

APRESENTAÇÃO

A busca do homem pelo seu bem estar tem levado a um aumento crescente da produção de produtos industrializados que lhes causem conforto, mas que, em compensação, geram resíduos que colocam em risco o bem estar procurado.

Entre os resíduos gerados pela atividade humana está o lodo de esgoto ou biossólido, que tem se mostrado, através de inúmeras pesquisas, um material com elevado potencial para uso na agricultura, seja como condicionador das propriedades do solo, seja como fertilizante, tendo em vista seu conteúdo em matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e micronutrientes.

Contudo, a partir dos elementos favoráveis em termos de uso em área agrícola, o lodo de esgoto encerra em sua composição quantidades variáveis de metais pesados, que podem ser tóxicos para plantas, microrganismos, animais e o homem, se as quantidades absorvidas ou ingeridas estiverem acima de certos limites.

Em assim sendo, há que se regular a aplicação do lodo de esgoto em área agrícola de modo a se diminuir os riscos de danos ao ambiente e aos seres vivos, o que deve ser feito por meio de legislação específica, legislação esta que deve ser estabelecida sob o auspício dos resultados de pesquisa sobre os efeitos positivos e negativos do uso do resíduo em áreas produtivas.

Sob este aspecto, o presente trabalho, ainda inacabado, teve por objetivo levantar os resultados de pesquisa sobre a aplicação do lodo de esgoto gerado em diferentes ETEs brasileiras e aplicado em solos brasileiros sobre o comportamento dos metais pesados no solo e na planta, de modo a subsidiar os órgãos responsáveis por legislar sobre o assunto no sentido de se obter uma lei que venha a permitir o uso agrícola do lodo de esgoto sem causar riscos ao ambiente e ao homem.

os autores.

CONTEÚDO

1. Introdução	4
2. Metais pesados em alimentos	5
3. Metais pesados em sedimentos e águas superficiais.....	8
4. Metais pesados em solos brasileiros	11
4.1. Conteúdo e extratibilidade.....	11
4.2. Efeito sobre a composição e atividade dos organismos do solo.....	17
4.3. Solubilidade e mobilidade no perfil do solo.....	18
4.4. Metais pesados controlados pelos órgãos ambientais.....	20
4.4.1. Chumbo	20
4.4.2. Cádmio	23
4.4.3. Zinco	25
4.4.4. Arsênio	27
4.4.5. Níquel.....	27
4.4.6. Crômio.....	29
4.4.7. Cobre	30
4.4.8. Ferro.....	31
4.4.9. Manganês.....	32
4.4.10. Selênio.....	33
4.5. Fontes antropogênicas de metais pesados	33
4.5.1. Fertilizantes e corretivos.....	34
4.5.2. Água de irrigação	35
4.5.3. Deposição atmosférica.....	35
4.5.4. Agrotóxicos	36
4.5.5. Lodo de esgoto.....	36
5. Metais pesados em lodo de esgoto	36
6. Metais pesados e as plantas.....	38
6.1. Cádmio.....	41
6.2. Chumbo.....	43
6.3. Crômio.....	44
6.4. Cobre.....	45
6.5. Manganês.....	46
6.6. Níquel	47
6.7. Zinco.....	50
6.8. Arsênio e selênio	51
7. Uso agrícola do lodo de esgoto e metais pesados.....	52
7.1. Efeitos no solo	52
7.1.1. Formas.....	52
7.1.4. Mobilidade no perfil do solo.....	56
7.2. Efeitos nas plantas.....	65
7.2.1. Fitodisponibilidade.....	65
7.2.2. Distribuição dos metais pesados nas plantas	73

8. A legislação sobre o uso de lodo de esgoto na agricultura	75
8.1. Teorias sobre os efeitos do lodo de esgoto sobre os metais pesados	76
8.2. As legislações americana e europeia.....	77
8.3. A legislação brasileira.....	80
9. Considerações finais	83
10. Conclusão	87
11. Bibliografia.....	89

METAIS PESADOS NO AMBIENTE DECORRENTE DA APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO EM SOLO AGRÍCOLA

Gabriel Maurício Peruca de Melo¹

Valéria Peruca de Melo²

Wanderley José de Melo³

1. Introdução

A preocupação em dar à população condições adequadas de vida tem levado a um aumento constante no saneamento básico e na distribuição e qualidade da água, tendo como resultado um aumento expressivo nas redes de águas e esgotos.

Se no passado os esgotos eram retornados diretamente ao manancial hídrico de superfície, a preocupação com o bem estar do homem e a preservação e recuperação do ambiente tem conduzido a um incremento nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs), que geram como resíduo o chamado lodo de esgoto ou biossólido.

Dependendo da origem e das condições de operação da ETE, o lodo de esgoto pode ser um resíduo com potencial poluidor ao meio ambiente pelo conteúdo em metais pesados, em agentes patogênicos, pelo seu potencial em gerar nitratos, por ser um agente de atração para vetores de doenças, pela presença de substâncias tóxicas persistentes e, em última instância, pelo seu mau odor, se não for adequadamente tratado. Desta forma, o problema da disposição do lodo de esgoto engloba aspectos sociais, econômicos e ambientais, variáveis que devem ser muito bem ajustadas para uma disposição social, ambiental e economicamente correta.

A par de suas potencialidades negativas, o lodo de esgoto encerra em sua composição todos os nutrientes das plantas, principalmente o nitrogênio, o fósforo e os micronutrientes, assim como elevado teor de matéria orgânica, de fundamental importância para a fertilidade dos solos das regiões tropicais e subtropicais, o que torna atrativo seu uso como fertilizante ou como condicionador das propriedades do solo.

¹ Zootecnista, Doutor em Produção Animal. Departamento de Tecnologia da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista. CEP 148884-900. Jaboticabal, SP. E-mail: gmpmelo@terra.com.br.

² Engenheira-Agrônoma, Mestre em Produção Vegetal.

³ Professor Titular do Departamento de Tecnologia da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista. Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane, Km 5. CEP 14884-900. Jaboticabal, SP. E-mail: wjmelo@fcav.unesp.br. Home page: www.ambientenet.eng.br.

Para a aplicação do lodo de esgoto em área agrícola é preciso conhecer as doses adequadas para cada conjunto lodo-solo-clima-cultura, considerando aspectos econômicos sobre seu preparo e transporte, efeitos sobre o comportamento dos agentes patogênicos, sobre os metais pesados e o nitrogênio, quando o mesmo é colocado no solo. A resposta a estas questões tem que ser dada pela pesquisa, principalmente em condições reais de campo e com longa duração, de modo a se ter informações confiáveis sobre os possíveis impactos ambientais e sobre a saúde e o bem estar das populações.

O conhecimento gerado pela pesquisa dará suporte para que sejam definidas legislações que regulem a aplicação de forma correta sob os pontos de vista social, econômico e ambiental do lodo de esgoto em área agrícola.

Com o propósito de fornecer subsídios para o estabelecimento de uma legislação federal para o uso do lodo de esgoto em área agrícola, este trabalho é uma revisão dos projetos de pesquisa enfocando metais pesados levados a efeito por pesquisadores com solos brasileiros, seja utilizando sais puros de metais pesados, seja com a utilização de lodos de esgoto gerados em diferentes estados do país, na presença ou na ausência de diferentes culturas. Serão apreciadas, também, a guisa de orientação e suporte para discussão, legislações estabelecidas em outros países para lodos e condições edafoclimáticas às vezes totalmente diferentes das prevalentes em regiões tropicais e subtropicais.

2. Metais pesados em alimentos

O termo metal pesado tem sido usado para definir metais catiônicos e aniônicos que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente em concentrações menores que 1 mg kg^{-1} , não obstante o termo também seja aplicado para Fe, Al e Ti, que ocorrem em quantidades elevadas na litosfera, principalmente em regiões tropicais. Recentemente a expressão elemento traço vem sendo preferido em relação ao termo metal pesado, que nunca foi definido por um órgão oficial como a IUPAC.

Uma vez presente no solo, no ar ou na água, seja por ocorrência natural ou por ação antrópica, o metal pesado pode adentrar a cadeia alimentar e, ao atingir concentrações elevadas nas plantas, animais e homens, causar problemas de toxicidade, diminuindo a produtividade no caso de plantas e animais e vindo a causar doenças nos humanos, que podem culminar com a morte.

Desta forma, os países têm se preocupado em definir as concentrações de metais pesados que podem ocorrer em solos, água e alimentos diversos, diminuindo assim o risco de intoxicações pela ingestão dos mesmos.

Sabe-se, por exemplo, que as fontes naturais de Pb contribuem muito pouco para sua concentração no ar, alimento, água e poeira. Em adultos e crianças mais velhas a maior parte do Pb provém de alimentos e da água, enquanto para crianças mais jovens, a poeira, o solo e os alimentos contribuem de forma mais significativa. Para adultos, a maior fonte de exposição ao Pb são a ocupacional e a ingestão de alimentos e bebidas. Para crianças é recomendado o WPTI (Provisionally Tolerable Weekly Intake) para Pb de $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal por semana para crianças com 2 anos de idade e pesando 10 kg, o que equivale a uma ingestão diária de $36 \mu\text{g}$ do metal (JECFA, 1993).

Na Tabela 1 são apresentados os conteúdos médios de Cd, Pb e Zn em alimentos cultivados em solos não contaminados nos Estados Unidos.

Tabela 1. Conteúdos médios de Cd, Pb e Zn em alimentos cultivados em solos não contaminados nos Estados Unidos (Dudka & Miller, 1995).

Alimento	Cd	Pb	Zn
	----- mg kg ⁻¹ -----		
Alface	0,44	0,19	46
Espinafre	0,8	0,53	43
Batata	0,14	0,03	15
Trigo	0,04	0,02	29
Arroz	0,01	0,01	15
Milho	0,01	0,01	22
Cenoura	0,16	0,05	20
Cebola	0,09	0,04	16
Tomate	0,22	0,03	22
Amendoim	0,07	0,01	31
Soja	0,04	0,04	45

Em animais, há correlação entre a concentração do Pb no tecido e sua concentração no alimento e a distribuição do metal no organismo está intimamente associada ao metabolismo do Ca, exceto para a forma tetravalente orgânica (a mais tóxica) e para a forma inorgânica (WHO, 1995).

Nos Estados Unidos, foi estabelecido como padrão primário e secundário para concentração de Pb no ar $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$, média trimestral, enquanto para a CE (Comunidade Européia) tal limite foi de $2 \mu\text{g m}^{-3}$ como média anual (Leroyer et al., 2000). No México foi estabelecido como limite $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (Duarte & Corona, 1995).

A Tabela 2 mostra os níveis de metais pesados considerados tóxicos para as plantas, enquanto a Tabela 3 mostra os níveis de metais pesados em alimentos para consumo humano.

Tabela 2. Concentrações normais e críticas para alguns metais pesados em plantas.

Elemento	Faixa Normal	Faixa Crítica	
		1	2
----- mg kg ⁻¹ -----			
Chumbo	0,2-20	30-300	-
Cádmio	0,1-2,4	5-30	4-200
Níquel	0,02-5	10-100	8-220
Crômio	0,03-14	5-30	2-18
Cobre	5-20	20-100	5-64

1. Kabata-Pendias & Pendias (1992). 2. Alloway (1995).

Tabela 3. Conteúdo de metais permitido em alimentos para consumo humano.

Alimento	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu
	----- mg kg ⁻¹ -----				
Sucos Naturais	-	0,50	3,00	-	30,00
Outros Alimentos	0,80	1,00	5,00	0,10	30,00

Compêndio (1995).

Alimentos de origem animal e vegetal possuem geralmente teores de As menores que 1,0 mg kg⁻¹, exceto produtos de origem marinha que podem possuir teores mais elevados. A concentração em organismos marinhos varia de 1 µg g⁻¹ a mais de 30 µg g⁻¹ de arsênio, os quais são caracterizados pela quantidade relativamente alta deste elemento, sendo que no exame de alimentos de origem marinha, geralmente se determina a concentração total de arsênio e, raramente, As(III) e As(V) separados da forma orgânica.

A Organização da Agricultura e Alimento e a Organização Mundial de Saúde (FAO/WHO) estabeleceram As como um elemento cuja presença não controlada em alimentos poderia ser potencialmente tóxica e fixaram o limite máximo de ingestão aceitável em 2,1 µg As kg⁻¹, base seca (Dakuzaku et al., 2001). O nível máximo permissível de As em açúcar refinado estabelecido pela Legislação Brasileira é de 1 mg kg⁻¹ (Brasil, 1998).

O selênio é um micronutriente essencial presente nos tecidos de todo o corpo, em seres humanos e animais. É parte integrante da enzima glutatona peroxidase que atua no citosol celular. A ação específica da glutatona peroxidase é a conversão de peróxido de hidrogênio (tóxico) em H₂O e O₂. Se os peróxidos de hidrogênio não forem removidos, serão capazes de reagir com outros componentes celulares para formação de radicais livres (OH[•]), com maior

toxidez, podendo causar mudanças estruturais nas membranas, danificando-as (Paschoal, 2001).

Frutos e vegetais são fontes pobres em selênio e, além disso, uma fração significativa do elemento é perdida durante o cozimento com água.

Conhecendo o conteúdo em metais pesados de um alimento e a quantidade do mesmo ingerida pelo animal e pelo homem é possível estimar a quantidade de metal que se ingere diariamente. A partir destes dados e conhecendo-se a composição do lodo de esgoto em metais pesados, as formas com que os metais se distribuem no solo e sua disponibilidade para as plantas, é possível começar a pensar em cálculos para se definir quanto de lodo de esgoto se pode adicionar a um solo agrícola sem que seu conteúdo em metais pesados venha a causar riscos para a saúde humana.

A Tabela 3a apresenta a quantidade de diferentes alimentos ingeridos diariamente por um homem adulto.

Tabela 3a. Ingestão diária de alimentos por adultos.

Alimento	Dieta Normal USA	Dieta Vegetariana	Dieta Global
	----- g pessoa ⁻¹ dia ⁻¹ -----		
Lácteos	549	584	55
Produto Animal			
Carne	nd	nd	111
Peixe	nd	nd	39
Grãos/Cereais	441	203	405
Vegetais			
Folhas	42	252	nd
Legumes	51	166	nd
Óleo	nd	nd	18
Raiz/Tubérculo	163	43	288
Fruta	242	284	235
Gordura	56	107	43
Açúcar/Mel	65	110	59
Outros	nd	nd	53
Total	1703	1749	1500

Fonte: Chang et al. (1995). nd= não determinado.

3. Metais pesados em sedimentos e águas superficiais

A concentração de metais pesados em águas superficiais depende de uma série de fatores, quais sejam:

a. composição química das rochas e dos solos onde se encontra a bacia (metais liberados através do intemperismo);

- b. poluição antrópica (uso de agroquímicos e deposição atmosférica);
- c. reações químicas (adsorção em partículas e outras superfícies e deposição).

Os processos naturais que contribuem para o aparecimento de metais pesados em águas superficiais e subterrâneas são o intemperismo das rochas e a lixiviação no perfil do solo, enquanto que a contribuição antropogênica está relacionada principalmente com as atividades de mineração (carvão e jazidas minerais), indústrias e geração de efluentes municipais. As fontes antropogênicas contribuem com 11 (caso do Mn) a 96% (caso do Pb) das emissões, sendo responsáveis pela adição de 1,16 milhões de toneladas de Pb por ano nos ecossistemas terrestres e aquáticos.

As cinzas da queima de carvão e o descarte de produtos industriais são as principais fontes de metais pesados para os solos, enquanto que os efluentes domésticos (especialmente para As, Cr, Cu, Mn e Ni), a queima de carvão para geração de energia (principalmente para As, Hg e Se), a fundição de metais não ferrosos (Cd, Ni, Pb e Se), a fabricação de ferro e aço (Cr, Mo, Sb e Zn), o descarte do lodo de esgoto (As, Mn e Pb) e a deposição atmosférica (Pb e V) são as principais fontes para os sistemas aquáticos.

Alguns insumos agrícolas e subprodutos usados como fertilizantes e corretivos (fertilizantes, calcários, escórias, esterco, lodo de esgoto) podem contribuir para o aumento da concentração de metais pesados no solo e na água, mas sua participação é bem menor e o efeito poderá demorar décadas para se manifestar.

A Tabela 4 mostra o conteúdo de metais pesados em alguns insumos e subprodutos utilizados na agricultura. Como se pode observar, os fertilizantes nitrogenados podem conter quantidades elevadas de alguns metais pesados como arsênio e chumbo, dentre aqueles que são considerados nas legislações que regulamentam o uso de lodo de esgoto na agricultura.

Dependendo da fonte de captação, do processo de tratamento, do uso de água de poços artesianos, do sistema de encanamento e armazenamento da água, esta pode conter quantidades variáveis de metais pesados, de tal modo que os diferentes países se preocuparam em definir as quantidades máximas permitidas do metal na água para fins de consumo. A Tabela 5 mostra os limites adotados para chumbo em alguns países e estados norte americanos. É importante observar que há correlação entre a concentração de Pb na água e sua concentração no sangue de crianças de várias faixas etárias.

Tabela 4. Concentração de metais pesados em alguns insumos e subprodutos utilizados na agricultura (Kabata-Pendias e Pendias, 2000).

Elemento	LE	FF	Calcário	FN	Estercos	Pesticidas
	mg kg ⁻¹					%
As	2-26	2-1200	0,1-24,0	2-120	3-150	22-60
B	15-1000	5-115	10	6	0,3-0,6	-
Ba	150-4000	200	120-250	-	270	-
Be	4-11	-	1	-	-	-
Br	20-165	3-5	-	8-716	16-41	20-85
Cd	2-1500	0,1-170	0,04-0,1	0,05-8,5	0,3-0,8	-
Ce	20	20	12	-	-	-
Co	2-260	1-12	0,4-3,0	5-12	0,3-24	-
Cr	20-40600	66-245	10-15	3-19	5,2-55	-
Cu	50-3300	1-300	2-125	1-15	2-60	4-50
F	2-740	8500-38000	300	82-212	7	18-45
Ge	1-10	-	0,2	-	19	-
Hg	0,1-55	0,01-1,2	0,05	0,3-3,0	0,09-26	0,8-42
Mn	60-3900	40-2000	40-1200	-	30-550	-
Mo	1-40	0,1-60	0,1-15	1-7	0,05-3,0	-
Ni	16-5300	7-38	10-20	7-38	7,8-30	-
Pb	50-3000	7-225	20-1250	2-1450	6,6-3500	60
Rb	4-95	5	3	2	0,06	-
Sb	-	-	-	2-600	-	-
Sc	0,5-7,0	7-36	1	-	5	-
Se	2-10	0,5-25	0,08-0,1	-	2,4	-
Sn	40-700	3-10	0,5-4,0	1,4-16	3,8	-
Sr	40-360	25-500	610	100-5420	80	-
Te	-	20-23	-	-	0,2	-
U	-	30-300	-	-	-	-
V	20-400	2-1600	20	-	-	45
Zn	700-49000	50-1450	10-450	1-42	15-250	1,3-25
Zr	5-90	50	20	6-61	5,5	-

LE= lodo de esgoto. FF= fertilizante fosfatado. FN= fertilizante nitrogenado.

Tabela 5. Concentrações máximas de Pb permitidas na água para consumo em alguns países e estados.

Localidade	Máximo Permitido (mg L ⁻¹)
Alemanha	0,04
USEPA	0,015
WHO	0,01
Arizona (USA)	0,02
Maine (USA)	0,02
CONAMA (BR)	
água doce	0,03
água salobra	0,01

No Brasil, o Fundo Nacional de Saúde, através da Portaria FUNASA 1499/01, estabeleceu o máximo permitido de metais pesados em águas potáveis, como se pode observar pela análise da Tabela 6.

Tabela 6. Níveis máximos de metais pesados permitidos em água potável (Portaria FUNASA 1499/01).

Elemento	Teor Máximo ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Al	200
Fe	300
Mn	100
Pb	10
Zn	5000
Cu	2000
Cd	5
Cr	50
As	10
Sb	5
Ba	700
F	1500
Hg	1
Se	10

Uma quantidade significativa dos metais pesados presentes em águas superficiais dos grandes rios não poluídos encontra-se adsorvida à superfície de partículas sólidas que se mantém em suspensão. Por outro lado, em pequenos rios submetidos à poluição, a fração solúvel pode ser bem maior.

Em rios não poluídos a concentração de metais pesados é muito baixa, da ordem de 10^{-9} mol L⁻¹ (nM) ou 10^{-12} mol L⁻¹ (pM).

4. Metais pesados em solos brasileiros

4.1. Conteúdo e extração

O solo é um componente muito específico da biosfera, agindo não apenas como um depósito de contaminantes, mas também como um tampão natural, controlando o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota. O papel mais importante do solo está na sua produtividade, que é essencial para a sobrevivência dos seres

humanos. Portanto, a manutenção das funções ecológica e agrícola do solo é responsabilidade da humanidade (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Um dos fatores que podem limitar o uso do solo para fins produtivos é a presença de metais pesados, que podem ser fitotóxicos para as culturas e, através delas e ou da ingestão direta de solo (principalmente em crianças), entrar na cadeia trófica, podendo vir a ser tóxicos para animais e o homem. E a vida útil dos metais pesados no solo varia muito, sendo de 70-510 anos para o Zn, 13-1100 anos para o Cd, 300-1500 anos para o Cu e 740-5900 anos para o Pb. A completa remoção dos contaminantes metálicos dos solos é quase impossível.

Os metais pesados ocorrem naturalmente no solo por um único e exclusivo motivo: os mesmos encontram-se presentes na rocha de origem. Na Tabela 7 encontram-se apresentadas as concentrações de alguns metais pesados em alguns tipos de rochas.

A maioria dos metais pesados ocorre naturalmente nos solos em baixas concentrações e em formas não prontamente disponíveis para as plantas e os organismos vivos (Resende et al., 1997). A concentração de metais pesados na solução da maioria dos solos é muito baixa, da ordem de 1 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ e, em alguns casos, abaixo de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Nestas condições, o elemento tende a ser retido no solo por adsorção, principalmente na forma não trocável (McBride, 1989).

Tabela 7. Metais pesados em alguns tipos de rochas.

Elemento	Rochas Ígneas			Rochas Sedimentares	
	Ultrabásica	Básica	Granito	Arenito	Calcário
	----- mg kg ⁻¹ -----				
Cu	10-40	90-100	10-13	35	5,5-15
Mn	1150	1850	450	4-60	850
Zn	50-60	100	40-52	23	20-25
Cd	0,12	0,1-0,2	0,09-0,2	0,05	0,03-0,1
Cr	2500	200	4	35	10-11
Ni	2000	150	0,5	2-9	7-12
Pb	0,1-15	3-5	20-24	9	5-7
Hg	0,004	0,01-0,08	0,08	0,15	0,05-0,1
Co	100-150	35-50	1	0,3	0,1-4
Sn	0,59	1-1,5	3-3,5	0,5	0,5-4

Fonte: Malavolta, 1994.

A concentração de metais pesados no solo pode ser afetada por fenômenos naturais como erupções vulcânicas, redistribuição por ação eólica ou hídrica, e por ações antrópicas, como mineração, metalurgia, disposição de resíduos no solo, queima de resíduos, uso de fertilizantes, corretivos e outros insumos agrícolas.

Marchiori Júnior (2002) avaliou o conteúdo de metais pesados em 28 solos localizados no Estado de São Paulo, cujos resultados encontram-se apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Metais pesados totais (USEPA, 1986) em solos do Estado de São Paulo sob vegetação nativa ou pastagens que nunca receberam agroquímicos na profundidade 0,10 cm (Marchiori Júnior, 2002).

