de contaminação por não se apresentar muito móvel no solo. Já os elementos As e Pb foram encontrados, quase que em

totalidade, ligados mais intensamente ao solo, como pode ser observado por meio dos valores de I_R na Tabela 7.

Os valores para As foram de quase 100%, ou seja, quase a totalidade se encontra na fração residual, enquanto no caso do Pb foram encontrados valores em torno de 80%. Peralta et al. (1996) encontraram o As ligado a óxidos de ferro e manganês hidratados e também associados com a fase de sulfeto, o que também permite inferir que o As possui baixa mobilidade no solo. No caso do Pb, Walter e Cuevas (1999) também encontraram, após aplicação de lodo de esgoto, maiores concentrações de Pb na fração residual.

Ainda observando a Tabela 7 e comparando-se as doses de lodo, verifica-se a sua influência na mobilidade e biodisponibilidade dos ETs em estudo. Constata-se que no solo LVe, por exemplo, ocorre redução, mesmo que pequena, nos valores de I_R com a aplicação das maiores doses de lodo de esgoto ao solo. No caso do solo LVd também ocorre o mesmo fato, exceto para o elemento Pb que tem seu valores aumentados.

Dessa forma, torna-se necessário um monitoramento das aplicações de lodo de esgoto ao solo, pois uma vez que os valores de I_R diminuem com a aplicação das maiores doses, fica claro que esses elementos se tornam mais móveis e biodisponíveis no sistema solo-planta, o que, por consequência, aumenta o potencial de contaminação ambiental por esses elementos.

Tabela 7. Índice de redução partição (I_R) para os elementos As, Cd, Cu, Pb e Zn em função da carga acumulada de lodo de esgoto no solo.

	Índice de redução partição (I_R)							
	Doses de Lodo de esgoto ($t\ ha^{-1}$)							
	0	75	150	247,5	0	75	150	247,5
	Solo LVe				Solo LVd			
As	0,99	0,98	0,96	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98
Cd	0,50	0,45	0,33	0,42	0,44	0,32	0,38	0,47
Cu	0,42	0,44	0,31	0,19	0,87	0,82	0,68	0,54
Pb	0,85	0,85	0,76	0,78	0,73	0,78	0,82	0,80
Zn	0,56	0,50	0,40	0,49	0,63	0,68	0,54	0,53

Os valores de U_{tf} e U_{ts} para o solo LVe estão apresentados na Tabela 8. Como pode ser observado, os valores de U_{ts} variaram de 1,09 a 1,22 para Cd, 1,00 a 1,07 para As, 1,0 a 1,06 para Pb, 1,28 a 2,27 para Cu e por fim 1,29 a 1,53 para Zn. Já no solo LVd variaram de 1,08 a 1,51 para Cd, 1,02 a 1,05 para As, 1,00 a 1,03 para Pb, 2,03 a 4,94 para Cu e 1,17 a 1,48 para Zn (Tabela 9). Foi observado que os elementos que apresentaram distribuições mais variadas no solo LVe e LVd em relação à área de referência (solo controle), foram Cu e Zn, ou seja, aqueles que se encontram em maiores concentrações no lodo de esgoto.

Não foi possível encontrar relação clara entre doses de lodo aplicadas e valores de U_{ts} , para nenhum dos elementos avaliados. Entretanto, surpreendentemente a dose que mais se assemelhou na distribuição dos elementos com a área de referencia foi a maior dose aplicada, $20\ t\ ha^{-1}$, que resultou em carga acumulada de $247,5\ t\ ha^{-1}$, tanto no solo LVe como no LVd.

Dessa forma, esses dados demonstram que o lodo de esgoto tem potencial de contaminação principalmente por Cu e Zn, elementos que estão em maior concentração no lodo e que apresentaram maiores discrepâncias em relação ao solo de área de referência, o qual foi usado como solo controle para os cálculos dos índices apresentados.

Tabela 8. Índice de redistribuição fracional para o solo LVe em função da carga acumulada de lodo de esgoto no solo.

Dose de lodo LVe	Índice de redistribuição fracional (U_{tf})				U_{ts}
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	
Cd					
0	0,56	0,92	2,11	0,98	1,15
75	0,58	1,04	2,18	0,73	1,18
150	0,99	1,26	1,69	0,29	1,22
247,5	0,56	1,20	1,46	0,69	1,09
As					
0	<LD	1,09	0,40	1,01	1,01
75	<LD	1,96	0,72	1,00	1,01
150	<LD	3,37	2,11	0,96	1,07
247,5	<LD	0,90	0,47	1,01	1,00
Pb					
0	<LD	0,70	0,89	1,13	1,04
75	0,11	0,63	1,38	1,14	1,06
150	0,26	1,14	0,84	0,96	1,01
247,5	0,23	1,00	0,96	1,01	1,00
Cu					
0	0,56	2,69	4,04	2,51	1,90
75	0,49	3,34	4,69	2,59	2,27
150	0,89	2,78	3,55	0,21	1,47
247,5	0,76	1,45	2,80	1,92	1,28
Zn					
0	0,28	1,43	2,46	1,07	1,29
75	0,25	1,74	2,31	0,85	1,40
150	0,41	1,99	2,14	0,54	1,53
247,5	0,29	1,81	1,45	0,86	1,36

A sigla <LD indica que o teor do elemento estava abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado para leituras, impossibilitando os cálculos de U_{tf} .

Tabela 9. Índice de redistribuição fracional para o solo LVd em função da carga acumulada de lodo de esgoto no solo.

Dose de lodo LVd	Índice de redistribuição fracional (U_{if})				U_{ts}
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	
	Cd				
0	0,28	1,42	0,97	0,57	1,18
75	0,79	1,75	0,43	0,23	1,51
150	0,83	1,45	1,38	0,32	1,28
247,5	2,02	1,07	1,05	0,74	1,08
	As				
0	<LD	1,69	0,27	1,02	1,02
75	<LD	3,01	0,17	1,01	1,05
150	<LD	2,22	0,261	1,02	1,03
247,5	<LD	3,11	0,33	1,01	1,04
	Pb				
0	0,04	1,24	1,09	0,91	1,03
75	0,31	1,00	1,04	1,00	1,00
150	0,37	0,83	0,58	1,09	1,02
247,5	0,51	0,90	0,61	1,06	1,01
	Cu				
0	0,08	2,11	2,79	5,71	4,94
75	0,16	1,84	2,35	5,44	4,44
150	0,32	2,39	2,93	4,32	3,08
247,5	0,52	1,96	2,12	3,36	2,03
	Zn				
0	0,22	0,89	2,07	1,58	1,27
75	0,23	0,70	3,18	1,75	1,48
150	0,36	1,03	2,67	1,22	1,19
247,5	0,36	1,08	2,54	1,16	1,17

A sigla <LD indica que o teor do elemento estava abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado para leituras, impossibilitando os cálculos de U_{if} .

Conclusão

As aplicações de lodo de esgoto, mesmo nas maiores doses, por 15 anos, não causaram incremento no teor semitotal dos ETs avaliados a ponto de atingir os valores estabelecidos pela legislação brasileira, exceto para o Cu no solo LVd (nesse caso foram encontrados altos teores de Cu até onde não se aplicou o lodo, dose 0 t ha⁻¹).

O uso do lodo de esgoto em longo prazo, tal como constatado por meio dos índices de risco, causou alterações em maior escala no potencial de risco de Cd e Cu. Esses elementos ficaram mais presentes em frações mais lábeis do solo, estando então mais predispostos à mobilidade e por consequência causarem danos ambientais.

Por fim, conclui-se que o uso do lodo de esgoto como biofertilizante necessita de monitoramento em relação aos ETs visto que alguns deles, especialmente o Cd e o Cu, têm sua mobilidade aumentada, o que pode ocasionar danos ambientais.

Referências

Ahumada I, Sepúlveda K, Fernández P, Ascar L, Pedraza C, Richter P, Brown S (2014) Effect of biosolid application to Mollisol Chilean soils on the bioavailability of heavy metals (Cu, Cr, Ni, and Zn) as assessed by bioassays with sunflower (*Helianthus annuus*) and DGT measurements. *J Soils Sediments* 14:886-896.