Local	Solo	Cu	Cd	Cr	Pb	Ni
Jaboticabal	LVd	23,8	1,6	117,4	7,8	29,1
Taiacu	AVAd	11,1	nd	98,8	6,2	15,7
Engenheiro Coelho	LVd	68,9	1,7	57,6	8,6	33,9
Conchal	LVd	13,5	1,0	57,9	8,4	15,4
Limeira	AAd	4,2	nd	8,1	6,2	2,1
Riolândia	LVd	nd	nd	118,2	nd	14,4
Paulo de Faria	LVd	9,7	1,3	229,0	nd	19,9
Riolândia	LVd	5,6	0,6	75,0	3,9	8,3
Artur Nogueira	LVd	2,5	nd	11,6	4,3	nd
Mogi-Guaçu	LVAAd	3,5	nd	13,6	nd	2,0
Aguai	LVd	2,6	0,5	13,2	3,3	3,0
Artur Nogueira	AAd	3,8	nd	10,5	5,8	2,2
Itápolis	LVAAd	2,9	nd	36,6	3,0	3,3
Itápolis	LVd	2,4	0,5	47,6	5,4	3,8
Tapinas	AVAE	3,6	0,5	36,5	3,3	5,3
Tapinas	AVAE	3,6	0,4	36,5	3,4	5,4
Avaí	LVE	1,7	nd	23,7	nd	nd
Cafelândia	LVE	5,3	nd	16,7	3,1	3,1
Cafelândia	LVE	5,4	nd	16,7	3,1	3,0
Bebedouro	AAE	10,0	nd	32,3	nd	3,1
Bebedouro	LVd	3,4	nd	49,8	3,9	4,8
Ibitinga	AAd	1,7	nd	20,8	nd	1,7
Ibitinga	LVE	2,4	md	29,1	nd	2,9
Vista Alegre do Alto	AVAE	4,1	nd	47,8	3,4	4,3
Brotas	NQo	1,8	nd	8,6	nd	1,2
Brotas	NQo	1,8	nd	8,6	nd	1,2
Getulina	LVd	2,0	nd	7,4	3,3	2,9
Getulina	LVd	2,2	nd	7,2	3,7	2,7

LVd= Latossolo Vermelho distrófico. LVE= Latossolo Vermelho eutrófico. AAd= Argissolo Amarelo distrófico. AVAE= Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico. NQo= Neossolo Quartzarênico óxico. nd= abaixo do limite de detecção do método.

Pela análise dos dados contidos na Tabela 8 pode-se verificar a grande variação no conteúdo de metais pesados em solos sob vegetação nativa ou sob pastagem que nunca receberam fertilização mineral. Os teores de Cu variaram de 1,7 (Latossolo Vermelho eutrófico e Argissolo Amarelo distrófico) a 68,9 mg kg⁻¹ (Latossolo Vermelho distrófico). O teor de Cr variou de 7,2 (Latossolo Vermelho distrófico) a 229,0 mg kg⁻¹ (Latossolo

Vermelho distrófico). A concentração de Ni variou de 1,2 (Neossolo Quartzarênico óxico) a 33,9 mg kg⁻¹ (Latosolo Vermelho distrófico). A variabilidade nos conteúdos em Cd e Pb foi bem menor.

Além da concentração do metal pesado no solo propriamente dita, é muito importante o conhecimento de seu comportamento naquele ambiente, do que resultará a fitodisponibilidade e a possibilidade de sua percolação pelo perfil do solo, atingindo o lençol freático. E este comportamento depende do metal e de um conjunto de propriedades do solo como conteúdo em matéria orgânica, teor dos óxidos de ferro, alumínio e manganês, tipos e concentração dos minerais de argila, da CTC, da relação macro/microporos e do teor de umidade (definindo o potencial eletronegativo).

Os metais pesados tendem a se complexar com a matéria orgânica, o que pode diminuir ou aumentar a mobilidade no perfil do solo, dependendo do tipo de complexo ou quelado formado, de tal modo que a distribuição de alguns dos metais pesados no perfil do solo tende a seguir o modelo de distribuição da matéria orgânica, como ocorre com o cobre e o cobalto. A formação de complexos de baixo peso molecular com a fração solúvel da matéria orgânica pode ser uma forma de movimentação em profundidade, que é o que ocorre com os complexos do cobre com a fração ácidos fúlvicos.

Outro fator que afeta a solubilidade, a disponibilidade e a toxicidade de alguns dos metais pesados é o estado de oxidação, determinado pela relação água/ar e também pela presença de oxidantes e redutores. É o que ocorre com os metais pesados Fe e Mn. Assim, enquanto o Fe³⁺ é insolúvel, o Fe²⁺ é solúvel, o que aumenta sua mobilidade no perfil do solo e sua disponibilidade para os vegetais. A matéria orgânica pode reduzir o Cr⁶⁺, de potencial carcinogênico, a Cr³⁺, menos tóxico, enquanto os óxidos de Mn podem oxidar o Cr³⁺ a Cr⁶⁺. Felizmente, a ação da matéria orgânica parece predominar, de tal modo que os resultados de pesquisa têm mostrado que o Cr⁶⁺ adicionado ao solo rapidamente se transforma em Cr³⁺.

Em solos com elevada CTC há diminuição na mobilidade dos metais pesados no perfil do solo, uma vez que os mesmos são adsorvidos nos pontos de troca catiônica. Os sesquióxidos de Fe, Al e Mn também têm a capacidade de adsorver metais pesados, diminuindo sua mobilidade no perfil do solo.

Para se avaliar a disponibilidade dos metais pesados para as plantas têm sido testados uma série de extratores, embora nenhum deles tenha sido eficiente para todos os metais. Às vezes um determinado extrator se correlaciona muito bem com a quantidade extraída por um determinado metal e uma determinada planta, mas não apresenta a mesma correlação para com outros metais (Mattiazzo et al., 2001). A Tabela 9 mostra os teores de metais pesados

extraídos pelo extrator Mehlich 3 em solos do Estado de São Paulo sob vegetação nativa ou sob pastagem que nunca receberam fertilização mineral. Na Tabela 10, por outro lado, encontram-se apresentados os teores totais de Cu, Cd, Cr, Pb e Ni nos mesmos solos, porém cultivados com citros.

Tabela 9. Metais pesados extraíveis pelo extrator Mehlich 3 em solos do Estado de São Paulo sob vegetação nativa ou pastagens que nunca receberam agroquímicos na profundidade 0-10 cm (Marchiori Júnior, 2002).

Local	Solo	Cu	Cd	Cr	Pb	Ni
Jaboticabal	LVd	2,27	0,10	nd	0,81	nd
Taiapu	AVAd	1,41	0,46	0,14	0,09	nd
Engenheiro Coelho	LVd	4,06	nd	nd	0,99	nd
Conchal	LVd	0,79	nd	nd	1,10	nd
Limeira	AAd	1,66	nd	nd	0,39	nd
Riolândia	LVd	nd	nd	nd	nd	nd
Paulo de Faria	LVd	0,52	nd	nd	nd	nd
Riolândia	LVd	0,51	nd	nd	nd	nd
Artur Nogueira	LVd	0,92	0,06	nd	1,70	nd
Mogi-Guaçu	LVAd	0,38	nd	nd	0,28	nd
Aguai	LVd	0,53	nd	0,37	0,66	nd
Artur Nogueira	AAd	0,99	nd	0,35	nd	0,36
Itápolis	LVAd	0,63	nd	0,87	0,58	nd
Itápolis	LVd	0,55	nd	0,61	0,94	nd
Tapinas	AVAe	0,69	nd	nd	0,22	0,84
Tapinas	AVAe	0,69	nd	nd	0,22	0,84
Avaí	LVd	0,64	nd	nd	0,69	nd
Cafelândia	LVd	2,66	nd	0,82	1,06	nd
Cafelândia	LVd	2,49	nd	0,82	1,16	nd
Bebedouro	AAe	4,08	0,17	nd	1,47	nd
Bebedouro	LVd	0,81	0,07	nd	1,49	nd
Ibitinga	AAd	0,48	0,07	nd	1,43	nd
Ibitinga	LVe	0,53	nd	nd	1,37	nd
Vista Alegre do Alto	AVAe	0,92	nd	nd	1,26	nd
Brotas	NQo	0,26	nd	nd	0,73	nd
Brotas	NQo	0,26	nd	nd	0,73	nd
Getulina	LVd	0,39	nd	nd	0,52	nd
Getulina	LVd	0,39	nd	nd	0,55	nd

LVd= Latossolo Vermelho distrófico. LVe= Latossolo Vermelho eutrófico. AAd= Argissolo Amarelo distrófico. AVAe= Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico. NQo= Neossolo Quartzarênico óxico. nd= abaixo do limite de detecção do método. nd= não detectado (limite de detecção= 0,20; 0,05; 0,30; 0,10 e 0,01 mg kg⁻¹ para Pb, Cd, Ni, Cr e Cu, respectivamente).

Tabela 10. Metais pesados totais (USEPA, 1986) em solos do Estado de São Paulo cultivados com citros na projeção da copa e na profundidade 0-10 cm (Marchiori Júnior, 2002).

Local	Solo	Cu	Cd	Cr	Pb	Ni
Jaboticabal	LVd	52,6	1,7	153,0	24,2	29,6
Taiacu	AVAd	17,0	0,7	79,9	6,1	12,7
Engenheiro Coelho	LVd	93,7	1,9	61,0	7,9	36,6
Conchal	LVd	22,2	1,1	59,7	6,2	15,5
Limeira	AAd	4,1	nd	8,7	8,9	2,2
Riolândia	LVd	7,3	nd	126,5	10,1	13,4
Paulo de Faria	LVd	2,0	1,1	113,9	nd	12,2
Riolândia	LVd	2,0	0,7	75,3	nd	8,8
Artur Nogueira	LVd	6,0	0,6	18,2	3,6	6,9
Mogi-Guaçu	LVAAd	7,9	0,5	17,9	nd	nd
Aguai	LVd	12,1	nd	13,3	nd	2,0
Artur Nogueira	AAd	11,8	0,5	11,7	6,3	2,8
Itápolis	LVAAd	6,0	nd	44,3	5,9	3,4
Itápolis	LVd	5,1	0,5	45,1	4,8	4,1
Tapinas	AVAe	4,8	0,5	38,0	3,8	2,8
Tapinas	AVAe	11,5	nd	42,1	3,5	2,4
Avaí	LVd	6,7	nd	22,0	3,8	1,1
Cafelândia	LVd	14,6	nd	25,9	3,3	1,3
Cafelândia	LVd	17,2	nd	19,3	nd	2,9
Bebedouro	AAe	18,7	nd	23,2	nd	2,6
Bebedouro	LVd	20,3	nd	43,1	3,3	4,5
Ibitinga	AAd	5,5	nd	41,6	nd	3,5
Ibitinga	LVe	5,1	nd	52,8	2,7	2,5
Vista Alegre do Alto	AVAe	16,1	nd	35,3	nd	4,4
Brotas	NQo	5,3	nd	6,8	nd	nd
Brotas	NQo	3,0	nd	5,8	nd	nd
Getulina	LVd	5,3	nd	6,4	3,4	2,3
Getulina	LVd	3,7	nd	7,2	3,9	2,1

LVd= Latossolo Vermelho distrófico. LVe= Latossolo Vermelho eutrófico. AAd= Argissolo Amarelo distrófico. AVAe= Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico. NQo= Neossolo Quartzarênico óxico. nd= abaixo do limite de detecção do método. nd= não detectado (limite de detecção= 2,5; 0,5; 1,0; mg kg⁻¹ para Pb, Cd, Ni, respectivamente).

Campos et al. (2003), estudando 19 latossolos brasileiros, encontraram os teores de metais pesados apresentados na Tabela 11. É importante observar que os resultados obtidos pelos autores se referem a teores "totais" obtidos pela metodologia USEPA 3051A.

Tabela 11. Teores de metais pesados em solos brasileiros (Campos et al., 2003).

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)
Cd	0,66±0,19
Cu	65±7,4
Ni	18±12
Pb	22±9
Zn	39±24

*Método USEPA 3051A.

4.2. Efeito sobre a composição e atividade dos organismos do solo

Os metais pesados presente no solo podem causar alterações em sua propriedades bioquímicas e biológicas, uma vez que, ao serem absorvidos pelos organismos que habitam o solo podem causar fitotoxicidade e morte dos mesmos, alterando o efeito de sua participação nas propriedades do solo.

Ao alterarem a atividade biológica do solo, modificam a disponibilidade dos metais pesados para as plantas, assim como a solubilidade dos mesmos e sua movimentação no perfil do solo.

O solo é, talvez, um dos ambientes mais complexos do planeta, onde macro, meso e microrganismos competem entre si e com as plantas pelos nutrientes e pela água.

Para aproveitar biomoléculas de elevado peso molecular, como alguns carboidratos (amido, celulose), proteínas, lipídeos, que não podem ser absorvidos diretamente, os microrganismos do solo sintetizam enzimas hidrolíticas (amilases, proteases, lípases), que são excretadas para o ambiente do solo ou permanecem retidas na membrana celular, externamente. Os produtos da hidrólise são absorvidos e, no interior das células, vão determinar a síntese de enzimas internas para o metabolismo das fontes de energia e de carbono absorvidos. Este pool de enzimas com a morte dos microrganismos é liberado para o solo, onde as mesmas se complexam com a matéria orgânica e com os colóides minerais, podendo permanecer ativas por tempo variável.

Desta forma, a adição ao solo de fontes de C e de nutrientes causa um aumento na sua biota, que segue uma sucessão dependente das fontes de C e de nutrientes disponíveis, assim como na atividade biológica e enzimática.

Ao contrário, a adição ao solo de substâncias tóxicas, caso dos metais pesados, vai causar um impacto negativo sobre a biota do solo, com diminuição em sua massa, em sua atividade e na atividade enzimática.

Em assim sendo, a biomassa da biota do solo, sua atividade e a atividade enzimática constituem ferramenta de grande valor para avaliação de respostas à aplicação de resíduos ao solo.

A aplicação de 370 Mg lodo de esgoto ha⁻¹ solo não afetou de modo significativo a população de bactérias e de desnitrificadores, mas causou aumento no número de actinomicetos e de fungos e diminuição na população de *Azotobacter* (Melo et al., 2001b).

Doses de lodo de esgoto de até 160 Mg ha⁻¹, aplicadas à cultura do tomateiro, não afetaram o conteúdo de biomassa microbiana, porém causaram aumento na população de bactérias e de fungos.

A adição de metais pesados ao solo pode causar um estresse na microbiota do solo, de tal modo a aumentar sua atividade como forma de compensação. A aplicação de 370 Mg lodo de esgoto ha⁻¹ aumentou a produção de gás carbônico (Melo et al., 2001b).

Os metais pesados afetam a biomassa microbiana do solo na ordem Cu>Zn>Ni>Cd e a relação C-biomassa/C-orgânico é um bom índice para avaliar este efeito. Em solos contaminados com metais pesados, a síntese de biomassa microbiana pela adição de glicose e parte aérea de plantas de milho secas e finamente moídas foi menor que em solos não contaminados.

Uma das formas de se avaliar a atividade biológica do solo é avaliar a atividade de algumas enzimas como as desidrogenases.

Melo et al. (2001b), ao aplicarem 370 Mg lodo de esgoto ha⁻¹ constataram aumento na atividade de desidrogenases e proteases, enquanto as atividades de invertase, amilase, celulase e urease não foram afetadas.

4.3. Solubilidade e mobilidade no perfil do solo

Os metais pesados que se encontram em forma solúvel no solo são facilmente absorvidos pelas plantas, aumentando o risco de entrarem na cadeia trófica, e também podem ser lixiviados pelo perfil do solo, oferecendo risco de poluição para as águas subterrâneas.

Com exceção do Mo e do Se, a solubilidade dos metais pesados diminui com o aumento do pH. O aumento do pH do solo em uma unidade determina diminuição de 100 vezes na disponibilidade do Cu, mas aumenta em 100 vezes a do Mo.

Muitas das formas tóxicas dos metais pesados catiônicos (Ag⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺) apresentam baixa mobilidade no solo por formarem complexos de esfera interna (adsorção específica) com os minerais. Este comportamento ficou bem evidenciado para adsorção de Pb

em latossolos brasileiros (Pierangeli et al., 2001b). No caso do Cd, a adsorção foi predominantemente não específica (formação de complexos de esfera externa), o que torna o Pb mais móvel em latossolos do que o Pb.

A presença de ligantes orgânicos previamente adsorvidos ou em solução pode aumentar ou diminuir a disponibilidade dos metais pesados. Ligantes orgânicos podem aumentar ou diminuir a adsorção de metais pesados em óxidos de Fe e Al. Uma elevada concentração de ligantes orgânicos na solução do solo pode diminuir a adsorção pelo efeito de competição. Todavia, uma paridade molar ligante:metal favorece a adsorção provavelmente pela formação de complexos ternários solo-ligante-metal (Guilherme et al., 1995; McBride, 1994). A adsorção prévia de 1000 mg kg⁻¹ de P pelo solo aumentou a adsorção e diminuiu a dessorção de Pb e Cu, sendo menos efetiva para Cd.

A Tabela 12 mostra a mobilidade relativa de alguns metais pesados no solo.

Tabela 12. Mobilidade relativa de alguns metais pesados no solo.

Elemento	Causa da Mobilidade	MR
As(III)	Oxiânion é adsorvido mais fracamente que arseniato em óxidos metálicos e só em pH elevado	
As(V)	Oxiânion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos. Borma precipitados relativamente insolúveis com Fe	
Cd(II)	Cátion adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argilas	M
Cr(III)	Cátion adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas Borma precipitado insolúvel do óxido do metal	
Cr(VI)	Oxiânion adsorvido moderadamente em óxidos metálicos em baixo pH Adsorção fraca em pH elevado	
Cu(II)	Cátion adsorvido fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas Borma óxidos insolúveis e sulfetos Borma complexos solúveis em pH elevado	
Hg(II)	Cátion adsorvido moderadamente em óxidos e argilas em pH elevado Borma hidróxidos com alta solubilidade e compostos orgânicos voláteis	
Mn(II)	Altamente dependente do pH e do potencial elétrico do solo	B-A
Ni(II)	Cátion de comportamento semelhante ao Cu(II)	B
Pb(II)	Semelhante ao Cu(II)	B-M
Se(IV)	Oxiânion adsorvido fracamente em óxidos metálicos	A
Se(VI)	Oxiânion adsorvido fortemente em óxidos metálicos Borma precipitados insolúveis com Fe	

MR= mobilidade relativa. A= mobilidade alta. B= mobilidade baixa. M= mobilidade moderada.

Oliveira (2002), estudou a movimentação, causada pela água, de Cd, Pb e Zn, presentes em um resíduo calcário rico nestes metais, em coluna de solo (Latosolo Vermelho distroférico típico) em casa de vegetação e o efeito de extratos hidrossolúveis de tecidos vegetais (braquiária e milho) neste movimento. Concluiu que uma única aplicação do resíduo

dificilmente acarretaria problemas ambientais, que o risco de contaminação do lençol freático é nulo ou muito pequeno, que os extratos hidrossolúveis testados foram incapazes de lixiviar quantidades apreciáveis dos metais. Concluiu, ainda, pela necessidade de estudos de longa duração e com aplicações sucessivas do resíduo.

²⁺) tem sua atividade diminuída com a forma mais comum de Ni no solo ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})$)

6

aumento do pH e com a atividade de ligantes orgânicos e inorgânicos devido à formação de complexos. Na fase sólida do solo, o Ni pode ser encontrado na forma inorgânica e orgânica e, também nesse caso, o pH é o fator que governa as reações de adsorção do metal aos colóides, fator este considerado mais importante na adsorção de Ni em solos brasileiros.

4.4. Metais pesados controlados pelos órgãos ambientais

Embora o número de elementos químicos que podem ser enquadrados dentro do conceito de metal pesado seja elevado, apenas alguns poucos integram, no momento, a lista de metais das normas estabelecidas pelos órgãos de controle ambiental. E este controle se atém à deposição de resíduos em áreas agrícolas, não considerando outras fontes de poluição antrópica como uso de agroquímicos, por exemplo.

O órgão ambiental americano, a USEPA, considera 9 elementos em sua lista para controle de aplicação de lodo de esgoto em áreas agrícolas (arsênio, cádmio, cobre, chumbo, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio e zinco). Já a Comunidade Européia considera em sua lista de controle apenas 7 elementos (cádmio, cobre, chumbo, mercúrio, níquel e zinco).

Far-se-á, em seguida, um breve comentário sobre cada um dos metais considerados para fins de controle do uso agrícola de lodo de esgoto na agricultura como suporte para o estudo das legislações ambientais sobre o assunto.

4.4.1. Chumbo

O metal pesado Pb pode se apresentar em dois estados de oxidação, II e IV, mas na natureza ocorre principalmente com o nível de oxidação II.

É relativamente abundante na crosta terrestre, onde ocorre em concentração entre 10 e 20 mg kg^{-1} , sendo que os teores nos solos situam-se na faixa 10-70 mg kg^{-1} .

Devido as suas propriedades químicas, o chumbo vem sendo utilizado pelo homem desde há muito tempo. Os óxidos de Pb são utilizados na fabricação de vidros e cristais, vernizes e

esmaltes e na vitrificação. Também foi muito utilizado em encanamentos e na confecção de utensílios domésticos como cálices.

As principais fontes naturais de Pb são as erupções vulcânicas, o intemperismo geoquímico e névoas aquáticas. Estima-se que a emissão natural de Pb seja da ordem de $19.000 \text{ Mg ano}^{-1}$ (WHO, 1989).

O teor de Pb no solo está fortemente ligado ao material de origem, tendendo a ser mais elevado naqueles originados de rochas máficas. Mas é também muito influenciado pelas atividades antropogênicas.

Os teores de Pb no solo normalmente encontram-se abaixo de 30 mg kg^{-1} nas áreas rurais, mas pode chegar a $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$ em áreas urbanas nas proximidades de fundições e rodovias de alto tráfego (Bellinger & Schwarts, 1997). No Município de Adrianópolis (PR), nas proximidades de uma refinaria de chumbo desativada, foram encontrados valores na faixa $117,4 - 6.406 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cunha et al., 2001). A jusante de lixões em Itatiba, Piracicaba e Paulínea foram encontradas concentrações de Pb de 125, 138 e 157 mg kg^{-1} , respectivamente, no período seco, e 61, 25 e 64 no período chuvoso (Heitzmann Junior, 1999). Em Santo Amaro da Purificação (Ba) foram detectados, em 1980, teores de Pb no solo da ordem de $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$.

Marques (2002) avaliou o teor de Pb em 45 solos brasileiros sob condições de cerrado, encontrando como valor médio $10 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto Campos et al. (2003), ao estudarem latossolos brasileiros, encontraram um valor médio de 22 mg Pb kg^{-1} solo. De modo geral, para solos brasileiros, os diferentes autores têm encontrado valores na faixa $10-20 \text{ mg Pb kg}^{-1}$.

No ano de 1983, 22% das fontes antropogênicas de Pb ocorreram pelas emissões atmosféricas oriundas das operações de mineração e metalurgia, enquanto que no ano de 1984 a combustão da gasolina foi responsável por 90% das emissões antropogênicas (Thornton et al., 1995). Embora a queima de gasolina contendo Pb ainda seja uma fonte importante de emissão antropogênica em alguns países, as liberações industriais oriundas de fundições, fábricas de baterias e indústrias químicas são hoje as fontes mais importantes de contaminação do solo pelo metal.

A incineração de resíduos de esgoto contribui com $240-300 \text{ Mg ano}^{-1}$ de emissão de Pb, enquanto os fertilizantes fosfatados contribuem com 550.000 e a combustão da madeira com 1.200-3.000 (Paoliello & Chasin, 2001).

A absorção de Pb pelo homem pode ocorrer por via respiratória, oral ou cutânea e depende do estado físico e químico do metal, assim como da idade e das condições físicas do indivíduo. As principais vias de absorção do Pb inorgânico são os pulmões e o trato

gastrointestinal. A estimativa de queda do QI em crianças é da ordem de 1-3 pontos para cada aumento de 1 mg Pb mL⁻¹ de sangue.

O Pb afeta a permeabilidade das membranas celulares, sendo que as principais conseqüências da toxicidade do Pb em plantas são interrupção no metabolismo do Ca, inativação enzimática, redução na assimilação do CO₂ com inibição da respiração e transpiração e conseqüente queda na produção (Bergmann, 1982). Contudo, concentrações subtóxicas de Pb parecem estimular o crescimento radicular (Bergmann, 1982, Baligar et al., 1998).

Uma vez absorvido, o Pb tende a se acumular no organismo pela formação de ligações covalentes com grupamentos sulfidríla (-SH), amino (-NH₂) e carboxílico (-COOH) das moléculas protéicas e de outras biomoléculas que possuam aqueles grupos funcionais. Os mesmos grupos funcionais, presentes na matéria orgânica do solo também participam na sua imobilização nas camadas superficiais do perfil. Desta forma, a maior parte do Pb presente no solo encontra-se fortemente retido, sendo muito pouco transportado para águas superficiais ou profundas. Ademais, as propriedades químicas do Pb em muitos casos se assemelham as dos metais alcalino terrosos, de tal modo que o mesmo pode substituir K, Ca, Ba e Sr em minerais e em sítios de sorção, contribuindo para que seja um dos metais pesados menos móveis no solo.

A forma do Pb no solo pode variar grandemente em função do tipo de solo. Associa-se principalmente a minerais de argila, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e à matéria orgânica. Em alguns casos, pode concentrar-se em partículas de CaCO₃ e de fosfatos (Kabata-Pendias e Pendias, 2000).

Em solos brasileiros contaminados com resíduos de mineração, mais de 90% do Pb encontrava-se na fração residual, de baixa disponibilidade para as plantas com pouco ou nenhum risco ambiental (Ribeiro Filho et al., 1999).

Práticas de manejo e a calagem afetam sensivelmente a disponibilidade do Pb presente no solo. Em pHs elevados, o Pb pode se precipitar na forma de carbonato, fosfato e hidróxido. A calagem pode promover a formação de complexos de Pb com a matéria orgânica, havendo evidência da formação de quelatos de baixa solubilidade. A adubação fosfatada também diminui a disponibilidade de P pela formação de fosfatos altamente insolúveis, de tal forma que a aplicação de adubos fosfatados a solos contaminados por Pb tem sido uma das técnicas mais usadas para remediação de eventuais problemas de toxicidade pelo metal (Traina & Laperche, 1999).

Estudo realizado com 16 solos brasileiros mostrou que os mesmos possuem grande capacidade de retenção de Pb e que mesmo em solos com pH em torno de 4,5 ou mais baixa o metal pesado pode se encontrar em forma não disponível para as plantas (Pierangeli et al., 2001a).

4.4.2. Cádmio

O Cd é um elemento relativamente raro e não ocorre na natureza na forma pura, estando associado a sulfetos em minérios de Zn, Pb e Cu, sendo sua concentração na crosta terrestre da ordem de $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$.

O uso industrial do Cd é função de seu baixo ponto de fusão. O elemento é utilizado na fabricação de ligas metálicas com baixo ponto de fusão, baixo coeficiente de fricção e grande resistência à fadiga. Estima-se que 40-60% do Cd produzido seja utilizado na indústria automobilística em galvanoplastia, 35% na produção de baterias Ni-Cd.

O sulfeto de Cd é utilizado como estabilizador na indústria de plásticos polivinílicos (16%) e como pigmento amarelo na indústria de tintas e vidros.

Compostos de Cd são utilizados como componentes fluorescentes em televisores e como amálgama em odontologia (25% de Cd e 75% de Hg).

Na indústria de medicamentos e agroquímicos, o óxido e antranilato de Cd são utilizados como anti-helmínticos em suinocultura e avicultura ($0,03$ a 1 mg kg^{-1}) e o CdCl_2 é usado como fungicida.

Pelo seu uso industrial e medicamentoso, há grande possibilidade do Cd aparecer nos esgotos domésticos.

O principal fator determinante da concentração de Cd em solo não submetido à ação antropogênica é a composição química da rocha de origem (rochas ígneas= $0,1-0,3$, rochas metamórficas= $0,1-1,0$ e rochas sedimentares= até 10 mg Cd kg^{-1}), ficando normalmente abaixo de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e, de modo geral, na faixa $0,06 - 1,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Em latossolos brasileiros têm sido encontrados valores de $0,66$ a $10,00 \text{ mg kg}^{-1}$ (Ker, 1995; Campos et al., 2003)..

No processo de intemperização o Cd passa rapidamente para a solução do solo, onde pode ocorrer na forma de cátion Cd^{2+} , que é o estado de valência mais importante do Cd no ambiente natural. Em função das condições edafoclimáticas, o íon Cd^{2+} pode formar uma série de espécies iônicas e também complexos com a matéria orgânica.

Estudos de especiação do Cd em solos têm mostrado que, na solução do solo, a espécie predominante é o Cd^{2+} . Dependendo do pH e da presença de outros íons, pode também

ocorrer nas formas de $(\text{CdCl})^+$, $(\text{CdOH})^+$, $[\text{Cd}(\text{HCO}_3)]^+$, $(\text{CdCl}_3)^-$, $(\text{CdCl}_4)^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$.

O Cd é considerado um dos mais móveis dos metais pesados, mas os resultados de pesquisa para avaliar sua mobilidade no perfil do solo têm sido contraditórios, deixando claro que o comportamento depende das condições intrínsecas do solo.

Embora vários fatores afetem a solubilidade do Cd no solo, os fatores considerados como os mais importantes são o pH e o potencial de oxidação.

Sob condições de forte oxidação, o Cd forma minerais (CdO , CdCO_3) (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Em baixos valores de pH o Cd encontra-se ligado a sítios de baixa afinidade, enquanto em pHs mais elevados a ligação ocorre em sítios de alta afinidade por adsorção específica, com diminuição nos sítios de baixa afinidade (Filius et al., 1998; Gray et al., 1998). Desta forma, em condições de baixo pH o Cd tende a ser mais móvel no solo. A maior mobilidade encontra-se na faixa de pH 5-7. O Cd é mais móvel em solos ácidos na faixa de pH 4,5-5,5, enquanto em solos alcalinos apresenta-se com baixa mobilidade

O pH da solução do solo tem influência marcante na adsorção do Cd em solos altamente intemperizados e manifesta-se pela mudança da densidade da carga elétrica da superfície dos minerais de carga variável. A elevação do pH provoca aumento das cargas negativas, aumentando a afinidade dos mesmos para com o Cd. Assim, em solos com cargas variáveis e possuindo teores elevados de matéria orgânica e de óxidos de ferro, a concentração de Cd na solução do solo pode ser diminuída pela calagem, com conseqüente diminuição da fitodisponibilidade.

Em solo com pH próximo à neutralidade o Cd forma hidroxidação (CdOH^+), que é adsorvido na superfície dos óxidos de Fe e Al (McBride, 1978). Com o avanço da reação pode ocorrer co-precipitação com óxidos de Fe e Mn. Nestas condições a adsorção de Cd diminui, provavelmente devido a uma competição com os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Há autores que consideram que o Cd apresenta certa mobilidade no solo (Sheppard & Tibault, 1992), especialmente em solos ácidos (Amaral Sobrinho et al., 1998), enquanto outros consideram o Cd como praticamente imóvel no perfil do solo (Adriano, 1986; Malavolta, 1994; Li & Shuman, 1996).

Em concentrações elevadas de Cd pode haver formação de precipitados de fosfatos e carbonatos.

Em solos de regiões onde o índice pluviométrico é elevado, a probabilidade de ocorrer a movimentação vertical do Cd no perfil do solo é maior do que o acúmulo do metal nas camadas superficiais.

Várias técnicas de manejo de solos agrícolas com elevados teores de Cd vêm sendo desenvolvidas no sentido de diminuir sua disponibilidade para as plantas e o risco de poluição das águas subterrâneas, técnicas essas baseadas no aumento do pH e da CTC do solo. Embora se espere que com a calagem haja uma diminuição na absorção de Cd devido a um aumento do pH do solo, essa prática não é efetiva para todos os solos e espécies de plantas. Há relatos de que a melhor e mais confiável técnica para a redução de Cd foi a adição de uma camada de 30 cm de solo não contaminado sobre o solo contaminado.

Metais como Ca, Co, Cr, Cu, Ni e Pb podem competir com o Cd pelos sítios de adsorção. O aumento da concentração de Ca de 0,001 para 0,01 mol L⁻¹ reduziu a adsorção de Cd em 67% em um solo franco-arenoso, o que foi atribuído ao efeito competitivo do Ca pelos sítios de adsorção dos óxidos-hidróxidos (lei de ação de massa).

O Cd forma compostos solúveis com o Cl⁻, diminuindo sua adsorção com o conseqüente aumento na mobilidade pelo perfil do solo.

A aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola pode levar a um aumento na concentração de Cd total, em função de sua presença no resíduo. É preciso saber, contudo, em que formas o mesmo irá se apresentar no ambiente do solo.

4.4.3. Zinco

A maioria das rochas da crosta terrestre contém Zn em concentrações variáveis: eruptivas básicas (basalto, gabro) de 70 a 130 mg kg⁻¹; eruptivas ácidas (granito, riolito) de 50 a 60 mg kg⁻¹; metamórficas (xistos) e algumas sedimentares (argilitos) em torno de 80 mg kg⁻¹; argilas glaciais de 30 a 40 mg kg⁻¹; arenitos em torno de 16 e calcários em torno de 20 mg kg⁻¹ (Malavolta, 1994).

Em função da origem, os solos naturalmente contém concentrações muito variáveis de Zn, desde traços a 900 mg kg⁻¹, com teor média entre 50 e 100 mg kg⁻¹ (Aubert & Pinta, 1987).

O Zn não apresenta nível de oxidação variável, mostrando-se sempre com o número de oxidação II e apresentando grande afinidade para ligantes contendo enxofre.

As principais fontes antropogênicas de Zn para o solo são as atividades de mineração, o uso agrícola de lodo de esgoto, de resíduos e subprodutos de processos industriais e o uso de agroquímicos como os fertilizantes.

As interações do Zn no solo dependem de propriedades como concentração de Zn e de outros íons na solução do solo, espécie e quantidade dos sítios de adsorção associados à fase sólida do solo, concentração dos ligantes capazes de formar complexos orgânicos com o metal, pH e potencial redox.

Parecer haver dois mecanismos para adsorção do Zn no solo, um em condições ácidas e outro em condições alcalinas. Em meio ácido a adsorção está associada a sítios de troca catiônica e, em meio alcalino, à quimiossorção, fortemente afetada pelos ligantes orgânicos (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

Os ácidos fúlvicos apresentam seletividade para com o metal pesado. Em solos altamente lixiviados os ácidos húmicos podem complexar o Zn, e moverem-se para cima e para baixo no perfil do solo, dependendo do regime hídrico. Por outro lado, compostos orgânicos não húmicos como os aminoácidos são agentes efetivos na complexação ou quelação do Zn, o que aumenta sua mobilidade do metal no perfil do solo.

Devido a sua natureza coloidal, os humatos de Zn podem ser considerados um reservatório orgânico para armazenamento do metal (Oliveira, 2002).

O Zinco é um metal pesado essencial para plantas, microrganismos e animais, fazendo parte integrante de enzimas como a anidrase carbônica. Apenas pequena fração do Zn ingerido pelo homem é absorvida, sendo o restante eliminado pelas fezes. O consumo ideal de Zn para homens adultos é da ordem de 15-20 mg dia⁻¹, sendo o máximo tolerável de 1 mg kg⁻¹ dia⁻¹. O Zn é considerado não tóxico para aves e mamíferos, que apresentam tolerância a altas doses do metal em suas dietas.

A concentração de Zn nas plantas varia grandemente, sendo que plantas como milho, sorgo, pêssego, maçã, uva e cacau são muito sensíveis à deficiência de Zn. As concentrações consideradas normais situam-se na faixa 25-150 mg kg⁻¹, sendo que concentrações acima de 400 mg kg⁻¹ são consideradas tóxicas.

O Zn é pouco móvel na planta, de tal modo que os sintomas de deficiência aparecem nas folhas mais jovens.

O melhoramento de solos contaminados é comumente baseado no controle da disponibilidade pela adição de cal e/ou de matéria orgânica. A elevação de uma unidade no pH diminui em 100 vezes a solubilidade do Zn²⁺.

4.4.4. Arsênio

O arsênio está presente em solos agrícolas numa faixa de concentração que varia de 0,1 a 40 mg As kg⁻¹ solo, sendo o valor mais comum de 6 mg As kg⁻¹ solo (Marques, 2002).

Em Latossolo Vermelho férrico, Curi & Franzmeyer (1987) encontraram teores de arsênio variando de 6 a 10 mg kg⁻¹ e de 36 mg kg⁻¹ para Latossolo ferrífero.

Marques (2000), estudando latossolos sob vegetação de cerrado, encontraram teores de arsênio de até 38 mg kg⁻¹, valores similares aos obtidos por Oliveira et al. (2002) ao estudarem 45 amostras de solo sob vegetação de cerrado.

Devido às suas propriedades semi-metálicas, o arsênio é utilizado em metalurgia como um metal aditivo. A adição de cerca de 2% de arsênio ao chumbo permite melhorar sua esfericidade, enquanto 3% de arsênio numa liga à base de chumbo melhora as propriedades mecânicas e otimiza o comportamento em elevadas temperaturas. Pode também ser adicionado em pequenas quantidades às grelhas de chumbo das baterias para aumentar a rigidez.

Dentre os metais pesados, As e Se são elementos ainda pouco estudados no mundo e principalmente no Brasil, onde, apesar dos potenciais problemas que estes metais podem causar, existe um limitado número de trabalhos científicos envolvendo-os.

As principais fontes antrópicas são provenientes da combustão de carvão, resíduos combustíveis, agroquímicos como agentes desfolhantes utilizados em lavouras de algodão, fungicidas, herbicidas, inseticidas, aditivos em alimentos para aves, bovinos e suínos (Dakuzaku, 2001).

Uma das principais fontes de contaminação do solo com As é a atividade de exploração de minérios sulfetados, que produzem resíduos sólidos ricos neste metal. Esses resíduos são depositados na forma de pilhas de rejeitos, e a dissolução de minerais de As como a arsenopirita, dispostos nessas pilhas, é uma fonte permanente de poluição.

Outra fonte provável de contaminação está relacionada aos precipitados de arseniatos metálicos utilizados como forma de disposição do As solubilizado em processos metalúrgicos (Ladeira et al., 2002).

4.4.5. Níquel

A maioria das rochas da crosta terrestre contém Ni na sua composição, cuja concentração varia de 500 mg kg⁻¹ em rochas metamórficas (serpentinita) a 1200-2000 mg kg⁻¹ em rochas

ultrabásicas (dunita, periodotita). Nas eruptivas básicas (basalto, gabro) o teor de Ni é mais elevado que nas eruptivas ácidas (granito), da ordem de 150 e 5-10 mg kg⁻¹, respectivamente. Em rochas sedimentares o teor de Ni varia de 2 a 70 mg kg⁻¹.

A concentração de Ni no solo varia em função da rocha de origem e da intensidade da intervenção antrópica. Segundo Adriano (1986) em solos de todo o mundo a média é de 20-40 mg kg⁻¹. Em solos oriundos de serpentina, contudo, os valores variam de 100 a 7000 mg kg⁻¹.

Em solos do Estado de São Paulo, Rovers et al. (1983) encontraram para Ni total concentrações de 127 mg kg⁻¹ para Terra Roxa Estruturada (material de origem rochas básicas), 10 mg kg⁻¹ ou menos para solos Podzolizados de Lins e Marília (originado do arenito de Bauru), Latossolo Vermelho Amarelo e Regossolo. A média foi de 40 mg kg⁻¹.

Como fontes antropogênicas de Ni tem-se a liberação pelos emissores em operações de processamento de metais e a queima de carvão e óleo. A aplicação de resíduos e de certos fertilizantes fosfatados também pode ser uma fonte importante de Ni.

Informações sobre as espécies iônicas de Ni na solução do solo são muito limitadas, mas as espécies Ni²⁺, NiOH⁺, HNiO₂⁻ e Ni(OH)₃⁻ são prováveis de ocorrer, quando este elemento não está completamente quelado.

Geralmente, a solubilidade do Ni do solo é inversamente relacionada ao pH do solo.

A sorção do Ni em óxidos de Fe e Mn é especialmente dependente do pH, provavelmente porque a forma NiOH⁺ é preferencialmente sorvida e também porque a carga de superfície dos sorventes é afetada pelo pH (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Embora a matéria orgânica seja capaz de mobilizar o Ni de carbonatos e óxidos e diminuir a sorção em argilas, a ligação do metal com ligantes orgânicos parece não ser muito forte. Ligantes complexantes tais como SO₄²⁻ e ácidos orgânicos reduzem a sorção de Ni.

O Ni pode ser muito móvel em solos com alta capacidade de complexação (rico em matéria orgânica ou solo poluído).

O Ni em lodos de esgoto, presente principalmente na forma orgânica quelatada, é prontamente disponível para plantas e, portanto, pode ser altamente fitotóxico. Tratamentos do solo, tais como adição de cal, fosfato ou matéria orgânica, são conhecidos por diminuir a disponibilidade deste metal para as plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Contudo, segundo Silva (1995), a absorção do Ni pelas plantas é relativamente fácil, quando fornecido na forma iônica, diminuindo quando o mesmo se apresenta na forma de quelato.

4.4.6. Crômio

O crômio é encontrado em todas as rochas da crosta terrestre, daí estar difundido no solo, na água e nos materiais biológicos.

Nas rochas eruptivas ácidas (granito), a concentração de Cr é de 20-40 mg kg⁻¹, atingindo valores de 2000-3000 mg kg⁻¹ em rochas ultrabásicas (diurito, peridotito) e rochas derivadas de seu metamorfismo (serpentina), como se pode observar em Aubert & Pinta (1977).

O conteúdo total e solúvel de Cr no solo reflete a natureza do material de origem e a participação antrópica.

Analisando 28 solos do Estado de São Paulo sob vegetação nativa ou sob pastagens que não receberam fertilizantes minerais, Marchiori Júnior (2002) encontrou teores de Cr total (método USEPA, 1986), variando de 7,2 a 229,0 mg kg⁻¹.

O Cr ocorre em estados de oxidação muito variáveis (de +2 a +6). Também forma ³⁻). Normalmente, os compostos de complexos aniônicos e catiônicos (Cr(OH)²⁺, CrO₄²⁻, CrO

3

Cr têm valência +3 e +6. Formas altamente oxidadas do metal são mais estáveis que Cr³⁺.

O comportamento do Cr no solo vem sendo amplamente estudado e os resultados têm mostrado que a forma predominante é o Cr³⁺, que se encontra participando da estrutura de um mineral ou na forma de óxidos de Fe³⁺ e Cr³⁺.

O óxido de crômio é tão estável, que o mesmo tem sido usado em metodologia para avaliação da digestibilidade de alimentos em animais, tendo em vista que passa intacto pelo trato digestivo, de tal forma que o efeito concentração nas fezes permite a estimativa do grau de digestibilidade do alimento com o qual o mesmo foi misturado na dieta (Gacek et al, 1976).

Desta forma, o Cr⁺³ é pouco móvel e apenas em condições de acidez média. Em pH 5,5 o metal encontra-se quase totalmente precipitado, sendo seus compostos considerados muito estáveis no solo. Por outro lado, o Cr⁺⁶ é muito instável em solos e é facilmente mobilizado em meio ácido ou alcalino.

O comportamento do Cr no solo é governado pelo pH, pelos teores de matéria orgânica e de fosfatos de Fe, Mn e Al (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Enquanto a adsorção do Cr⁶⁺ diminui com o aumento do pH, a adsorção do Cr³⁺ aumenta. O seu comportamento pode ser modificado pela formação de complexos orgânicos com o metal.

O efeito dominante da matéria orgânica é estimular a redução do Cr⁶⁺ para Cr³⁺. Assim, substâncias orgânicas adicionadas ao solo, como lodo de esgoto, causam um aumento

significativo de duas espécies de Cr: o Cr associado a hidróxidos e o Cr ligado à matéria orgânica.

O Cr^{6+} , prontamente solúvel em solos, é tóxico para plantas e animais, inclusive ao homem. Portanto, a variabilidade no estado oxidativo do Cr em solos é de grande importância ambiental. Já foi relatado, também, o efeito prejudicial dos compostos de Cr^{6+} sobre as propriedades bioquímicas de solos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Assim, a pronta conversão de Cr^{6+} , forma solúvel do metal, para Cr^{3+} , forma insolúvel, sob condições normais do solo, é de grande importância, pois é responsável pela baixa disponibilidade do elemento para as plantas.

A calagem e a aplicação de fósforo e de matéria orgânica são conhecidas por serem efetivas na redução da toxicidade do Cr em solos contaminados. Se a contaminação do solo é pelo Cr^{6+} , a acidificação e posterior introdução de agentes redutores podem ser utilizados para acelerar o processo de redução do Cr^{6+} . Após a redução, é aconselhável a prática da calagem para precipitar os compostos de Cr^{3+} .

4.4.7. Cobre

O cobre é outro dos metais pesados que ocorre em todas as rochas da crosta terrestre, com uma concentração variando de 3-15 mg kg^{-1} (arenitos, areias e calcário) a 100-200 mg kg^{-1} (eruptivas básicas), conforme citado em Aubert & Pinta (1977).

Em solos do Estado de São Paulo sob vegetação nativa ou pastagens não submetidas à fertilização mineral, Marchiori Júnior (2002) encontrou valores de cobre total (USEPA, 1986) variando entre 1,7 (Neossolo Quartzarênico óxico) a 68,9 mg kg^{-1} (Argissolo Vermelho Amarelo distrófico).

Tem grande habilidade em interagir quimicamente com componentes minerais e orgânicos do solo, podendo formar precipitados com alguns ânions, como sulfatos, carbonatos e hidróxidos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

É considerado o mais imóvel dos metais pesados, sendo fortemente fixado pela matéria orgânica, por óxidos de Fe, Al e Mn e pelos minerais de argila (Adriano, 1986). Assim, a característica comum da sua distribuição no perfil do solo é o acúmulo no horizonte superficial, seguindo o modelo de distribuição da matéria orgânica no perfil do solo.

Embora seja um elemento solúvel, portanto potencialmente móvel e disponível para as plantas, a formas com que ele ocorre no solo são de grande importância na prática agronômica.

A contaminação de solos por cobre é resultante da utilização de materiais que contêm este elemento, tais como fertilizantes, resíduos municipais ou industriais e por emissões industriais.

4.4.8. Ferro

O elemento ferro é muito abundante na litosfera, concorrendo com cerca de 5% de sua composição.