Alloway BJ. Heavy metals in soils. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364 p.

Alloway BJ, Ayers DC (1996) Chemical principles of environmental pollution. 2. ed. Boca Raton: CRC Press. 395 p.

Antoniadis V, Tsadilas CD, Ashworth DJ (2007) Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil. *Chemosphere* 68:489-494.

Ashworth DJ, Alloway BJ (2004) Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution*, 127:137-144.

Basílio MS, Friese K, Lena JC, Nalini Júnior HA, Roeser HMP (2005) Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. *Quim. Nova*, 28(5):822-828.

Camargo OA de; Alleoni LRF, Casagrande JC (2001) Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Eds. Ferreira ME, Cruz MCP, Raij B, Abreu CA. Jaboticabal, CNPQ/FAPESP/POTAFOS, 89-124.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

Demirel B, Göl NP, Onay TT (2013) Evaluation of heavy metal content in digestate from batch anaerobic co-digestion of sunflower hulls and poultry manure. *J. Mater. Cycles Waste Manage.*

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Manual de métodos e análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 221 p.

Filgueiras AV, Lavilla I, Bendicho C (2002) Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4:823–857.

Finster ME, Kimberly AG, Helen JB (2004) Lead levels of edibles grown in contaminated residential soils: a field survey. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, 320(2/3): 245-257.

Fontes MPF, Matos AT, Costa LM, Neves JCL (2000) Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper and lead in three highly-weathered Brazilian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis.* 31:2939-2958.

Gao Suduan, Walker WJ, Dahlgren RA, Bold J (1997) Simultaneous Sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on Soils Treated with Sewage Sludge Supernatant. *Water, Air, and Soil Pollution* 93:1-4, pp 331-345.

Gomes PC, Fontes MPF, Da Silva AG, Mendonça ES, Netto RA (2001) Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 1115–1121.

Han FX, Banin A (1997) Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils: I. Under saturated conditions. *Water Air Soil Pollut.* 95:399-423.

Hejabi AT, Basavarajappa HT (2013) Heavy metals partitioning in sediments of the Kabini River in South India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185:1273-1283.

Hsu JH, Lo SL (2001) Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine manure. *Environ. Pollut.* 114:119–127.

Kabala C, Singh BR (2001) Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, Madison, 30(2):485-492.

Lin C, Negev I, Eshel G, Banin A (2008) In Situ Accumulation of Copper, Chromium, Nickel, and Zinc in Soils Used for Long-term Waste Water Reclamation. *J. Environ. Qual.* 37(4):1477-1487.

Lobo TF, Grassi Filho H, Bull LT, MOREIRA LLQ, Martins RL (2013) Efeito do manejo e de níveis de lodo de esgoto na fertilidade do solo após três aplicações. *Biosci. Journal*, 29(2):288-296.

Lopes G (2013) Fitotecnologia, distribuição de elementos-traço e especiação de Zn usando EXAFS: estudos em áreas de mineração e metalurgia. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 108 p.

Lopes G, Costa ETS, Penido ES, Sparks DL, Guilherme LRG (2015) Binding intensity and metal partitioning in soils affected by mining and smelting activities in Minas Gerais, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, DOI: 10.1007/s11356-015-4613-5.

Maisonnave V, Montrejaud-Vignoles M, Bonnin C, Revel JC (2002) Impact on crops, plants and soils of metal trace elements transfer and flux, after spreading of fertilizers and biosolids. *Water Sci. Technol.* 46:217-224.

Markley CT, Herbert BE (2009) Arsenic risk assessment: the importance of speciation in different hydrologic systems. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, 204(1/4):385-398.

McBride MB (1994) *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 415 p.

McBride M, Richards BK, Steenhuis T, Russo JJ, Sauvé S (1997) Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*, Baltimore 162:487-500.

McLean JE, Bledsoe BE (1992) *Behavior of metals in soils*. Washington: USEPA, 1992. p.25. (Ground Water Issue, EPA/540/S-92/018).