As rochas magmáticas ultrabásicas contêm 9-10% de Fe, enquanto as magmáticas ácidas contêm 1,4 a 2,7%. Nas rochas sedimentares o conteúdo em Fe é bastante variável: 3,3 a 4,7% nos sedimentos argilosos, 4,3 a 4,8% nos folhelhos, 10 a 30% nos arenitos, 0,4 a 1,0% nos calcários (Malavolta, 1994).

Nos solos, a concentração de Fe está relacionada com o material de origem e também com a poluição pelas atividades antrópicas, variando de 0,5 a 5,0%.

Em solos do Estado de São Paulo, Paiva Neto et al. (1951) encontraram teores de Fe total variando de 3 a 34%, valores estes expressos na forma de Fe_2O_3 , o que equivale a 3,6 e 24,5% de Fe.

Em relação aos teores totais, as concentrações de Fe solúvel são extremamente baixas. Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), as formas com que o Fe se apresenta no solo são Fe^{3+} , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$. Em solos muito arejados a contribuição do Fe^{2+} é muito pequena, a não ser em condições de acidez elevada.

Na solução do solo, a concentração de Fe situa-se na faixa 30-550 $\mu\text{g L}^{-1}$, mas pode atingir valores de até 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ em solos muito ácidos.

O Fe tem grande habilidade em formar complexos e quelados com a matéria orgânica, de tal forma a facilitar sua movimentação no perfil do solo e sua absorção pelas plantas.

As formas de Fe^{3+} são insolúveis, de tal forma que as formas de Fe disponíveis para as plantas são as de Fe^{2+} .

Lopes (1983) analisou 518 amostras de solos sob vegetação de cerrado colhidas no planalto central, encontrando teores de Fe extraível pelo extrator Mehlich 1 de 4 a 74 mg kg^{-1} , enquanto Sillampaa (1982), usando o extrator acetato ácido-EDTA para 158 solos dos Estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, encontrou valores variando de 42 a 166 mg kg^{-1} .

4.4.9. Manganês

O Mn é um dos metais de maior abundância na litosfera, ocorrendo comumente em todas as rochas da crosta terrestre.

As rochas eruptivas básicas são as que apresentam concentrações mais elevadas de Mn, concentrações estas que podem chegar a 1000-2000 mg kg⁻¹. Nas Rochas eruptivas básicas a concentração de Mn situa-se na faixa 200-1200 mg kg⁻¹, enquanto nas rochas calcárias é de 400-600 mg kg⁻¹ e nas sedimentares, de 20-500 mg kg⁻¹ (Malavolta, 1994).

As formas com que o Mn aparece na composição das rochas incluem os íons Mn²⁺, Mn³⁺ e Mn⁴⁺, sendo o estado oxidativo +2 o mais freqüente, ocupando o lugar de muitos cátions divalentes (Fe²⁺, Mg²⁺) em óxidos e silicatos.

Em solos do Estado de São Paulo, Catani & Gallo (1951) encontraram concentrações de Mn total de 500 (solos derivados do arenito de Bauru) a 2000 mg kg⁻¹ (Terra Roxa Estruturada). Em solos do Estado do Paraná esta variação foi de 50 (latossolo oriundos de arenito) a 440 mg kg⁻¹ (latossolo derivados de basalto), segundo resultados obtidos por Borkert (1991). No Estado de Pernambuco a variação foi de 10 a 90 mg kg⁻¹ (Dantas, 1971) e no Estado da Bahia, de 60 a 4000 mg kg⁻¹ (Santana & Igue, 1972).

Todos os compostos com Mn são importantes na constituição do solo por ser o mesmo elemento essencial na nutrição vegetal e controlar o comportamento de vários outros micronutrientes. Também exerce papel importante em muitas propriedades do solo, em particular no sistema de equilíbrio do pH.

Os compostos que contém Mn são conhecidos por sua rápida oxidação e redução em solos de ambientes variáveis, com reflexos na sua disponibilidade para as plantas e na movimentação pelo perfil do solo. Em condições de oxidação, ocorre redução na disponibilidade de Mn e de micronutrientes associados, enquanto em condições de redução o metal encontra-se prontamente disponível, podendo, inclusive, levar as plantas a atingir níveis de concentração tóxicos.

A redução de óxidos de Mn tem duplo efeito na troca de cátions do solo, não apenas fazendo desaparecer a superfície de troca do óxido, mas formando novamente o íon Mn²⁺ na competição da troca com outros cátions (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Além do nível de oxi-redução do solo, o pH também influi de maneira decisiva na disponibilidade do Mn para as plantas.

Em solos bem drenados, a solubilidade do Mn aumenta com o aumento da acidez do solo, ocorrendo o contrário com o aumento da alcalinidade. Em assim sendo, a calagem é uma

prática agrícola que contribui para diminuir a disponibilidade do metal pesada e diminuir os riscos de toxicidade.

A habilidade do Mn em formar complexos aniônicos e complexos ligados à matéria orgânica pode contribuir para o aumento da solubilidade do elemento em condições de pH alcalino (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

4.4.10. Selênio

O selênio está presente em maior quantidade em rochas ígneas, em depósitos hidrotermais, comumente associado a Hg, Au, Ag e Sb, e em rochas fosfatadas, sendo baixos os teores em rochas sedimentares.

Em solos, o metal pesado tem sido encontrado em uma faixa de variação de 0,1 a 2 mg kg⁻¹ (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1983).

Solos com altas concentrações de Se geralmente são alcalinos e possuem carbonato de cálcio livre.

O selênio e os seus compostos são utilizados em processos de reprodução xerográfica, na indústria de vidros (selenieto de cádmio, para produzir cor vermelho-rubi), como degaseificante na indústria metalúrgica, como agente de vulcanização, como oxidante em certas reações e como catalisador, em indústrias farmacêuticas. Na agricultura o Se tem sido utilizado para o controle de alguns insetos.

4.5. Fontes antropogênicas de metais pesados

Como já se viu nos itens anteriores, todos os metais pesados encontram-se presentes nas rochas que constituem a litosfera, sendo liberados para o solo durante o processo de intemperização e formação do mesmo. Desta forma, inicialmente, a concentração de um dado metal pesado no solo depende da concentração do mesmo na rocha de origem e dos processos pedogenéticos. Por ação antrópica, a concentração dos metais pesados no solo pode aumentar. O

aumento da concentração de metais pesados em solos agrícolas, principalmente em áreas altamente tecnificadas, tem sido justificado pela aplicação de agrotóxicos, fertilizantes, corretivos, resíduos orgânicos e inorgânicos, prática de irrigação com água contaminada e deposição atmosférica, relatado por Alloway (1990).

A Tabela 13 mostra o conteúdo em metais pesado micronutrientes contido em alguns insumos agrícolas, incluindo o lodo de esgoto.

Tabela 13. Concentração de metais pesados micronutrientes das plantas em produtos utilizados na agricultura.

Resíduo	B	Cu	Fe	Mn	Mo	Zn
	-----mg kg ⁻¹ (base seca)-----					
Esterco de bovino	nd	160	7336	552	16	128
Cama de poedeira	nd	nd	nd	240	nd	210
Composto de lixo	1	229	23325	304	22	340
Torta de mamona	nd	33	2876	77	nd	156
Cama de frango	nd	nd	nd	360	nd	280
Lodo de esgoto	118	98	42224	242	9,2	1868
Calcário	10	2-125	nd	40-1200	0,1-15	nd
Fertilizante P	5-115	1-300	nd	40-2000	0,1-60	nd
Fertilizante N	-	1-15	nd	-	1-7	nd
Pesticida	-	12-50	nd	-	-	nd

Fonte: Melo & Marques (2000) e Kabata-Pendias & Pendias (1992).

4.5.1. Fertilizantes e corretivos

Alguns metais pesados são considerados micronutrientes, sendo necessários em pequenas quantidades para o desenvolvimento das plantas. Desta forma, com a finalidade de complementar a adubação mineral, estes são freqüentemente adicionados aos solos pela utilização de fontes diversas.

Torna-se difícil generalizar o impacto da utilização destes produtos sobre o meio ambiente, uma vez que os teores de metais pesados presentes em diferentes fertilizantes e corretivos apresentam níveis extremamente variáveis (Malavolta, 1994). Isso só seria possível através de análises do produto e da matéria prima. Contudo, são poucos os relatos na literatura brasileira sobre os efeitos de metais pesados oriundos da aplicação de fertilizantes e corretivos nos solos e nas plantas.

Em regiões sob clima tropical e subtropical os solos são altamente intemperizados, apresentando acidez elevada e alto poder tampão, fazendo-se necessário utilizar doses elevadas de corretivos para diminuir a acidez do solo, assim como doses elevadas de fertilizantes fosfatados de modo a garantir a presença do fósforo para a nutrição das plantas. Portanto, as próprias condições do solo favorecem a utilização de grandes quantidades desses materiais, contribuindo para a contaminação dos solos por metais pesados.

Os teores de Cd nos fertilizantes fosfatados utilizados no Brasil apresentam concentrações deste metal pesado que vão desde valores inferiores a 0,03 até 1,7 mg kg⁻¹.

Segundo Amaral Sobrinho et al. (1992), os teores de metais pesados em corretivos e fertilizantes utilizados em Minas Gerais geralmente apresentaram valores relativamente baixos, quando comparados com as faixas de concentração típicas de metais pesados em fertilizantes, calcários e rochas fosfatadas citadas por Alloway (1990).

4.5.2. Água de irrigação

Dentre as fontes antropogênicas de contaminação do solo com metais pesados, a água de irrigação contribui significativamente, principalmente se for originária de rios que recebem grande carga poluidora (Tiller, 1989).

As adições anuais de As, Cd, Hg e Pb através da água de irrigação podem atingir níveis de 0,01; 0,1; 0,002 e 0,1 mg m⁻², respectivamente (Nriagu & Pacyna, 1988).

O Rio Paraíba do Sul apresenta alto potencial poluidor, quando utilizado para irrigação, uma vez que recebe grande carga poluidora de indústrias, esgotos domésticos, fertilizantes, agrotóxicos, mercúrio de garimpos, entre outros. Um estudo sobre transporte e disponibilidade de metais pesados neste rio indicou que o principal meio de transporte de metais eram os sedimentos em suspensão (Malm et al., 1988).

4.5.3. Deposição atmosférica

A atmosfera é um importante meio de transporte de metais pesados de diversas origens, podendo ocorrer contaminação de solos localizados a vários quilômetros do local de emissão.

Os metais pesados se encontram no ar como partículas aerossol com tamanho variado (0,005-20 µm). No entanto, a maioria das partículas se encontra entre 0,1 a 10 µm de diâmetro, com tempo médio de permanência na atmosfera de 10 a 30 dias (Nriagu & Pacyna, 1988).

A descarga de Cd no ambiente terrestre em 1980 foi estimada em 2100 Mg, assim distribuída: 300 Mg por emissão na atmosfera, 15 Mg através de efluentes e 1800 Mg de resíduos aplicados no solo (Adriano, 1986). No caso do Pb, segundo o mesmo autor, as emissões foram de 400.000 Mg, sendo que 70% tiveram origem em aditivos adicionados à gasolina.

Analisando-se essas estimativas, pode-se concluir que a atmosfera é responsável por uma parcela significativa do potencial de contaminação do solo por metais pesados.

4.5.4. Agrotóxicos

Pela legislação brasileira (Lei 7802/89 e Decreto 98816/90), são considerados agrotóxicos todos os produtos químicos pertencentes às diferentes categorias de uso, tais como inseticidas, acaricidas, fungicidas e herbicidas.

O consumo de agroquímicos varia de região para região e em função da cultura. Algumas culturas destacam-se pelo uso intensivo de agrotóxicos por área cultivada, entre elas, a cultura de citros.

Os agroquímicos podem apresentar na composição da molécula metais pesados, que são liberados ao ambiente após a degradação biológica do agroquímico. Segundo Malavolta (1994), os agrotóxicos podem conter Cu, Hg e Cd, que então são liberados para o ambiente, chegando até o solo.

Caso típico de poluição e toxicidade de metal pesado causado por agrotóxico foi o da neantina, fungicida que contém mercúrio, indicada para uso em sementes, mas que foi pulverizada em plantas de tomateiro.

4.5.5. Lodo de esgoto

O lodo de esgoto como agente de contaminação ambiental por metais pesados será objetivo dos itens a seguir.

5. Metais pesados em lodo de esgoto

A composição química do lodo de esgoto varia em função do local de origem, ou seja, se de uma área tipicamente residencial ou tipicamente industrial, da época do ano e do nível social da comunidade (Melo et al., 2001a). Varia, também, em função do processo de tratamento utilizado na ETE. Na Figura 1 encontra-se a variação anual de metais pesados no lodo de esgoto gerado na ETE-BARUERI, operada pela SABESP, que recolhe esgoto da região metropolitana de São Paulo.

Como se pode observar, o metal pesado que aparece em maior concentração é o Zn, que atinge valores em torno de 3000 mg kg^{-1} . É bom lembrar, contudo, que o Zn é um micronutriente das plantas e que muitos solos brasileiros são deficientes no elemento. No ano analisado, o Zn foi aumentado de janeiro a dezembro.

O metal que apresentou maior variação durante o ano foi o Cr, que atingiu um pico de concentração no mês de junho, com uma concentração em torno de 750 mg kg^{-1} .

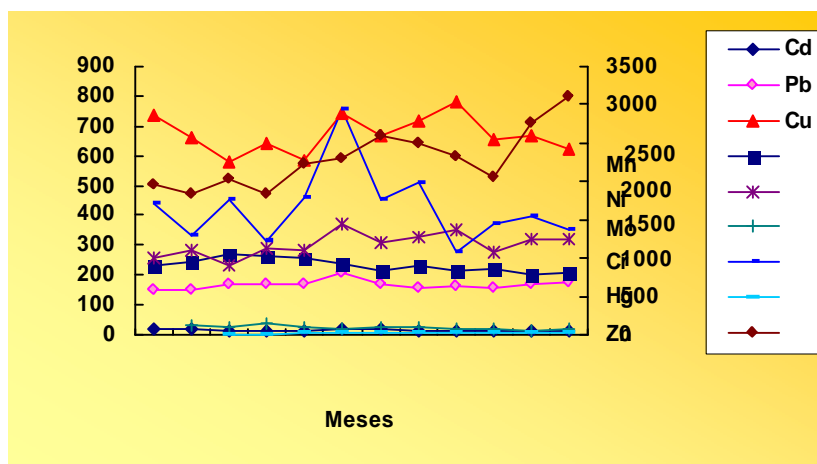


Figura 1. Variação anual da composição em metais pesados no lodo de esgoto gerado na ETE-BARUERI, operada pela SABESP, e que recebe esgoto da região metropolitana de São Paulo.

Apesar de seu conteúdo em matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e outros nutrientes das plantas, que sabidamente têm melhorado as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, podendo substituir, pelo menos em parte, a fertilização mineral (Melo et al., 2001a), o uso agrícola do lodo de esgoto tem merecido preocupação dos órgãos ambientais pelo potencial poluidor atribuído aos elevados teores de nitrogênio e fósforo, à possibilidade de conter elevados teores de metais pesados e também à possível presença de organismos patogênicos como os ovos de helmintos.

O lodo de esgoto proveniente do tratamento de esgotos predominantemente domésticos tende a apresentar baixos teores de metais pesados como Cd, Cu, Mo, Ni, Zn, Pb, Se, Cr e Hg. Entretanto, quando os efluentes industriais contribuem com percentual acentuado no esgoto urbano, caso dos esgotos que chegam às ETEs da região metropolitana de São Paulo, o lodo de esgoto gerado pode conter teores mais elevados de metais pesados, aumentando seu potencial poluidor e os riscos ao meio ambiente e à saúde das plantas, dos animais e do homem. Tal fato pode ser bem visualizado pela análise dos dados contidos na Tabela 14, onde se encontram apresentados as concentrações de metais pesados em lodo de esgoto produzido em algumas ETEs brasileiras.

Na Tabela 15 encontra-se apresentada a composição em metais pesados do lodo de esgoto e de alguns outros resíduos tradicionalmente utilizados na agricultura e, como se pode observar, pela análise conjunta das Tabelas 14 e 15, o resíduo gerado pelo tratamento de esgoto na ETE-BARUERI, operada pela SABESP, pode conter menos metais pesados que o esterco de suínos.

Tabela 14. Concentração de metais pesados em lodo de esgoto produzido em algumas ETEs brasileiras.

ETE	As	Cd	Pb	Cu	Hg	Mo	Ni	Se	Zn
	-----mg kg ⁻¹ , base seca-----								
Barueri (São Paulo-SP)	12	18	189	850	2	13	349	1	1870
Suzano (São Paulo-SP)	39	6	345	733	24	19	227	0,8	1873
Franca (Franca-SP)	0,2	7	31	160	0,14	5,5	34	0,3	1560
Lavapés (S. J. Campos-SP)	nd	6	2	26	nd	nd	32	nd	25
Belém (Curitiba-PR)	nd	nd	123	439	1	nd	73	nd	824
RALF (Diversos-PR)	nd	nd	64	89	0,5	nd	40	nd	456
Brasília (Brasília-DF)	nd	10	50	186	4	nd	34	nd	1060

Tabela 15. Metais pesados em lodo de esgoto e outros resíduos orgânicos de uso tradicional na agricultura.

Resíduo	Cu	Mn	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	Hg
	----- mg kg ⁻¹ -----							
Esterco bovino	38	nd	330	1,52	0	3,0	nd	nd
Esterco galinha	31	nd	306	38	4,4	4,4	nd	nd
Esterco porco	1100	md	1009	13	nd	8,3	nd	nd
Composto lixo	13-3580	60-3900	82-5894	1,3-2240	0,01-100	0,9-279	1,8-410	0,09-2,1
Lodo de esgoto	50-8000	60-3900	90-49000	2-7000	0-3410	6-5300	8-40600	1-260
Aguapé	33	nd	50	33	nd	17	nd	nd

Raij *et al.* (1997), Ross, (1994). nd= não determinado.

O teor médio de As e Se encontrado no lodo de esgoto gerado na ETE-FRANCA, operada pela SABESP em Franca, SP, varia na faixa 0,0006 e 0,06 mg kg⁻¹, respectivamente.

6. Metais pesados e as plantas

A aplicação de lodo de esgoto ao solo, ao afetar suas propriedades físicas, químicas e biológicas, afetará o desenvolvimento das plantas, efeito este que pode ser positivo, no caso de melhorar sua nutrição e disponibilidade de água, ou negativo, no caso da presença de altas concentrações de metais pesados e outros agentes fitotóxicos.

A composição química de plantas reflete, normalmente, a composição elementar do meio de crescimento (solução nutritiva ou solo). Essa relação, contudo, é altamente variável e governada por vários fatores diferentes. As concentrações normais de metais pesados em plantas que se desenvolvem em diversos solos não poluídos apresentam grande variação para cada elemento.

Assim, estando o metal pesado presente no solo, é necessário conhecer em que forma o mesmo se encontra, se em forma disponível ou não para os vegetais. Em seguida, é preciso saber do potencial do vegetal em absorver o metal e, se absorvido, em que parte da planta o mesmo vai se acumular, de modo a se prever os possíveis efeitos tóxicos do metal para as plantas e do uso destas pelos animais.

De modo geral, a absorção de metais pelas plantas não ocorre de forma proporcional à concentração do mesmo no solo, exceto no caso de baixas concentrações (Dudka & Miller, 1999).

A absorção dos metais pelas plantas envolve uma fase passiva, em que o metal adentra o sistema radicular da planta sem que esta participe do processo (via apoplasto). Em uma segunda etapa, a absorção é ativa e envolve a participação do vegetal inclusive às custas de gasto de energia (via simplasto). Uma vez o metal absorvido vem a etapa de sua translocação para os diversos órgãos das folhas. Em alguns sistemas metal-planta, o metal pode tender a se acumular nas raízes, enquanto que em outros o mesmo pode tender a se acumular em outros órgãos como caule, folha, fruto. Em plantas de feijoeiro o Cd acumulou-se no sistema radicular (Figura 2). Elementos como B, Mn, Zn e Ni distribuem-se de maneira mais ou menos uniforme pela planta, enquanto Co, Cu, Mo e Cd usualmente ocorrem em maiores concentrações nas raízes, com quantidades moderadas a grandes na parte aérea; Cr, Pb, Ag, Sn, Ti e V ocorrem principalmente nas raízes, com quantidades muito pequenas na parte aérea.

O transporte de íons dentro dos tecidos e órgãos das plantas envolve vários processos:

- a. movimento no xilema;
- b. movimento no floema;
- c. armazenamento, acúmulo e imobilização.

Os metais pesados presentes no lodo de esgoto podem vir a ser absorvidos pelas plantas e causar-lhes fitotoxicidade. Por outro lado, plantas com altas concentrações de metais podem causar toxicidade aos animais, quando usadas em sua alimentação. Todavia, as plantas possuem uma certa capacidade de controlar a absorção e translocação dos metais pesados em seu interior.

O transporte radial dos elementos na raiz ocorre na seqüência epiderme → parênquima cortical → endoderme → cilindro central da epiderme à endoderme, o elemento movimentar-se pelas paredes celulares e espaços intercelulares (apoplasto) ou pode passar de uma célula à outra pelo protoplasma e seus prolongamentos (plasmodesmas), que formam o simplasto. As estrias de Cáspari (suberina que cimenta radialmente uma célula à outra) impedem a

movimentação apoplástica na endoderme, obrigando o caminho simplástico. Da endoderme em diante, as duas vias são possíveis.

O transporte dos elementos a longa distância (da raiz às folhas, por exemplo) faz-se através do xilema e a redistribuição (de um local onde o elemento se acumula para outro, por exemplo, de uma folha velha para uma folha nova) faz-se através do floema.

No caso do Pb, pode haver formação de complexos insolúveis com a parede celular, o que impede ou diminui o transporte para as partes mais altas da planta ou sua movimentação ser lenta, diminuindo o transporte em direção ao xilema.

Os ligantes quelatizados são mais importantes no controle da translocação de cátions em plantas. No entanto, segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), a mobilidade de metais em plantas é governada por diversos outros fatores como pH, estado de oxi-redução, competição de cátions, hidrólise, polimerização e formação de sais insolúveis (fosfatos, oxalatos, etc).

A distribuição e acúmulo de contaminantes metálicos variam consideravelmente para cada elemento, espécie de planta e fase de crescimento. Normalmente, o principal órgão, tanto de absorção quanto de acúmulo, é a raiz (Marques et al., 2001). O mecanismo de exclusão também controla o transporte de cátions das raízes para a parte aérea. Barreiras fisiológicas são evidentes em relação ao transporte de muitos metais (Cu, Zn, Co, etc) das raízes para a parte aérea (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

A forma química de metais pesados nos exsudatos do floema difere para cada elemento. Enquanto o Zn tende a formar compostos orgânicos, o Mn se apresenta apenas parcialmente complexado.

As plantas podem acumular metais pesados em seus tecidos devido à grande habilidade de se adaptarem às várias condições químicas do ambiente. Portanto, podem ser consideradas como um reservatório dos elementos metálicos presentes no solo e também de uma parte desses elementos presentes na água e no ar, chegando até os animais e o homem (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Um grande problema ambiental está relacionado à quantidade de metais que é acumulado por plantas utilizadas na alimentação, as formas como se distribuem dentro dos tecidos das plantas e seu papel na transferência desses elementos para outros organismos. É de grande importância os efeitos biológicos e na saúde de homens e animais causados pela poluição metálica de plantas.

Recentemente, foi identificado um grupo de proteínas conhecido como proteínas antioxidantes, que são induzidas pela presença de poluentes como metais pesados e que parece protegerem a célula dos possíveis danos causados por estes agentes (Cardoso, 2000).

As plantas podem funcionar como um receptor passivo de metais pesados, mas também podem controlar sua absorção e translocação através das reações fisiológicas apropriadas.

Com relação aos resultados obtidos em estudos da relação solo-metal-plantas em sistemas simulados é preciso tomar muito cuidado e nem sempre podem ser extrapolados para condições naturais de campo. Já se sabe, por exemplo, que a absorção de metais por alface e cebola é muito menor quando cultivadas em hortas do que em estufa (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Os metais pesados absorvidos pelas plantas podem participar de processos metabólicos, mas também podem ser armazenados em células como compostos inativos ou em outras membranas. Podem também afetar a composição química de plantas sem causar estragos visíveis.

A reação das plantas sob condição de estresse químico causado pelo excesso ou deficiência de contaminantes metálicos não segue uma regra matemática uma vez que durante o desenvolvimento ocorrem mecanismos bioquímicos que condicionam as plantas a se adaptarem e criarem tolerância em ambientes quimicamente desbalanceados.

Os metais pesados micronutrientes, e talvez os demais, apresentam baixa mobilidade no floema, o que dificulta a redistribuição na planta, razão pela qual os sintomas de deficiência aparecem em folhas mais novas.

A absorção dos metais pesados também pode ocorrer via foliar na seqüência cutícula → epiderme superior → mesófilo → epiderme inferior.

Desta forma, metais pesados presentes na atmosfera podem se depositar e então serem absorvidos, como ocorre com o Pb.

6.1. Cádmio

O Cd, pela sua semelhança com o Zn, é facilmente absorvido e facilmente translocado no interior das plantas.

A capacidade das plantas em acumular Cd varia grandemente, sendo que alface, espinafre, aipo e repolho são plantas que tendem a acumular o metal com facilidade, chegando a atingir de 175 a 354 mg kg⁻¹, dependendo da concentração no solo. A cultura do fumo é particularmente acumuladora de Cd, devendo ser lembrado que o Cd é muito mais tóxico, quando inalado do que quando ingerido.

Em estudo com genótipos de arroz para avaliar o efeito do Cd sobre o crescimento das plantas e sobre atributos bioquímicos, Cardoso (2000) submeteu as plantas a diferentes concentrações do metal na solução nutritiva e os resultados que os genótipos podiam ser divididos em 3 grupos de comportamento: grupo 1, em que as plantas responderam à primeira dose e depois se mantiveram; grupo 2, em que as plantas responderam às duas doses e grupo 3, em que as plantas não responderam às doses de Cd.

Embora o Cd não seja considerado um elemento essencial na nutrição das plantas, ele é absorvido pelas raízes e também via foliar. Também é bastante acumulado nos organismos do solo.

Vários fatores do solo e da planta afetam a absorção de Cd pelas plantas, sendo o pH do solo o fator que controla a absorção total e relativa de Cd. Embora outras características do solo, além do pH, possam afetar a absorção deste elemento pelas raízes, as espécies solúveis de Cd no solo estão sempre facilmente disponíveis para as plantas.

Tomateiro, berinjela e sorgo mostraram aumentos de produção na presença de pequenas concentrações de Cd e Pb (Khan & Khan, 1983; Melo et al., 1999; Melo et al., 2001a).

A distribuição do metal dentro dos órgãos da planta é muito variável, sendo rápido o transporte das raízes para a parte aérea e principalmente para as folhas. O Cd pode ser facilmente transportado dentro da planta na forma de complexos organometálicos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Devido ao fato de o Cd estar prontamente disponível para as plantas, sua concentração aumenta rapidamente em plantas cultivadas em áreas contaminadas. Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o Cd parece não se acumular nas sementes fato de grande importância, uma vez que estas constituem uma fonte do elemento na dieta humana. Em plantas de feijoeiro, o Cd acumulou-se principalmente nas raízes (Figura 2).

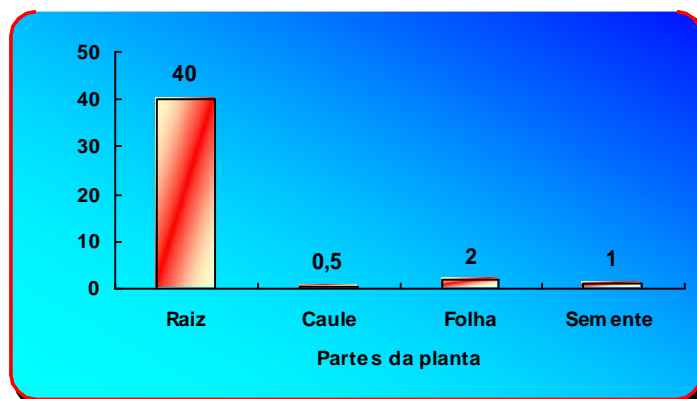


Figura 2. Distribuição de Cd em plantas de feijoeiro (Malavolta, 1994).

O limite máximo permitido de Cd em plantas comestíveis situa-se na faixa 57,1-71,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Adriano, 1986). Esse limite pode variar de acordo com as espécies de plantas alimentícias e diferir para cada espécie animal.

6.2. Chumbo

Embora o Pb ocorra naturalmente em todas as plantas, este não apresenta papel essencial no metabolismo a ponto de ser considerado elemento essencial.

A forma de absorção do Pb é passiva e a velocidade de absorção é reduzida pela calagem e pela baixa temperatura. Este metal, mesmo não sendo prontamente solúvel no solo, é absorvido principalmente pelas raízes secundárias e armazenado em grande proporção nas paredes da célula. Em solução nutritiva, as raízes das plantas são capazes de absorver grandes quantidades de Pb, e a velocidade de absorção aumenta com o aumento da concentração na solução e com o tempo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O teor de Pb em plantas cultivadas em áreas submetidas à mineração é, em geral, altamente correlacionado com a concentração do metal no solo. Mas esta relação difere entre os diversos órgãos das planta.

A translocação de Pb das raízes para a parte aérea é limitada, de tal modo que o mesmo tende a se concentrar nas raízes. Segundo Adriano (1986), o movimento no apoplasto diminui o transporte do Pb no xilema porque o mesmo é complexado na forma de compostos insolúveis na parede celular, diminuindo o transporte para a parte aérea da plantas.

Aparentemente, a maior parte do Pb presente no solo encontra-se em forma indisponível para as raízes da planta.

O Pb presente na atmosfera pela queima de gasolina e de outras fontes é depositado nas folhas na forma de aerossóis (Malavolta, 1994), podendo ser absorvido em grandes quantidades pelas plantas (Adriano, 1986).

A grande variação nos teores de Pb em plantas é influenciada por fatores ambientais como a presença de anomalias geoquímicas, poluição, variação sazonal e habilidade genotípica para acumular Pb. Apesar disso, a presença natural do metal em plantas cultivadas em áreas não contaminadas parece ser constante.

É de grande interesse ambiental a habilidade das plantas em absorver o Pb, pois este fato permite a aplicação da fitorremediação para a despoluição de solos poluídos.

As plantas bioacumuladoras de Pb geralmente são vegetais folhosos, caso da alface, que cultivada em locais altamente poluídos pelo metal podem apresentar concentrações de Pb da ordem de 0,15% (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

6.3. Crômio

Ainda não há evidências da essencialidade do Cr no metabolismo das plantas, embora haja relatos de efeitos positivos deste metal no desenvolvimento de plantas cultivadas em solos com baixa concentração de Cr solúvel.

A concentração de Cr nas plantas é controlada principalmente pelos níveis do metal em forma solúvel no solo. Alguns solos podem apresentar quantidades elevadas de Cr total, mas sua disponibilidade para as plantas pode ser baixa em função da forma com que o metal se apresenta no solo.

Uma das formas de Cr absorvida pelas raízes é o Cr^{2+} , que é solúvel. As raízes de muitas plantas não têm a capacidade de reduzir o Cr^{3+} , uma das formas predominantes do metal no solo, forma insolúvel, para Cr^{2+} e então realizar a absorção. Por este motivo a absorção de Cr por muitas plantas é baixa.

A forma mais disponível de Cr para as plantas é o Cr^{6+} , que é a forma mais instável sob condições normais do solo. Há relatos sobre a fácil absorção de ânions CrO_4^{2-} pelas células da planta. Apesar disso, os mecanismos de absorção e translocação de Cr nas plantas parece ser semelhante àquelas do Fe, refletida por uma razão estável Cr/Fe nos tecidos vegetais (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O Cr é transportado em plantas como um complexo aniônico identificado nos extratos dos tecidos vegetais e no fluido do xilema.

A concentração de Cr em plantas varia com a espécie, com o solo e de acordo com o tipo de tecido e com o estágio de desenvolvimento das mesmas. Ao atingir níveis fitotóxicos, a planta mostrará sintomas de fitotoxicidade e a produtividade cairá.

As concentrações fitotóxicas de Cr na parte aérea de algumas plantas já foram determinadas, caso do tabaco (18-24 mg kg^{-1} , base seca), milho (4-8 mg kg^{-1}), cevada (10 mg kg^{-1}) e arroz (10-100 mg kg^{-1}). Em espécies de plantas sensíveis, um teor muito baixo deste metal (1-2 mg kg^{-1}) pode inibir o desenvolvimento.

A pesquisa tem demonstrado que o Cr participa do metabolismo da glicose e do colesterol. Sob este aspecto, a concentração deste metal em plantas tem recebido atenção essencial, uma

vez que o Cr parece ter importância na nutrição de animais e do homem. Melo (2002a) desenvolveu trabalho interessante sobre o papel do Cr no estresse de bovinos de leite.

Plantas forrageiras cultivadas em solo irrigado com água do Rio das Velhas e também a urina de vacas alimentadas com estas forrageiras apresentaram valores de Cr bem mais elevados do que o esperado, como se pode observar pelos dados contidos na Tabela 16. Felizmente o teor no leite apresentou-se com valor normal.

Tabela 16. Teores de crômio em plantas forrageiras irrigadas com água do Rio das Velhas, e no leite e na urina de vacas alimentadas com as forrageiras (Veado et al., 2000).

Material	Normal	Poluída
	----- Cr (mg kg ⁻¹) -----	
Forragem	0,15	27
Urina	0,008	0,5
Leite	<20	<20

6.4. Cobre

Nos tecidos da raiz, o Cu encontra-se quase totalmente complexado. No entanto, é muito fácil penetrar nas células da raiz em formas dissociadas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

A elevada capacidade dos tecidos da raiz em reter o cobre contra o transporte deste para as brotações faz com que o elemento apresenta baixa mobilidade na planta e que esta dependa dos níveis de fornecimento. Assim, a maior parte do cobre absorvido tende a ficar retido na raiz e apenas uma pequena proporção se desloca para as partes jovens das plantas, exatamente as que irão mostrar os sintomas iniciais de deficiência, quando esta ocorrer.

A distribuição do elemento dentro da planta é altamente variável. Dentro das raízes, o Cu se apresenta associado principalmente com as células da parede celular e é muito imóvel. A elevada concentração deste metal nas brotações se apresenta sempre na fase de crescimento intensivo. Assim, em algumas espécies, o cobre tende a se acumular nos órgãos reprodutivos da planta, havendo, portanto, diferença entre as espécies com relação à mobilidade do elemento. Em elevadas concentrações, o Cu tem sido encontrado nos embriões de grãos de cereais e no tecido de revestimento das sementes. Em plantas de feijoeiro, a concentração de cobre nos grãos foi de 13 mg kg⁻¹, contra 4, 3 e 8 mg kg⁻¹ na raiz, caule e folha, respectivamente (Figura 3).

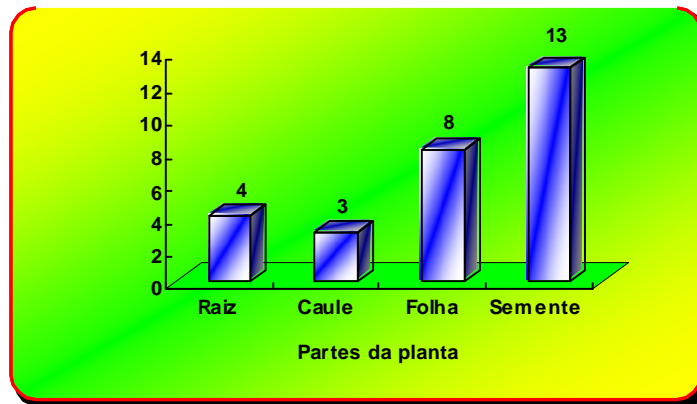


Figura 3. Distribuição de cobre em plantas de feijoeiro (Malavolta, 1994).

Algumas espécies de plantas têm boa tolerância a elevadas concentrações de Cu, podendo acumular quantidades extremamente elevadas deste metal em seus tecidos.

6.5. Manganês

O teor de Mn em plantas não é apenas um efeito das características da planta, mas também da fonte disponível de Mn que é altamente controlada pelas propriedades do solo. Geralmente, o Mn prontamente disponível está em solos ácidos e inundados.

A fitodisponibilidade do Mn para as plantas depende de uma série de propriedades do solo, a saber:

- a. solos fortemente ácidos (níveis de pH de 5,5 ou menor);
- b. condição anaeróbica e pouca aeração (solos inundados ou compactados);
- c. solos com calagem pesada (níveis de pH acima de 8,0).

A concentração de Mn em plantas correlaciona-se negativamente com o aumento do pH do solo e positivamente com o teor de matéria orgânica. Desta forma, a correção ou prevenção da toxicidade de Mn pode ser feita pela prática de calagem convencional ou práticas de drenagem do solo. O problema também pode ser resolvido mediante a seleção de plantas que tenham uma elevada tolerância ao excesso de Mn.

Há evidências de que a absorção de Mn é metabolicamente controlada, aparentemente de maneira similar a de outros cátions bivalentes como Mg^{2+} e Ca^{2+} (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). No entanto, é possível ocorrer a absorção passiva deste elemento, especialmente quando o metal se apresenta em níveis elevados e em formas disponíveis para as plantas.

Uma vez absorvido, o Mn é rapidamente translocado dentro das plantas, de tal modo que é provável que o Mn não se ligue a ligantes orgânicos insolúveis nos tecidos da raiz ou no fluido do xilema.

O Mn ocorre nos fluidos e extratos das plantas principalmente na forma catiônica livre. Uma vez que a concentração de Mn é muito menor no exsudato do floema do que nos tecidos das folhas, o fato leva a crer que o lento transporte de Mn pelos vasos do floema seja o responsável pela baixa concentração do elemento em frutos, sementes e raízes de armazenamento. Na Figura 4 é mostrada a distribuição do Mn em diferentes partes da planta de feijoeiro.

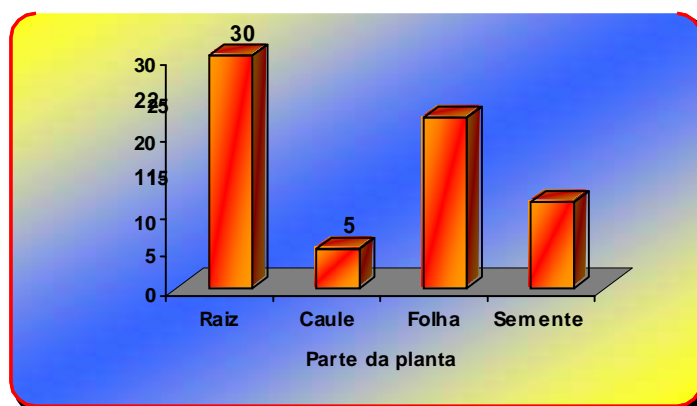


Figura 4. Distribuição de manganês em plantas de feijoeiro (Malavolta, 1994).

O Mn parece ter uma baixa mobilidade quando o fornecimento para as plantas é limitado. Os níveis críticos de Mn para muitas plantas estão entre 15-25 mg kg⁻¹ (base seca), enquanto a concentração tóxica é mais variável, dependendo de fatores do solo e da planta. Geralmente, muitas plantas são afetadas por um teor de Mn de aproximadamente 500 mg kg⁻¹ (base seca). Há informações de que algumas espécies e genótipos resistem a concentrações de 1000 mg kg⁻¹.

6.6. Níquel

Atualmente o níquel já pode ser considerado um elemento essencial para as plantas, uma vez que participa da atividade da urease (Jasmim et al., 2002).

Os efeitos estimulantes deste metal na nitrificação e mineralização de compostos contendo N-orgânico também têm sido enfatizadas.

Bactérias do gênero *Rhizobium* e *Bradyrhizobium* contêm hidrogenases, para as quais é essencial um adequado suprimento de Ni, de tal modo que sua deficiência pode afetar a fixação de N₂ atmosférico.

Assim como outros cátions bivalentes (Co²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺), o Ni²⁺ é conhecido por formar complexos e compostos orgânicos. De acordo com Adriano (1986), dependendo da natureza da matéria orgânica, esta pode fixar ou mobilizar o Ni.

O transporte e armazenamento do Ni nas plantas parecem ser controlados metabolicamente, sendo um metal móvel nas plantas, com provável acúmulo em folhas e sementes.

O Ni é pronto e rapidamente absorvido do solo pelas plantas, mas fatores pedológicos e da planta afetam sua absorção. Segundo Malavolta (1994), o fator mais pronunciado no controle da disponibilidade de Ni para as plantas é o pH do solo, havendo relação inversa entre pH e disponibilidade, de tal sorte que a prática da calagem reduz a quantidade de Ni trocável e, conseqüentemente, os riscos de fitotoxicidade e de entrada do metal na cadeia alimentar dos animais e do homem.

Em plantas sob estresse de Ni, a absorção de nutrientes, o desenvolvimento da raiz e o metabolismo são fortemente retardados. Antes que os sintomas agudos de toxicidade de Ni sejam evidentes, as concentrações elevadas deste metal nos tecidos da planta inibem a fotossíntese e transpiração. Também há relatos da baixa fixação de N₂ por plantas de soja causada pelo excesso de Ni.

Paiva (2000) relata que o Ni é transportado na planta pelo xilema como cátion e complexo orgânico, dependendo da espécie vegetal. Em tomateiro, a maior proporção é translocada como cátion, enquanto que em milho, cenoura, abóbora e amendoim, o transporte de Ni ocorre na forma de complexos orgânicos.

O teor normal de Ni na matéria seca de plantas varia de 0,1 a 5 mg kg⁻¹, dependendo da espécie, parte da planta, estágio fenológico, conteúdo no solo, acidez do solo, entre outros fatores. Em geral, a toxidez de Ni se expressa quando sua concentração na matéria seca das plantas é maior que 50 mg kg⁻¹, à exceção das espécies acumuladoras e hiperacumuladoras. Geralmente, as quantidades excessivas ou tóxicas deste metal em muitas espécies de plantas variam de 10-100 mg kg⁻¹ (base seca). Espécies mais sensíveis são afetadas por concentrações muito menores do elemento, na faixa 10-30 mg kg⁻¹ (base seca). Várias espécies são conhecidas por sua grande tolerância e hiperacúmulo de Ni. Normalmente, essas espécies são também acumuladoras de Co (Paiva, 2000).

A Figura 4a mostra a distribuição de cobre, manganês, zinco e níquel nas várias partes da planta de milho cultivada em Latossolo Vermelho eutoférrico que recebeu 10 Mg ha⁻¹ de lodo de esgot (ETE-BARUERI), base seca, por 3 anos consecutivos (Melo, 2002b).

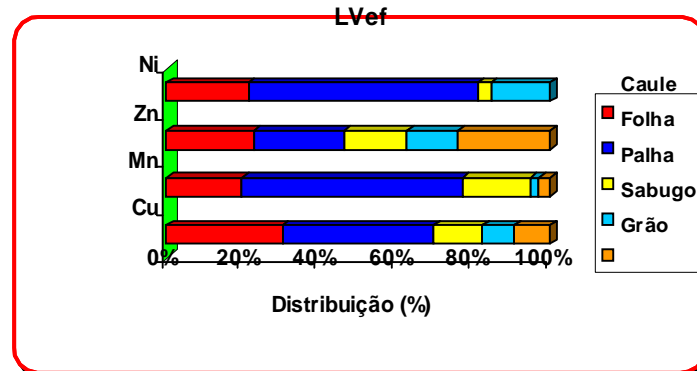


Figura 4a. Distribuição dos metais pesados cobre, manganês, zinco e níquel em plantas de milho cultivadas em solo LVef tratado com 10 Mg ha⁻¹ lodo de esgoto (ETE-BARUERI), base seca, base seca, por 3 anos consecutivos. (Melo, 2002b).

A Figura 4b, por seu turno, mostra a distribuição dos mesmos metais em plantas de milho cultivadas em solo Latossolo Vermelho distroférrico que recebeu 10 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto (ETE-BARUERI), base seca, base seca, por 3 anos consecutivos.

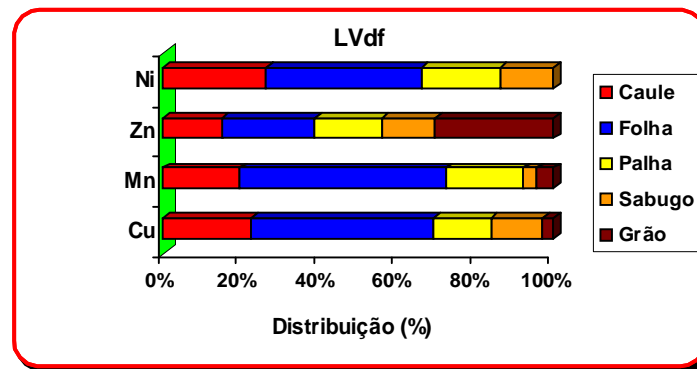


Figura 4b. Distribuição dos metais pesados cobre, manganês, zinco e níquel em plantas de milho cultivadas em solo LVdf tratado com 10 Mg ha⁻¹ lodo de esgoto (ETE-BARUERI), base seca, base seca, por 3 anos consecutivos. (Melo, 2002b).

Como se pode observar pela análise das Figuras 4a e 4b, o Ni não foi detectado no grão de milho (valor abaixo do limite de detecção do método). O Zn apresentou distribuição mais ou menos dentro da planta, enquanto os demais metais tenderam a se concentrar nas folhas. O Zn foi o metal que apareceu em maior concentração no grão.

6.7. Zinco

A forma pela qual o zinco é absorvido pelas raízes ainda não foi totalmente esclarecida, mas há relatos de que apenas Zn^{2+} é absorvido pelas raízes de milho e que concentrações muito baixas dessa espécie iônica são adequadas para o desenvolvimento das plantas.

A velocidade de absorção de Zn varia em função da espécie e do estágio de desenvolvimento da planta. No caso de plantas de milho, a máxima velocidade de absorção ocorre por volta dos 60 dias após a semeadura.

A composição da solução nutritiva, especialmente a presença de Ca, é de grande importância na absorção do Zn.

Alguns autores consideram o Zn altamente móvel no interior das plantas, enquanto outros consideram que este tenha uma mobilidade intermediária. Na verdade, quando este elemento é fornecido em grandes quantidades às plantas, várias espécies translocam quantidades apreciáveis de Zn das folhas velhas para os órgãos de produção; mas quando o elemento se encontra em concentrações deficitárias, as mesmas espécies apresentam baixa mobilidade do metal. A presença de frações de Zn ligados a compostos orgânicos de baixo peso molecular nos fluidos do xilema e outros extratos dos tecidos das plantas pode justificar a elevada mobilidade na planta (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Quando em elevadas concentrações no solo, o Zn pode ser translocado das raízes para a parte aérea, concentrando-se no cloroplasto, nos fluidos do vacúolo e nas membranas da célula.