Miretzky P, Avendaño MR, Muñoz C, Carrillo-Chavez A (2011) Use of partition and redistribution indexes for heavy metal soil distribution after contamination with a multi-element solution. *Journal of Soils and Sediments*, 11(4):619-627.

Peralta GL, Graydon JW, Kirk DW (1996) Physicochemical characteristics and leachability of scale and sludge from bulalo geothermal system, Philippines. *Geothermics*, 25(1):17-35.

Pereira JC, Guimarães-Silva AK, Nalini Júnior HA, Pacheco-Silva E, Lena JC de (2007) Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Quim. Nova*, 30(5):1249-1255.

Pierangeli MAP, Guilherme LRG, Curi N, Costa ETS, de Lima JM, Marques JJSMM, Figueiredo LFP (2007) Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31(4):819-826

Raij B. van, Cantarella H, Quaggio JA, Furlani AMC (1997) Recomendações de calagem e adubação para o estado de São Paulo. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 285p. (Boletim Técnico, 100).

Ramos L, Hernandez LM, Gonzalez MJ (1994) Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park. *Journal of Environmental Quality*, Madison, 23:50-57.

Reichardt, K. Capacidade de campo (1988) *R. Bras. Ci. Solo*. 12:211-216.

Roels HA, Hoet P, Linson D (1999) Usefulness of biomarkers of exposure to inorganic mercury, lead, or cadmium in controlling occupational and environmental risks of nephrotoxicity. *Renal Failure*, New York, 21:251-262.

Sanches Moneder MA, Mondini C, De Nobili M, Leita L, Roig A (2004) Land applications of biosolids. Soil response to different stabilization degree or treated organic matter. *Waste Manage.* 24:325-332.

Sastre J, Rauret G, Vedal M (2006) Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. *Environ. Pollut.* 140:322-339.

Sauvé S, Hendershot W, Allen HE (2000) Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH and total metal burden. *Environmental Science & Technology*, Easton, 34(7):1125-1131.

Shaheen SM e Tsadilas (2010) Influence of Fly Ash and Sewage Sludge Application on Cadmium and Lead Sorption by an Acidic Alfisol. *Pedosphere* 20(4): 436-445.

Shaheen, SM et al. (2009) Distribution Coefficient of Copper in Different Soils from Egypt and Greece. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, 40(1/6):214-226.

Sheppard S, Long J, Sanipelli B (2009) Solid/liquid partition coefficients (K_d) for selected soils and sediments at Forsmark and Laxemar-Simpevarp. ECOMatters Inc, Canada. Geological Survey of Sweden (SGU), ISSN 1402-3091 SKB Rapport R-09-27.

Singh RP, Agrawal M (2008) Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*, 28:(2)347-358.

Souza DMG, Lobato E. (2003) Adubação fosfatada em solos da região do cerrado. *Encarte técnico: Informações agronômicas nº 102 junho/2003*. Potafos.

Sposito G, Holtzclaw KM, Levesque CS, Johnston CT (1982) Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: II Comparative study of the fulvic acid fraction. *Soil Science Society American Journal*, Madison, 46:265-270.

Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical chemistry*, 51(7):844-851.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **SW-846**: test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. Washington, 1998. p. 1-20.

Violante A, Pigna M (2002) Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:1788-1796.

Veeresh H, Tripathy S, Chaudhuri D, Hart BR, Powell MA (2003) Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge. *Environmental Geology* 44(3):363-370.

Walter I, Cuevas UG (1999) Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. *The Science of the Total Environment* 226:113-119.

Wang X, Chen T, Ge Y, Jia Y (2008) Studies on land application of sewage sludge and its limiting factors. *Journal of Hazardous Materials*, 160:2-3, pp. 554-558.

Wei YJ, Liu YS (2005) Effects of sewage sludge compost application on crops and cropland in a 3-year field study. *Chemosphere* 59, 1257-1265.

Zhua Neng-min, Qiang-Lia, Guoa Xu-jing, Hui-Zhanga, Yu-Denga (2014) Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning of heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 102:18-24.