A poluição ambiental por Zn influencia de modo significativo as concentrações deste metal nas plantas e os órgãos em que o mesmo se acumula. Em ecossistemas onde há deposição atmosférica de Zn, a parte aérea das plantas provavelmente apresentará maiores concentrações do metal. Por outro lado, plantas que se desenvolvem em solos contaminados pelo metal acumulam grande parte dele nas raízes.

Em plantas de feijoeiro a concentração de Zn é menor no caule e mais elevada na semente, evidenciando seu deslocamento das raízes, que também apresentam concentração elevada do metal, para os órgãos de reprodução (Figura 5). A concentração de zinco nas folhas também é elevada, atingindo aproximadamente a mesma concentração do metal pesado nas raízes da planta.

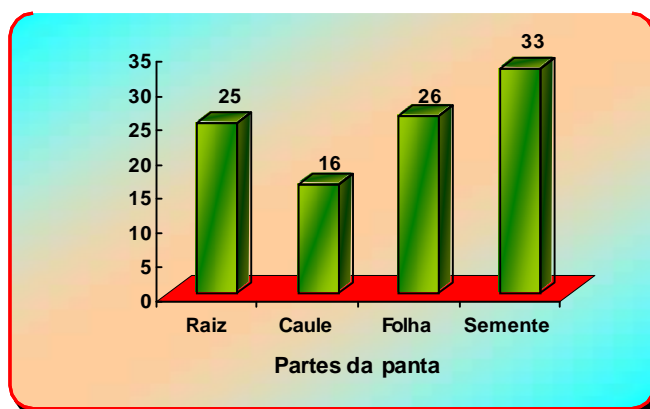


Figura 5. Distribuição de manganês em plantas de feijoeiro (Malavolta, 1994).

6.8. Arsênio e selênio

Ainda hoje as informações sobre os mecanismos de absorção, movimentação e concentração do As e do Se nas plantas são limitado, tendo em vista as dificuldades metodológicas de análise.

O As é um elemento que é pouco translocado para a parte aérea, com baixo nível de transferência na cadeia trófica (Berton, 2000).

Plantas forrageiras cultivadas em solo irrigado com água do Rio das Velhas e também a urina de vacas alimentadas com estas forrageiras apresentaram valores de As bem mais elevados do que o esperado, como se pode observar pelos dados contidos na Tabela 17. Felizmente o teor no leite apresentou-se com valor normal.

Tabela 17. Teores de arsênio em plantas forrageiras irrigadas com água do Rio das Velhas, e no leite e na urina de vacas alimentadas com as forrageiras (Veado et al., 2000).

Material	Normal	Poluída
	----- As (mg kg ⁻¹) -----	
Forragem	0,2	4,4
Urina	0,05	0,4
Leite	<0,1	<0,1

O Se é absorvido pelas plantas predominantemente na forma de selenato. Quando presente no solo em baixas concentrações, o elemento pode provocar efeitos estimulantes nas plantas.

!!

7. Uso agrícola do lodo de esgoto e metais pesados

Os metais pesados que mais têm sido estudados, seja no solo ou na planta, são cobre, ferro, manganês e zinco. Este fato pode ser justificado por dois motivos principais: a. estes metais pesados são também micronutrientes das plantas, o que tem despertado interesse pelo seu estudo sobre o ponto de vista da nutrição mineral das plantas para fins de previsão da disponibilidade no solo e da necessidade de suplementação por meio de fertilizantes, seja por aplicação direta no solo ou por pulverização foliar. b. o interesse há muito despertado com relação a Cu, Fe, Mn e Zn levou ao desenvolvimento de métodos, hoje facilmente executados em grande número de laboratórios.

No caso dos outros metais pesados, principalmente As, Hg e Se, ainda hoje poucos são os laboratórios aptos a detectarem-nos em baixas concentrações em amostras de solo, de planta e de resíduos em geral, pelo fato de a metodologia ser mais sofisticada e pela inexistência de equipamentos como gerador de hidretos e forno de grafite.

Desta forma, poucos são ainda os dados disponíveis sobre o efeito do lodo de esgoto aplicado na agricultura nos metais pesados como As, Se, Hg.

7.1. Efeitos no solo

7.1.1. Formas

Quando se fala em teores totais de metais pesados no solo é preciso ter em mente a metodologia usada na determinação. Algumas metodologias, apesar de denominarem o valor obtido como de total, na verdade não o é. Assim, a metodologia USEPA (1986), que dissolve a amostra de solo com HNO_3 , HCl e H_2O_2 concentrados e a quente, na realidade não determinam o conteúdo total do metal pesado. Para que o teor total seja obtido é preciso conseguir a dissolução total da amostra, o que se consegue por uma complementação da digestão com HF a quente.

É evidente que, quando se adiciona um metal pesado no solo pela adição de um resíduo, de um agroquímico ou simplesmente pela deposição atmosférica, se este metal não for removido do ambiente por lixiviação ou pela remoção pelas culturas, seu teor no solo tem que aumentar. Às vezes tal pode não ser detectado pelo tipo de metodologia usada na determinação do conteúdo total de metais.

Com relação aos aumentos nos teores extraíveis de metais pesados pela aplicação de lodo de esgoto no solo, há que se considerar o tipo de extrator utilizado e sua relação com a absorção pelas plantas.

Vários têm sido os extratores utilizados para extrair metais pesados do solo e estimar sua disponibilidade para as plantas, sendo os mais comuns soluções ácidas (HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Mehlich 1), soluções contendo quelantes e ácidos (Mehlich 3), soluções de agentes quelantes (EDTA, DTPA-pH 7,3, segundo Lindsay & Norvell, 1978, DTPA-TEA- pH 7,3), soluções de sais neutros (CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, acetato de amônio). Todavia, nenhum deles até o momento se mostrou eficiente na estimativa da disponibilidade de Cd, Cr, Ni, e Pb para as plantas (Anjos & Mattiazzo, 2001; Mattiazzo et al., 2001). Mais recentemente vem sendo estudado o uso de ácidos orgânicos da rizosfera para estimar a disponibilidade para as plantas de metais pesados oriundos da aplicação do lodo de esgoto ao solo e os resultados parecem promissores (Pires, 2003).

Revoredo et al. (2004) avaliaram formas de cobre em latossolo tratado com compostos obtidos com lodo de esgoto (ETE-FRANCA) e bagaço-de-cana e cultivado com tomateiro em vasos com 24 L de capacidade, observando que o metal não foi detectado nas frações solúvel em água, trocável e ligado a óxidos de Mn, predominando nas frações residual e óxidos de Fe, exatamente as mais resistentes.

Complexos orgânicos solúveis de Zn, presentes principalmente em resíduos de esgoto municipais, são de alta mobilidade no solo, estando, portanto, facilmente disponível para as plantas.

Alguns problemas com contaminação de solo com Zn estão relacionados com a especiação do metal. Em solo arenoso com pH 6,1 e com 1,25% de matéria orgânica que recebeu lodo de esgoto enriquecido com Zn, observou-se a presença de 3-21% de espécies de Zn facilmente disponíveis e 21-34% de espécies fracamente ligadas ou trocáveis, em relação ao conteúdo total do elemento no solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Oliveira (1995) estudou o efeito de doses de lodo de esgoto ($0, 50, 100$ e 150 Mg ha^{-1}) em Areia Quartzosa e Latossolo Roxo em condições de casa de vegetação e sob dois níveis de pH sobre o Zn e encontrou aumento na disponibilidade do metal somente quando se aplicava a maior dose.

Nos Estados Unidos, o tratamento do solo por lodo de esgoto com altas concentrações de Pb e por longos períodos levou a uma concentração do metal de 425 mg kg^{-1} , sendo que a concentração do solo não tratado era de 47 mg kg^{-1} (WHO, 1989).

Oliveira (1995) estudou o efeito de doses de lodo de esgoto (0, 50, 100 e 150 Mg ha⁻¹) em Areia Quartzosa e Latossolo Roxo em casa de vegetação e sob dois níveis de pH sobre o metal pesado Cr, detectando aumento na disponibilidade somente na maior dose.

O comportamento do Ni no solo, principalmente quando adicionado na forma de lodo de esgoto, ainda é muito pouco conhecido. Somente agora trabalhos vêm sendo desenvolvidos com este objetivo, principalmente tendo em visto o elevado teor do metal encontrado em lodos de esgoto obtidos em regiões metropolitanas.

Reis (2002) estudou a distribuição do Ni, quando adicionado ao solo na forma de cloreto de níquel e na forma de lodo de esgoto, em condições de casa de vegetação, usando dois tipos de solo (Argissolo Vermelho Amarelo distrófico-PVAd e Nitossolo Vermelho distrófico latossólico-NVd). Em dois experimentos estudou o efeito de duas doses de Ni como cloreto de níquel (21 e 42 kg ha⁻¹) sob dois conteúdos de matéria orgânica e dois níveis de pH, obtidos pela adição de turfa e pela calagem. Em um terceiro experimento testou a aplicação de 4 diferentes lodos de esgotos na dose 150 Mg ha⁻¹. Após períodos de incubação de 120 e 150 dias (teste com cloreto e com lodo de esgoto), cultivou alface por 50 dias nos mesmos vasos. A calagem foi o fator que mais afetou as formas de Ni no solo, reduzindo a fração trocável e aumentando a fração ligada à matéria orgânica e aos óxidos. A turfa aumentou a fração trocável e diminuiu as frações ligadas à matéria orgânica e aos óxidos. A distribuição do metal, quando adicionado pelo lodo de esgoto foi semelhante à distribuição nos resíduos, predominado nas frações mais fortemente retidas, conferindo ao metal comportamento distinto da forma NiCl₂, de tal maneira que as equações obtidas no estudo com cloreto de níquel foram ineficientes em prever o comportamento do Ni adicionado pelo lodo de esgoto. As adições mais baixas de calcário e turfa resultaram em teores mais elevados de Ni solúvel e livre, que aumentaram com a dose de NiCl₂. A dose de Ni adicionado, seja pelo cloreto de níquel seja pelo lodo de esgoto, correlacionou-se com o Ni absorvido pela planta. No PVAd a determinação do Ni livre foi importante para prever a biodisponibilidade do metal para a alface.

Oliveira (1995) estudou o efeito de doses de lodo de esgoto (0, 50, 100 e 150 Mg ha⁻¹) em Areia Quartzosa e Latossolo Roxo em casa de vegetação e sob dois níveis de pH sobre os metal pesado Ni, observando aumento na disponibilidade somente na maior dose.

Revoredo & Melo (2004) contaminaram lodo de esgoto originário (ETE-BARUERI) com Ni (NiCl₂) para atingir concentrações de 280, 420, 630 e 945 mg Kg⁻¹ lodo de esgoto (base seca). Após adição do sal de níquel o lodo de esgoto foi incubado por 60 dias, mantendo-se a umidade em torno de 70% da capacidade de retenção. O lodo assim obtido foi incorporado a

um Latossolo Vermelho distroférico mantido em vasos com capacidade para 10 L em dose equivalente a 10 Mg ha^{-1} , que foi cultivado com sorgo. Amostras de solo obtidas aos 60 dias após a semeadura foram analisadas com relação ao conteúdo em Ni nas frações da matéria orgânica, sendo que a quase totalidade do metal foi encontrada na fração humina (Figura 6).

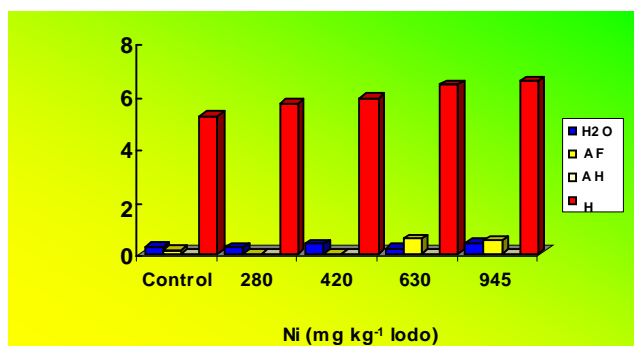


Figura 6. Teores de Ni nas frações da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho distroférico que recebeu 10 Mg ha^{-1} de lodo de esgoto contaminado artificialmente com NiCl_2 e cultivado com sorgo por 60 dias (Revoredo & Melo, 2004).

Em Latossolo Vermelho distroférico cultivado com milho por 6 anos consecutivos e recebendo anualmente aplicação de lodo de esgoto (ETE-BARUERI), o Ni também se concentrou na fração humina e grande parte do mesmo não foi extraído pelo ataque com HCl e HNO_3 concentrados e a quente, somente sendo detectado após ataque com HF , como se pode observar pelos dados contidos na Figura 7 (Aguiar et al., 2004). No solo que não recebeu lodo de esgoto, 63% não foi extraído pelo ataque com $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ concentrados a quente, valores estes de 40, 49 e 60% após aplicação de 30, 60 e $67,5 \text{ Mg ha}^{-1}$ de lodo de esgoto (base seca) em um período de 6 anos (Figura 8).

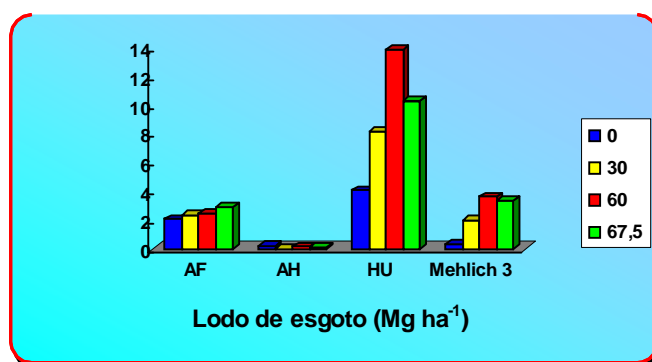


Figura 7. Níquel nas frações da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho distroférico tratado com doses crescentes de lodo de esgoto e cultivado com milho por 6 anos (Aguiar et al. 2004).

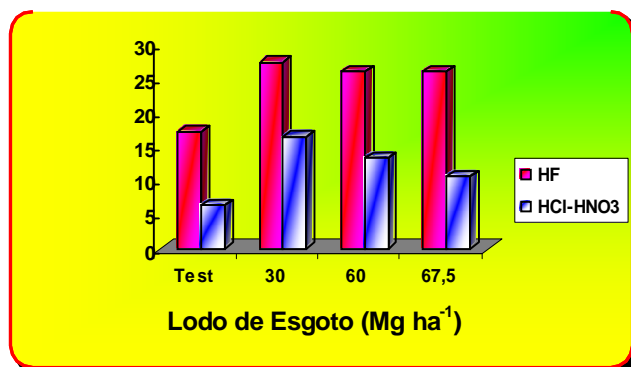


Figura 8. Níquel "total" (USEPA, 1986) e total (HF) em Latossolo Vermelho distroférico tratado com doses crescentes de lodo de esgoto e cultivado com milho por 6 anos (Aguiar et al., 2004).

7.1.4. Mobilidade no perfil do solo

Como já visto, a mobilidade dos metais pesados no solo depende de uma série de fatores do solo e do clima.

Entre os fatores do solo estão o conteúdo e a qualidade da matéria orgânica, o conteúdo de óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio, o pH e o potencial de redox.

Em assim sendo, quando se adiciona lodo de esgoto a um solo agrícola, os metais presentes em sua composição vão ser transformados de acordo com as condições edafoclimáticas, podendo assumir formas solúveis, que poderão ser absorvidas pela plantas, migrarem em profundidade no perfil do solo ou serem redistribuídos entre os diferentes componentes do solo.

Cobre

Os estudos têm demonstrado que o Cu apresenta baixa mobilidade no solo, acumulando-se na superfície do mesmo (Sheppard & Thibault, 1992).

Em condições de campo, dois latossolos que receberam doses de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) de 2,5; 5,0 e 10,0 Mg ha⁻¹ (base seca) e foram cultivados com milho por 3 anos consecutivos o Cu apresentou-se imóvel tanto em Latossolo Vermelho eutroférico como em Latossolo Vermelho distroférico, como se pode observar pela Figura 9 (Melo, 2002b).

Apenas nas camadas 0-5 e 5-10 cm do LVdf houve efeito de doses de lodo de esgoto, o que se justifica pelo fato de o resíduo ter sido incorporado na camada 0-10 cm

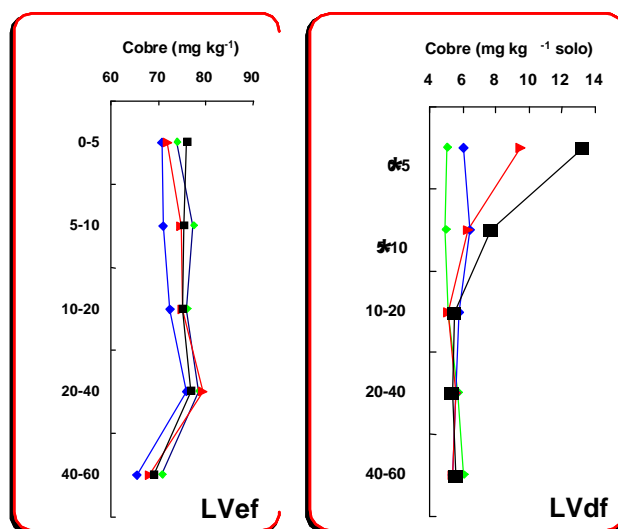


Figura 9. Distribuição do cobre total (método USEPA, 1995) em perfil de Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distroférico tratados com doses crescentes de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) por 3 anos consecutivos e cultivados com milho (Melo, 2002b). * Houve efeito significativo de dose. Legenda: verde= testemunha, sem adição de lodo de esgoto e fertilização mineral; azul= 2,5 Mg lodo de esgoto ha⁻¹; vermelho= 5,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹ e preto= 10,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹.

Zinco

Os estudos têm demonstrado que o Zn é relativamente móvel no perfil do solo, oferecendo riscos em relação à contaminação das águas subterrâneas (Sheppard & Thibault, 1992).

A concentração de Zn em LVef e LVdf que receberam aplicações de lodo de esgoto por 3 anos consecutivos nas doses 0, 2,5; 5,0 e 10 Mg ha⁻¹ (ETE-BARUERI), base seca, e foram cultivados com milho em condições de campo, somente aumentou nas camadas 0-5 e 5-10 cm, locais onde o resíduo foi incorporado (Figura 10). Não se detectou movimentação vertical do metal no perfil do solo (Melo, 2002b):

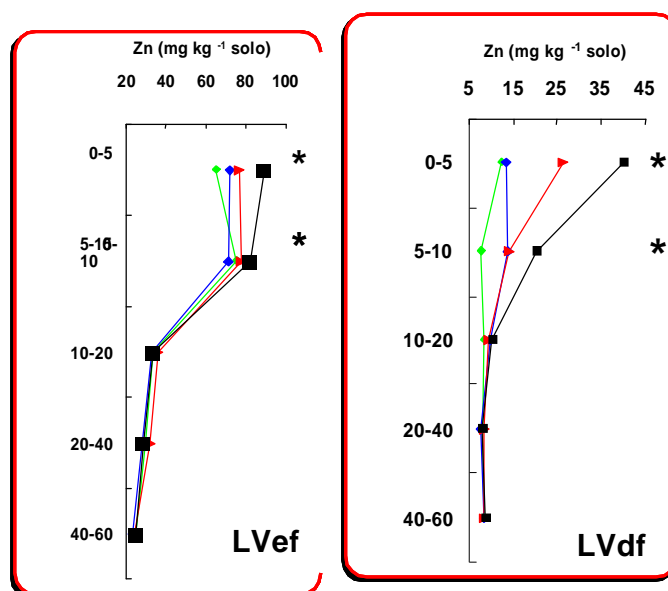


Figura 10. Distribuição do zinco total (método USEPA, 1995) em perfil de Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distroférico tratados com doses crescentes de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) por 3 anos consecutivos e cultivados com milho (Melo, 2002b). * Houve efeito significativo de dose. Legenda: verde= testemunha, sem adição de lodo de esgoto e fertilização mineral; azul= 2,5 Mg lodo de esgoto ha⁻¹; vermelho= 5,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹ e preto= 10,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹.

Cádmio

Os estudos têm demonstrado que o Cd é relativamente móvel no perfil do solo, oferecendo, desta forma, riscos em relação à contaminação das águas subterrâneas (Sheppard & Thibault, 1992).

A proporção de Cd organicamente ligado na solução do solo foi pequena em solos que receberam quantidades elevadas de lodo de esgoto, cerca de 13%.

Juliatti et al. (2002) não observaram movimentação vertical do Cd ao estudarem a mobilidade e biodisponibilidade do Cd para a cultura do milho em colunas de Latossolo Vermelho distrófico e Nitossolo submetidos à calagem para elevar o pH a 6,0, tratado com lodo de esgoto (SANEPAR) na dose 6 Mg ha⁻¹ (base seca) contaminado artificialmente com Cd (0, 2500, 5000 mg Cd kg⁻¹) ou Cd+Pb (2500 Cd+2500 Pb e 5000 Cd+5000 Pb em mg kg⁻¹) pela adição de CdCl₂ e PbCl₂ e incorporado na camada 0-0,20 m.

Prado & Juliatti (2003) também não encontraram a presença de Cd no lixiviado em amostras obtidas 1, 5 e 12 semanas de incubação ao realizarem estudo semelhante com lodo

de esgoto obtido na ETE do SANEPAR (Maringá, PR) em Latossolo Vermelho distrófico (argila= 32% e V%= 70) e Nitossolo (argila= 52% e V%= 70), irrigando o solo contido na coluna uma vez por semana com o equivalente ao dobro da máxima precipitação na região (Maringá, PR) nos últimos 21 anos (304 mm ou 1,52 L vaso⁻¹).

A estimativa de meia vida do Cd no solo varia de 15 a 1.100 anos, de tal modo que há necessidade de um monitoramento por longo período.

Em condições de campo, dois latossolos que receberam por 3 anos consecutivos doses de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) de 2,5; 5,0 e 10,0 Mg ha⁻¹ (base seca) e foram cultivados com milho mostraram efeito de dose sobre a concentração do metal apenas na camada 0-5 cm e apenas no LVdf o tratamento com maior dose de resíduo apresentou concentração mais elevada que a testemunha (Figura 11), A autora não detectou movimentação vertical no perfil do solo, ao contrário, nas camadas mais profundas do LVdf os tratamentos com lodo de esgoto mostraram concentrações mais baixas de Cd, provavelmente devido à imobilização por óxidos (Melo, 2002b).

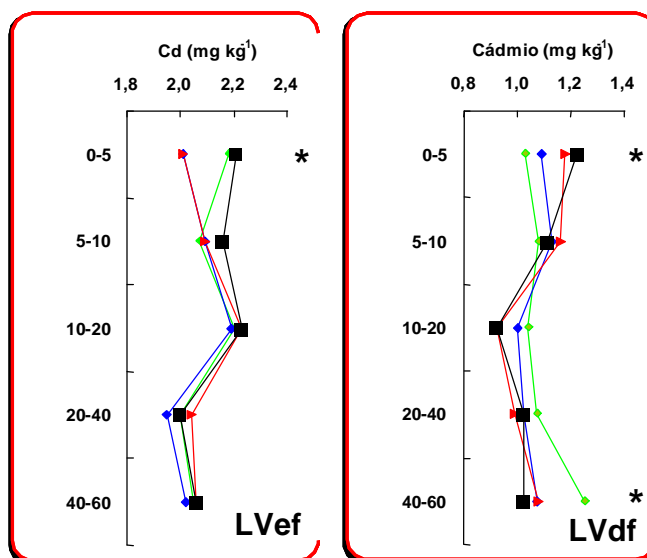


Figura 11. Distribuição de cádmio total (método USEPA, 1995) em perfis de Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distroférico tratados com doses crescentes de lodo de esgoto por 3 anos consecutivos e cultivados com milho (Melo, 2002b). * Houve efeito significativo de dose. Legenda: verde= testemunha, sem adição de lodo de esgoto e fertilização mineral; azul= 2,5 Mg lodo de esgoto ha⁻¹; vermelho= 5,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹ e preto= 10,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹.

Chumbo

A mobilidade do Pb no solo e sua disponibilidade para as plantas são fortemente reguladas pelo pH e pela matéria orgânica. Em pH $\cdot 5$ e com teor de matéria orgânica maior que 5%, o Pb é fortemente retido e permanece na camada 2,5-5 cm. Em pH na faixa 4-6, os complexos orgânicos tornam-se solúveis e o Pb pode mover-se para as camadas inferiores do solo ou ser absorvido pela plantas. Em pH entre 6 e 8 e elevado teor de matéria orgânica, o Pb forma complexos insolúveis com a matéria orgânica, mas se o teor de matéria orgânica for baixo, ocorre a formação de óxidos hidratados de Pb ou a formação de precipitados de carbonatos e fosfatos de Pb. Desta forma, na maioria dos casos a mobilidade vertical do Pb no perfil do solo é muito pequena, a não ser em condições especiais, como pH muito baixo ou concentração de Pb nas proximidades ou acima da CTC

Os estudos têm demonstrado que Pb apresenta baixa mobilidade no solo, acumulando-se na superfície do mesmo (Sheppard & Thibault, 1992).

Segundo Malavolta (1994), o chumbo acumula-se nos primeiros 15 cm da superfície do solo e sua concentração decresce com a profundidade, embora às vezes possa descer pelo perfil até os 30-45 cm de profundidade.

Em LVef e LVdf que receberam por 3 anos consecutivos doses de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) de 2,5; 5,0 e 10,0 Mg ha⁻¹ (base seca) e foram cultivados com milho, a dose de resíduo não afetou de modo significativo a concentração do metal, como se pode observar pela Figura 12 (Melo, 2002b). No LVef houve um aumento na concentração de Pb na profundidade 10-20 cm, ou seja, logo abaixo da camada de incorporação do lodo de esgoto, nas doses intermediárias do resíduo, resultado este que pode ter sido um efeito de amostragem ou mesmo de um efeito de ação de massa, em que concentrações mais elevadas de Pb levaram-no a uma maior imobilização.

Barriquelo et al. (2003) coletaram um Latossolo Vermelho Escuro (Maringá, PR) de 20 em 20 cm até a profundidade de 80 cm e colocaram em um lisímetro com 10 cm de diâmetro e 80 cm de altura e incorporaram na camada 0-20 cm o equivalente a 6 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto (SANEPAR) contaminado com 0, 2.500 e 5.000 mg kg⁻¹ de Pb (PbCl₂), mantendo-se o pH em 6,5 por meio de calagem (CaCO₃+MgCO₃ 3:1). Plantas de milho foram cultivadas por 75 dias, sendo irrigadas a cada semana com o dobro da máxima precipitação ocorrida na região nos últimos 25 anos (151,5 mm) de modo a garantir percolação. Os resultados mostraram que o Pb não se moveu no perfil do solo.

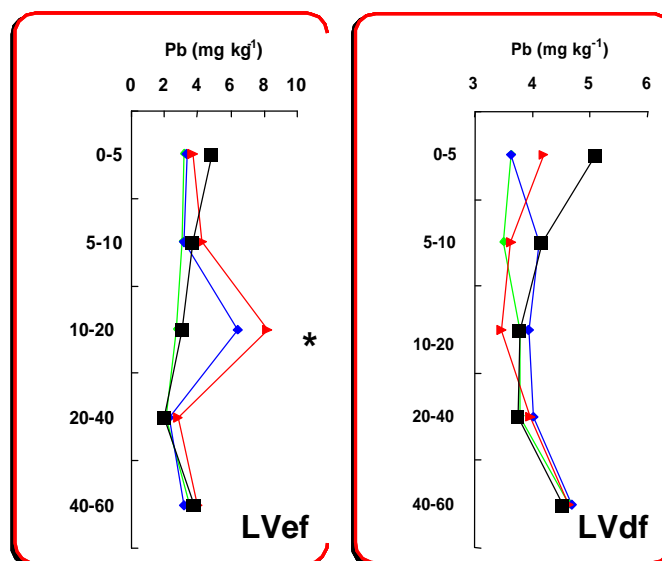


Figura 12. Distribuição de chumbo total (método USEPA, 1995) em perfis de Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distroférico tratados com doses crescentes de lodo de esgoto por 3 anos consecutivos e cultivados com milho (Melo, 2002b). * Houve efeito significativo de dose. Legenda: verde= testemunha, sem adição de lodo de esgoto e fertilização mineral; azul= 2,5 Mg lodo de esgoto ha⁻¹; vermelho= 5,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹ e preto= 10,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹.

Manganês

Os estudos têm demonstrado que o Mn, é relativamente móvel no perfil do solo, podendo mover-se em profundidade, o que oferece riscos de contaminação das águas subterrâneas com o metal pesado (Sheppard & Thibault, 1992).

Em condições de campo, LVef e LVdf que receberam por 3 anos consecutivos doses de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) de 2,5; 5,0 e 10,0 Mg ha⁻¹ (base seca) e foram cultivados com milho não mostraram variações significativas na concentração de manganês, assim como não houve evidência da migração do metal em profundidade, como se pode observar pela Figura 13 (Melo, 2002b). No LVdf, inclusive, houve tendência de maiores concentrações de Mn no tratamento testemunha, ou seja, no que não recebeu lodo de esgoto e foi fertilizado com fertilizantes minerais.

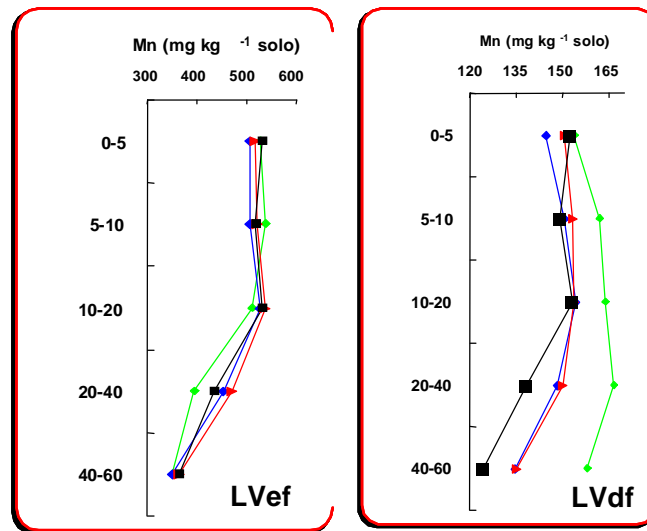


Figura 13. Distribuição de manganês total (método USEPA, 1995) em perfis de Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distroférico tratados com doses crescentes de lodo de esgoto por 3 anos consecutivos e cultivados com milho (Melo, 2002b). * Houve efeito significativo de dose. Legenda: verde= testemunha, sem adição de lodo de esgoto e fertilização mineral; azul= 2,5 Mg lodo de esgoto ha⁻¹; vermelho= 5,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹ e preto= 10,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹.

Crômio

Os estudos têm demonstrado que Cr apresenta baixa mobilidade no solo, acumulando-se na superfície do mesmo (Sheppard & Thibault, 1992).

Em condições de campo, dois latossolos que receberam por 3 anos consecutivos doses de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) de 2,5; 5,0 e 10,0 Mg ha⁻¹ (base seca) e foram cultivados com milho, Melo (2002b) observou que os dois solos apresentaram comportamento diferente em relação à concentração de crômio: no LVdf houve efeito de doses de lodo de esgoto em todas as profundidades, com tendência de aumento em profundidade, evidenciando mobilidade do metal no perfil do solo, enquanto no LVef apenas na profundidade 20-40 cm se detectou diferença entre os tratamentos, sendo que a dose 5,0 Mg ha⁻¹ apresentou as concentrações mais elevadas (Figura 14). No LVef a concentração de Cr tendeu a diminuir com a profundidade.

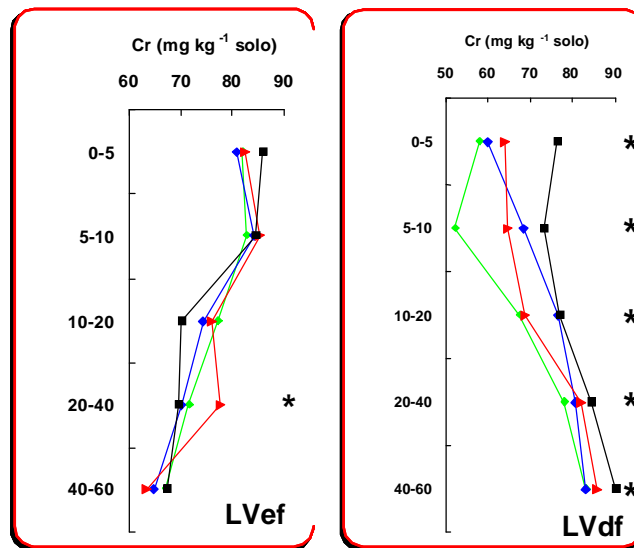


Figura 14. Distribuição de crômio total (método USEPA, 1995) em perfis de Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distroférico tratados com doses crescentes de lodo de esgoto por 3 anos consecutivos e cultivados com milho (Melo, 2002b). * Houve efeito significativo de dose. Legenda: verde= testemunha, sem adição de lodo de esgoto e fertilização mineral; azul= 2,5 Mg lodo de esgoto ha⁻¹; vermelho= 5,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹ e preto= 10,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹.

Níquel

Os resultados obtidos sobre a movimentação do Ni no perfil do solo parecem ser conflitantes, mas é provável que os dados discrepantes obtidos estejam relacionados às propriedades dos solos estudados.

Segundo Sheppard & Thibault (1992) o Ni é relativamente móvel no perfil do solo, podendo vir a contaminar as águas subterrâneas em solos poluídos com o metal pesado.

Chang et al. (1984), em estudo de seis anos sobre aplicação de lodo de esgoto, constataram que 90% do metal contido no resíduo permaneceram nos primeiros 15 cm de profundidade.

Embora a matéria orgânica seja capaz de mobilizar o Ni de carbonatos e óxidos e diminuir a sorção em argilas, a ligação deste metal com os ligantes orgânicos parece não ser muito forte (Melo, 2002b). Ligantes complexantes tais como o SO₄²⁻ e ácidos orgânicos reduzem a sorção de Ni. Assim, este metal tende a ser muito móvel em solos com alta capacidade de complexação, ou seja, ricos em matéria orgânica.

Oliveira & Mattiazzo (2001), estudando a movimentação de Ni em Latossolo amarelo distrófico após sucessivas aplicações de lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar, concluíram que a mobilidade não foi bem caracterizada, uma vez que os limites de detecção do método empregado (espectrofotometria de absorção atômica e HCl 0,1 mol L⁻¹ como extrator).

Também com um Latossolo Amarelo distrófico, Oliveira et al. (2002), avaliando o efeito de aplicações sucessivas de composto de lixo urbano sobre a movimentação em profundidade do Ni também não observaram evidência de movimentação.

De acordo com Silva et al. (2003), a disponibilidade de Ni é inversamente proporcional ao pH e à matéria orgânica, que pode fixar ou mobilizar o Ni de acordo com sua natureza. A adição de matéria orgânica ao solo aumenta sua capacidade de troca iônica e torna o Ni menos disponível. Em experimento conduzido em dois Latossolo Vermelho Escuro, um de textura argilosa e outro de textura média, Camargo et al. (1989) observaram que a adsorção de Ni nestes solos correlacionou-se com o pH e com o conteúdo em carbono orgânico.

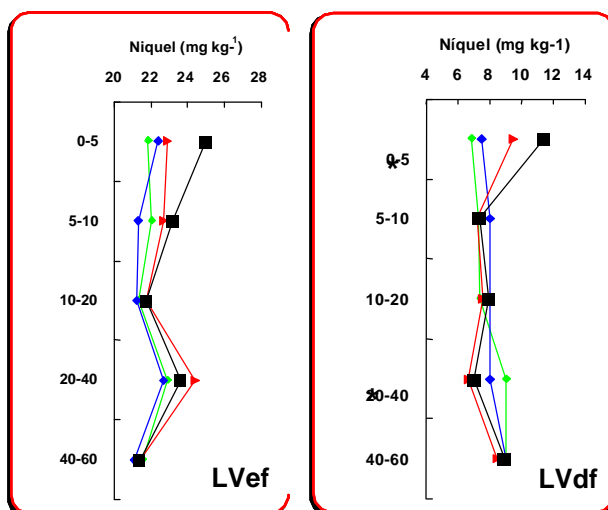


Figura 15. Níquel total (método USEPA, 1995) em perfis de Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distroférico tratado com doses crescentes de lodo de esgoto por 3 anos consecutivos e cultivado com milho (Melo, 2002b). * Houve efeito significativo de dose. Legenda: verde= testemunha, sem adição de lodo de esgoto e fertilização mineral; azul= 2,5 Mg lodo de esgoto ha⁻¹; vermelho= 5,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹ e preto= 10,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹.

Em condições de campo, dois latossolos, um LVef e um LVdf, que receberam por 3 anos consecutivos doses de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) de 2,5; 5,0 e 10,0 Mg ha⁻¹ (base seca)

e foram cultivados com milho, não tiveram a concentração de níquel afetada pelos tratamentos em qualquer das profundidades, conforme mostra a Figura 15 (Melo, 2002b).

7.2. Efeitos nas plantas

7.2.1. Fitodisponibilidade

Os metais pesados contidos no lodo de esgoto, dependendo das condições edafoclimáticas, em dado momento podem se encontrar em formas disponíveis para as plantas e, dependendo da cultura presente, podem ser absorvidos em maior ou menor quantidade.

De maneira geral, em solos calcários, cerca de 1% do total de metais pesados incorporados ao solo através de lodo de esgoto é absorvido pelas plantas (Chang et al., 1987).

Cobre

Oliveira (1995) estudou o efeito de doses de lodo de esgoto (0, 50, 100 e 150 Mg ha⁻¹) em Areia Quartzosa e Latossolo Roxo em casa de vegetação sob dois níveis de pH sobre a disponibilidade do cobre, e os resultados mostraram que o aumento na disponibilidade somente ocorreu na maior dose testada.

Silva et al. (1998) encontraram aumento na absorção de cobre por plantas de cana-de-açúcar ao aplicarem lodo de esgoto, enquanto Berton et al. (1989) e Defelipo et al. (1991) obtiveram baixa resposta para plantas de milho, o que atribuíram à quelação do metal pela matéria orgânica, fato também observado pela aplicação conjunto de lodo de esgoto e carbonato de cálcio (Berton et al., 1997a). Ainda para plantas de milho, Berton et al. (1997b) encontraram aumento na quantidade de Cu absorvido pela aplicação de lodo de esgoto natural ou peletizado.

Marques (1996) e Simonete (2001) verificaram comportamento linear crescente do Cu acumulado pelas plantas com as doses do resíduo aplicadas. Os resultados obtidos em LR podem ser justificados pela adsorção do Cu e pela tendência em formar complexos de baixa mobilidade com a matéria orgânica, uma vez que o solo apresentava elevado teor de matéria orgânica.

Simonete & Kiehl (2002) adicionaram 0, 10, 20, 30, 40 e 50 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, (ETE-PIRACICABA) a vasos contendo um Argissolo Vermelho amarelo eutrófico,

incubaram por 30 dias e cultivaram milho por 50 dias. A aplicação do lodo de esgoto aumentou os teores de Cu, Fe, Mn e Zn disponíveis no solo assim como seu acúmulo nas plantas.

Em experimento de campo com 3 anos de duração em dois latossolos tratados com doses crescentes de lodo de esgoto (ETE-BARUERI), Melo (2002b) encontrou que em todos os tratamentos no LVdf as plantas de milho apresentaram teores de cobre dentro da faixa considerada adequada ($6-20 \text{ mg kg}^{-1}$, de acordo com Malavolta et al., 1997), e até mesmo superior ao nível crítico (9 mg kg^{-1} segundo Trani et al., 1983), não havendo diferença entre os tratamentos (Figura 16). No LVdf os resultados foram semelhantes, mas os teores foliares de cobre estiveram abaixo do nível crítico e a testemunha apresentou maior concentração que a dose $2,5 \text{ Mg ha}^{-1}$ de lodo de esgoto.

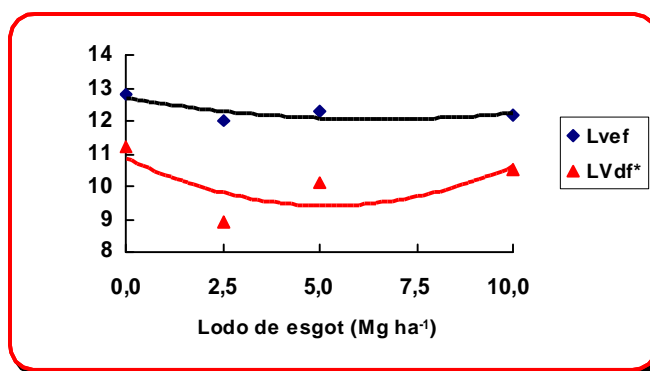


Figura 16. Concentração de cobre em folha de milho (folha da diagnose foliar) cultivado em LVef e LVdf tratado com doses crescentes de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) por 3 anos consecutivos (Melo, 2002b). *. Na legenda indica efeito significativo de dose pelo teste F.

Revoredo et al. (2004) avaliaram formas de cobre em latossolo tratado com compostos obtidos com lodo de esgoto (ETE-FRANCA) e bagaço-de-cana e cultivado com tomateiro em vasos com 24 L de capacidade, encontrando correlação positiva e significativa entre o conteúdo de Cu na planta e os teores de Cu nos compostos, nas frações da matéria orgânica, nos óxidos de ferro residual e de Cu total.

Manganês

Apesar de o lodo de esgoto ser um resíduo que contém elevado teor de manganês, em ambiente oxidante pode ocorrer a oxidação do Mn^{2+} , com redução na disponibilidade do metal para as plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Berton et al. (1989), Defelipo et al. (1991) e Simonete (2001) relataram aumento nos teores de Mn em folhas de plantas em decorrência da aplicação de lodo de esgoto.

Marques (1996), em experimento com cana-de-açúcar cultivada em Latossolo Vermelho-escuro textura média, obteve elevação no teor de Mn no palmito a partir da dose de 80 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto e tendência de redução nos teores deste elemento no colmo com o aumento da dose do resíduo.

Comportamento quadrático nas quantidades de Mn em plantas de milho cultivadas em Argissolo fertilizado com lodo de esgoto foi relatado por Simonete (2001).

Simonete & Kiehl (2002) adicionaram 0, 10, 20, 30, 40 e 50 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, (ETE-PIRACICABA) a vasos contendo um Argissolo Vermelho amarelo eutrófico, incubaram por 30 dias e cultivaram milho por 50 dias. A aplicação do lodo de esgoto aumentou os teores de Mn disponíveis no solo assim como seu acúmulo nas plantas.

Em LVef tratado com lodo de esgoto (ETE-BARUERI) por 3 anos consecutivos e cultivado com milho, a concentração de Mn na folha da diagnose foliar não foi afetada pelos tratamentos e manteve-se abaixo da faixa adequada para a cultura (50-150 mg kg⁻¹ segundo Malavolta, 1997) e abaixo do nível crítico (50 mg kg⁻¹ segundo Trani et al., 1983), como se pode observar pela Figura 17. Em LVdf houve diferença entre tratamentos, sendo os valores mais elevados encontrados no tratamento testemunha, que não recebeu lodo de esgoto e sim fertilização mineral.

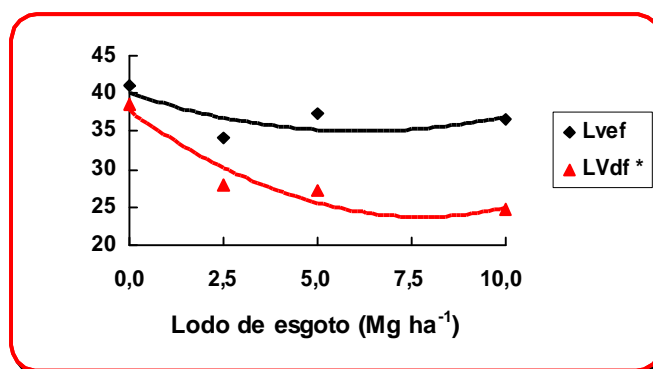


Figura 17. Concentração de manganês na folha da diagnose foliar de milho (folha da diagnose foliar) cultivado em LVef e LVdf tratado com doses crescentes de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) por 3 anos consecutivos (Melo, 2002b). *. Na legenda indica efeito significativo de dose pelo teste F.

Zinco

Berton et al. (1989) encontraram, para cinco solos do Estado de São Paulo, aumento na absorção de Zn por plantas de milho em resposta a doses crescentes de lodo de esgoto. Alguz (1993) e Defelipo et al. (1991) também encontraram correlação linear e positiva entre a dose de lodo de esgoto e a absorção de Zn.

Silva (1995), em experimento conduzido em Podzólico Vermelho Amarelo cultivado com cana-de-açúcar, encontrou teores de Zn abaixo do nível de suficiência.. De acordo com Melo et al. (2001), a disponibilidade de Zn presente no lodo de esgoto é mais afetada pelo pH do solo do que pela sua quantidade no resíduo.

Simonete & Kiehl (2002) adicionaram 0, 10, 20, 30, 40 e 50 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, (ETE-PIRACICABA) a vasos contendo um Argissolo Vermelho amarelo eutrófico, incubaram por 30 dias e cultivaram milho por 50 dias. A aplicação do lodo de esgoto aumentou os teores de Zn disponíveis no solo assim como seu acúmulo nas plantas.

Em L_{Vef} tratado com lodo de esgoto (ETE-BARUERI) por 3 anos consecutivos e cultivado com milho, a concentração de Zn na folha da diagnose foliar foi afetada pelos tratamentos, sendo que o tratamento testemunha (sem lodo de esgoto e fertilizado com adubo mineral) foi o que apresentou concentrações mais elevadas e que todos os tratamentos apresentaram teores de zinco na folha dentro da faixa adequada para a nutrição da cultura (15-50 mg kg⁻¹ segundo Malavolta et al., 1997) e superior ao nível considerado crítico (17 mg kg⁻¹ segundo Trani et al., 1983), como se pode observar pela análise da Figura 18.

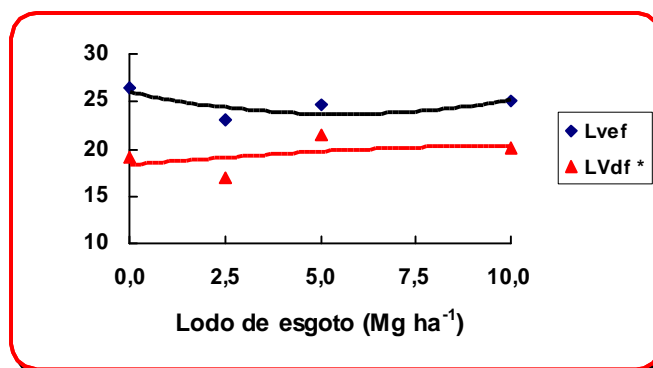


Figura 18. Concentração de zinco na folha da diagnose foliar de milho (folha da diagnose foliar) cultivado em L_{Vef} e L_{Vdf} tratado com doses crescentes de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) por 3 anos consecutivos (Melo, 2002b). *. Na legenda indica efeito significativo de dose pelo teste F.

Em LVdf todos os tratamentos apresentaram valores dentro da faixa considerada adequada e, com exceção da dose 2,5 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto, estes valores estiveram acima do nível crítico para a cultura, sendo também detectado efeito de tratamentos, evidenciando que aquela dose não foi suficiente para suprir as necessidades do micronutriente para a cultura.

Chumbo

Nas plantas superiores o Pb tende a se concentrar na parede celular. Parte do metal que é absorvido e passa para a célula tende a se combinar com componentes da parede celular, sendo removido do citoplasma da célula, havendo pouca evidência de translocação para outros órgãos, uma vez que a concentração no broto e no tecido foliar geralmente é muito menor que a concentração nas raízes.

Silva (1995) aplicou lodo de esgoto nas doses 0, 20 e 40 Mg ha⁻¹ na cultura da cana-de-açúcar e não encontrou presença de metais pesados no xarope.

Gonçalves Jr et al (2000) estudaram a fitodisponibilidade de Pb presente no lodo de esgoto, contaminado artificialmente (10 e 20 Mg ha⁻¹ de lodo contaminado com 10000 mg kg⁻¹ como PbCl₂) ou não (0, 10 e 20 Mg ha⁻¹), para plantas de soja em três tipos de solos (Terra Roxa, Latossolo Roxo e Podzólico Vermelho Escuro) em condições de casa de vegetação. O tipo de solo afetou a disponibilidade do metal na seguinte ordem: TR>LR>PVE. O lodo não contaminado não afetou a concentração de Pb nas plantas e a contaminação aumentou a absorção de Pb pelas plantas, mas não houve efeito de doses, o que significa que 10000 mg Pb kg⁻¹ lodo de esgoto não foram suficientes para aumentar a absorção do metal pelas plantas de soja. A análise da Figura 19 permite observar os resultados obtidos por Gonçalves Jr et al. (2000).

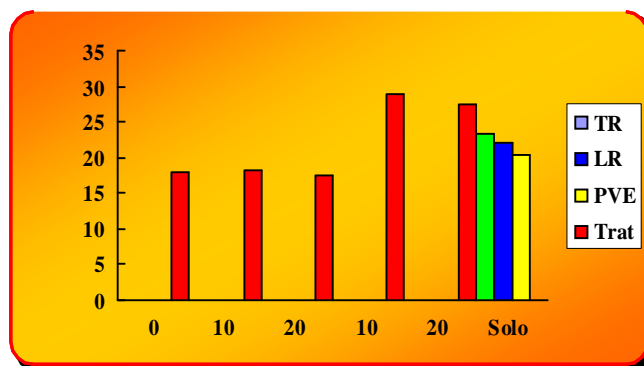


Figura 19. Efeito do tipo de solo e da contaminação do lodo de esgoto com Pb sobre a absorção do metal por plantas de soja (Gonçalves Jr et al., 2000).

Vários fatores afetam a disponibilidade do Pb presente no solo: pH, composição mineral, quantidade e qualidade da matéria orgânica, presença de colóides inorgânicos e óxidos de ferro, CTC e a quantidade do elemento.

O Pb é fortemente adsorvido à matéria orgânica do solo ou forma quelados com os ácidos fúlvicos e húmicos, tornando-se indisponível, mas pode vir a contaminar águas superficiais pelo processo erosivo.

Nos Municípios de Conselheiro Lafaiete e Ouro Branco (MG), em áreas de mineração e fundição, foram encontradas concentrações de Pb variando de 0,8 mg kg⁻¹ em *Melinis minutiflora* a 1,4 mg kg⁻¹ em *Paspalum*, sendo que a toxicidade em plantas ocorre acima de 30 mg kg⁻¹ (Jordão et al., 1999).

Em estudo com Latossolo Vermelho Escuro em lisímetro com 10 cm de diâmetro 80 cm de altura, Barriquelo et al. (2003) colocaram um monolito do solo e trataram com o equivalente a 6 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto (SANEPAR) contaminado com 0, 2.500 e 5.000 mg kg⁻¹ de Pb (PbCl₂) e com uma mistura de Pb e Cd de 2.500:5.000 mg kg⁻¹. Após calagem (CaCO₃ e MgCO₃ 3:1) para elevar o pH a 6,5, cultivaram milho por 75 dias, irrigado a cada semana com o dobro da máxima precipitação na região nos últimos 25 anos (151,5 mm) de modo a garantir percolação. Os resultados mostraram que as concentrações mais elevadas de Pb ocorreram na camada 0-20 cm, exatamente o local onde o lodo contaminado foi aplicado e que não houve alteração na concentração de chumbo nas camadas abaixo, ou seja, o Pb não se moveu no perfil do solo. O Cd não interferiu no comportamento do Pb e as plantas de milho não absorveram Pb.

Cádmio

Oliveira (1995) estudou o efeito de doses de lodo de esgoto (0, 50, 100 e 150 Mg ha⁻¹) em Areia Quartzosa e Latossolo Roxo em condições de casa de vegetação e sob dois níveis de pH sobre a disponibilidade do metal pesado Cd, somente observando tendência de aumento na maior dose testada.

Uma concentração de 12 mg Cd kg⁻¹ planta não foi suficiente para causar sintomas de fitotoxicidade em milho (Juliatti et al., 2002).

Níquel

A absorção do Ni é relativamente fácil, quando o metal é fornecido na forma iônica, diminuindo quando o mesmo se apresenta na forma de quelato que, sendo muito estável é menos disponível para as plantas (Silva, 1995). Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o Ni em lodos de esgoto encontra-se presente principalmente na forma orgânica quelatada, o que sugere que o metal pesado que participa da composição do resíduo é pouco disponível para as plantas.

Silva et al. (1997) verificou que o lodo de esgoto causou aumentos nas exportações de Ni pela parte aérea da cana-de-açúcar, o que foi motivado por aumentos nos teores deste elemento no tecido vegetal e pela produtividade em biomassa, não apresentando, entretanto, perigo à cadeia trófica à curto prazo, segundo opinião do autor.

Em arroz cultivado em Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, Camargo et al. (2000) detectaram concentrações médias de 2,88 mg kg⁻¹ de Ni na parte aérea da planta ao aplicarem diferentes adubos fosfatados, sendo os teores de Ni próximos nos diferentes tratamentos.

Cultivando milho em solo tratado com lodo de esgoto, Borges (2000) observou que o teor de Ni na parte aérea das plantas só aumentou no tratamento que consorciava lodo e adubação fosfatada. Tal fato pode ser explicado por uma provável contaminação do fertilizante com Ni ou pelo fato de o P ser elemento em deficiência no solo e sua adição favorecer o desenvolvimento das plantas.

Anjos & Mattiazzo (2000) também não observaram aumento na disponibilidade de Ni para milho cultivarem a planta em Latossolo Amarelo distrófico e Latossolo Vermelho distrófico acrescidos de lodo de esgoto, resultando numa mistura (solo + lodo) que continha 31,95 mg Ni kg⁻¹ solo para Latossolo Amarelo e 53,91 mg Ni kg⁻¹ solo para Latossolo Vermelho, em forma total.

Em condições de campo, dois latossolos que receberam por 3 anos consecutivos doses de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) de 2,5; 5,0 e 10,0 Mg ha⁻¹ (base seca) e foram cultivados com milho, Melo (2002b) não detectou diferença significativa entre os tratamentos com relação à concentração de Ni no solo LVef, sendo que todos os dados encontrados se apresentaram dentro da faixa aceitável para a cultura do milho (0,1-5,0 mg kg⁻¹ segundo Malavolta et al., 1997). No solo LVdf constatou diferença entre tratamentos, sendo que a dose 5 Mg ha⁻¹ causou os teores mais elevados (Figura 20).

Rangel (2003) ao estudar a disponibilidade de Ni para plantas de milho cultivadas em latossolos tratados com lodo de esgoto não conseguiu quantificar o teor total deste elemento

presente no tecido foliar pelo fato do metal se encontrar em concentração abaixo do limite de detecção da metodologia utilizada (espectrofotometria de absorção atômica).

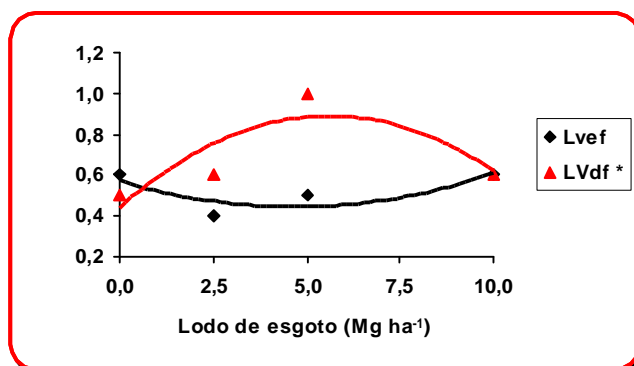


Figura 20. Concentração de Ni na folha da diagnose foliar de plantas de milho cultivados em dois latossolos tratados com doses crescentes de lodo de esgoto por 3 anos consecutivos (Melo, 2002b). *. Na legenda indica efeito significativo de dose pelo teste F.

A concentração de Ni em plantas de sorgo cultivadas em Latossolo Vermelho distroférico tendeu a aumentar com a dose de lodo de esgoto (Figura 21), sendo tal aumento mais sensível ao se passar da dose acumulada de 60 para 67,5 Mg ha⁻¹, o que pode ser justificado pelo fato de nesta última dose as adições terem atingido o valor acumulado em menor espaço de tempo (3 anos, ao passo que o acumulado de 60 Mg ha⁻¹ ocorreu ao longo de 6 anos).

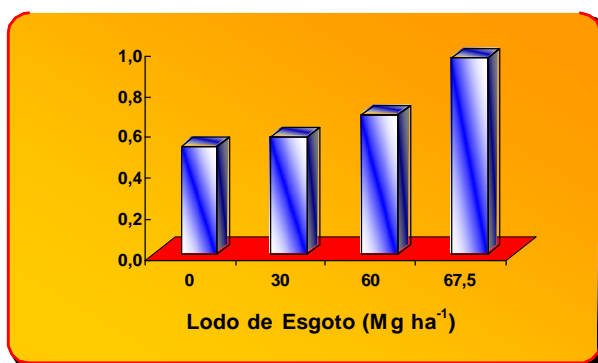


Figura 21. Concentração de Ni em plantas de milho cultivadas em Latossolo Vermelho distroférico tratado com doses crescentes de lodo de esgoto por 6 anos consecutivos (Aguiar et al., 2004).

Revoredo & Melo (2004) avaliaram a concentração de Ni em plantas de sorgo aos 60 dias após a semeadura, quando cultivadas em Latossolo Vermelho distroférico em condições de vaso e tratado com o equivalente a 10 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) enriquecido artificialmente com NiCl₂ para atingir doses do metal de 280 a 945 mg kg⁻¹ (base seca). A concentração de Ni aumentou de modo significativo somente na maior concentração de Ni (945 mg kg⁻¹ de lodo de esgoto).

7.2.2. Distribuição dos metais pesados nas plantas

Uma vez sendo o metal pesado absorvido pela planta, é muito importante saber em que parte da mesma o mesmo irá se concentrar, de tal modo a se avaliar o risco de sua entrada na cadeia trófica dos animais e do homem.

Cobre

Em plantas de milho cultivadas em condições de campo em dois latossolos que receberam por 3 anos consecutivos doses de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) de 2,5; 5,0 e 10,0 Mg ha⁻¹ (base seca) o Cu concentrou-se principalmente nas folhas e nas raízes, como se pode observar pela Figura 22 (Melo, 2002b).

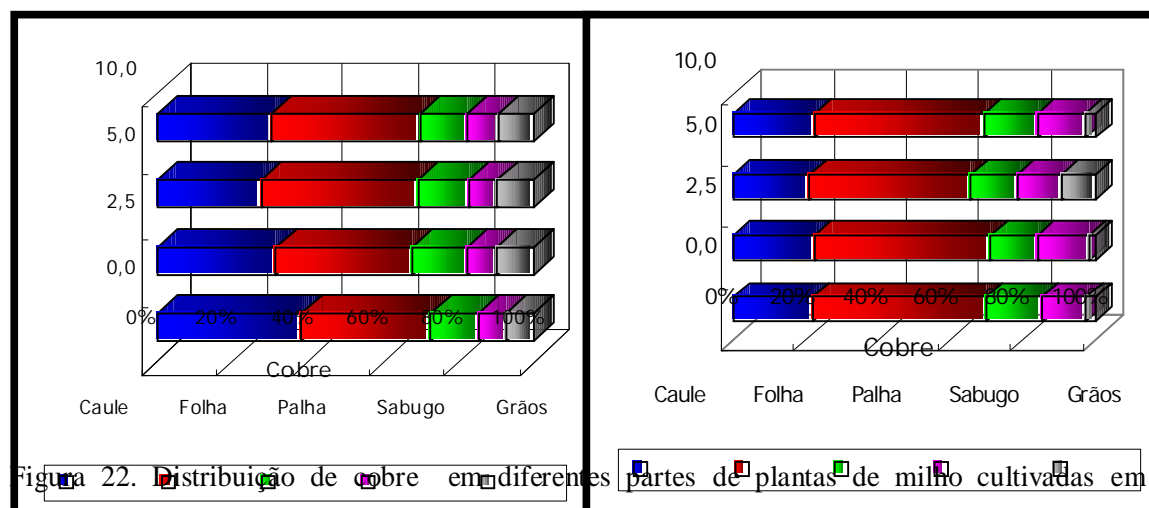


Figura 22. Distribuição de cobre em diferentes partes de plantas de milho cultivadas em Latossolo Vermelho eutroférico (esquerda) e Latossolo Vermelho distroférico (direita) tratados com doses crescentes de lodo de esgoto por 3 anos consecutivos (Melo, 2002b). As colunas de baixo para cima representam respectivamente, tratamento testemunha (sem adição de lodo de esgoto e com fertilização mineral), 2,5; 5,0 e 10,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹.

Manganês

Em plantas de milho cultivadas em condições de campo em dois latossolos que receberam por 3 anos consecutivos doses de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) de 2,5; 5,0 e 10,0 Mg ha⁻¹ (base seca) o Mn com grande predominância nas folhas, seguindo-se as raízes e o sabugo com concentrações bem próximas entre si, como se pode observar pela Figura 23 (Melo, 2002b).

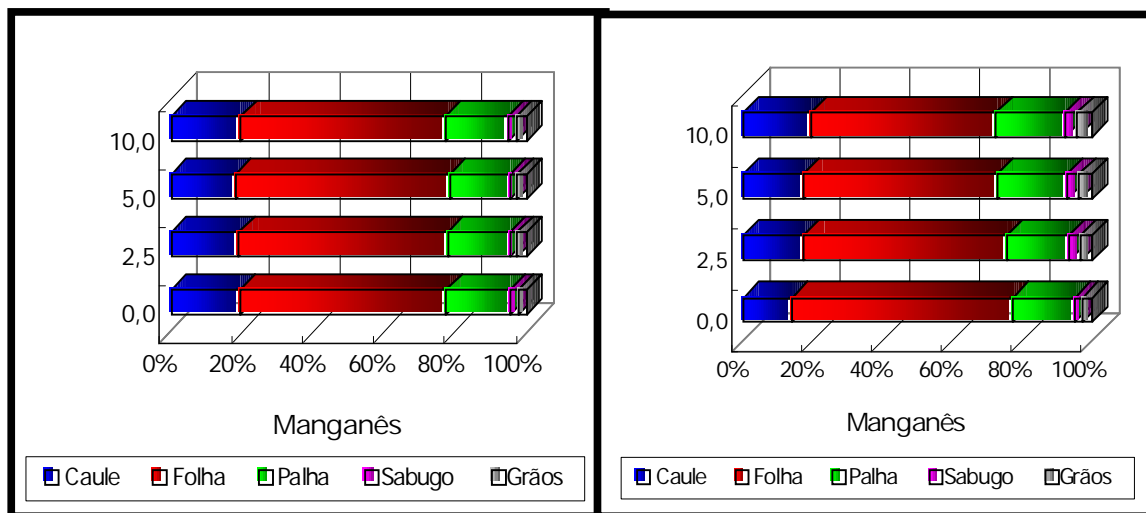


Figura 23. Distribuição de manganês em diferentes partes de plantas de milho cultivadas em Latossolo Vermelho eutroférico (esquerda) e Latossolo Vermelho distroférico (direita) tratados com doses crescentes de lodo de esgoto por 3 anos consecutivos (Melo, 2002b). As colunas de baixo para cima representam respectivamente, tratamento testemunha (sem adição de lodo de esgoto e com fertilização mineral), 2,5; 5,0 e 10,0 Mg lodo de esgoto ha⁻¹.

Níquel

Boaretto et al. (1992), citados por Anjos & Mattiazzo (2000), encontraram teores de 7,2 mg kg⁻¹ de Ni nos grãos de feijão com aplicações de lodo de esgoto superior a 10 Mg ha⁻¹, enquanto o tratamento testemunha apresentava teores de 0,9 mg kg⁻¹.

Em trabalho de revisão, Martins (2001) relatou que experimentos conduzidos em trigo, houve fitotoxicidade e restrição de produção nos tratamentos que apresentavam calcário com Ni, sendo que este elemento apresentou-se com teores mais elevados nas folhas e caule do que nos grãos.

Marchiori Junior (2002) trabalhando com citros, verificou que o acúmulo de Ni na matéria seca das sementes foi de $5,88 \text{ mg kg}^{-1}$. De maneira geral, o teor de Ni na matéria seca da parte aérea destas plantas oscilou entre $1,34$ a $5,88 \text{ mg kg}^{-1}$.

O metal pesado Ni, em plantas de milho, tende a se acumular nas folhas e grãos, apresentando como teor crítico na matéria seca $11,0 \text{ mg kg}^{-1}$, mas têm sido relatados trabalhos que revelam teores de Ni entre $0,22$ e $0,34 \text{ mg kg}^{-1}$ para grãos de milho cultivado em solos não contaminados e teores entre $1,6$ e $5,2 \text{ mg kg}^{-1}$ para a matéria seca de milho cultivado em solos que receberam lodo de esgoto (Reis, 2002).

Em plantas de milho cultivadas em condições de campo em dois latossolos que receberam por 3 anos consecutivos doses de lodo de esgoto (ETE-BARUERI) de $2,5$; $5,0$ e $10,0 \text{ Mg ha}^{-1}$ (base seca) o Ni concentrou-se principalmente nas folhas, seguindo-se as raízes, sendo que o metal não foi detectado nos grãos, contrariando o observado por Reis (2002), como se pode observar pela Figura 24 (Melo, 2002b).

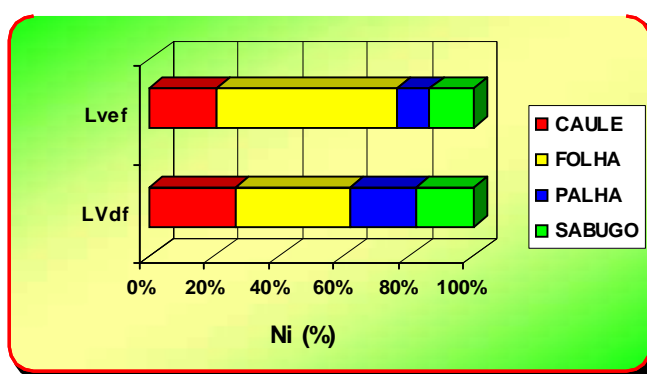


Figura 24. Distribuição do níquel nas partes de planta de milho cultivada em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) tratados com doses crescentes de lodo de esgoto por 3 anos consecutivos (Melo, 2002b).

8. A legislação sobre o uso de lodo de esgoto na agricultura

Tendo em vista os riscos que os metais pesados apresentam para o ambiente e para a saúde dos animais e do homem, e considerando os conteúdos de metais pesados que podem estar presentes no lodo de esgoto em função de sua origem e dos processos de tratamento utilizados nas ETES, os diferentes países do globo têm estabelecido legislações visando regulamentar o uso do resíduo em solos agrícolas.

Os critérios têm sido os mais variados possíveis, levando a uma grande variação nos conteúdos dos diferentes metais permissíveis no lodo de esgoto, nas taxas de aplicação e no acúmulo dos diferentes metais pesados no solo. Na Tabela 18 são apresentados os teores máximos permitidos no lodo de esgoto, assim como acúmulo no solo e as taxas de aplicação anuais adotados por alguns países da Comunidade Européia e pelos Estados Unidos.

8.1. Teorias do platô e da bomba do tempo

Há duas teorias com relação aos efeitos da aplicação do lodo de esgoto no solo em relação aos metais pesados: a teoria do platô e a teoria da bomba relógio. Segundo a teoria do platô, a matéria orgânica presente no lodo de esgoto protegeria contra a liberação dos metais para serem absorvidos pelas plantas. De forma oposta, a teoria da bomba relógio considera que a matéria orgânica presente no lodo de esgoto é gradualmente mineralizada, colocando os metais presentes no lodo de esgoto em forma disponível para as plantas.

Em relação às duas teorias, há que se considerar que a matéria orgânica não é o único fator que condiciona a disponibilidade dos metais pesados presentes no lodo de esgoto para serem absorvidos pelas plantas ou para a percolação no perfil do solo. Quando os metais pesados são adicionados ao solo na forma de sais solúveis, ocorre, de forma geral, uma resposta linear entre a dose de metal adicionada e sua absorção pelas plantas. Contudo, quando os metais são incorporados ao solo pelo lodo de esgoto, o efeito platô ocorre devido à presença da matéria orgânica no resíduo, assim como a de óxidos de ferro amorfos e outros materiais com capacidade de adsorver os metais, tornando-os indisponíveis para as plantas (McBride, 1995).

Para que o efeito platô ocorra durante uma aplicação contínua de lodo de esgoto no solo duas condições são necessárias:

a. antes que o efeito platô seja alcançado (momento em que as forças de retenção do lodo de esgoto são maiores que as do solo), a aplicação contínua do lodo de esgoto causará aumento na concentração de metais nas plantas, mas se a aplicação cessar, a concentração de metais nas plantas continuará sendo a mesma que no momento em que cessou a aplicação;

b. quando o efeito platô for alcançado, a aplicação continuada de lodo de esgoto não irá alterar a concentração de metais na plantas e, mesmo cessando a aplicação de lodo de esgoto, a concentração de metais no tecido vegetal não irá se alterar, contrariando o efeito bomba relógio (Silveira et al., 2003).

Resultados da aplicação de lodo de esgoto por 10 anos em condições de campo mostraram que as concentrações de Cd no solo e na planta foram aumentando com a aplicação

consecutiva de lodo de esgoto, não se atingindo o efeito platô, não obstante a dose adicionada chegasse a 1080 Mg ha⁻¹ (Chang et al., 1995). Contudo, 10 anos após ter sido cessada a aplicação do lodo de esgoto, a concentração de metais no tecido vegetal continuou a mesma, mostrando que o efeito bomba também não ocorreu.

8.2. As legislações americana e européia

A Comunidade Européia (CE), através do European Council Directive 86/278/EEC estabeleceu os limites de metais pesados permitidos no lodo de esgoto para aplicação em agricultura, assim como os limites máximos a serem atingidos no solo e a quantidade que pode ser adicionada anualmente (Tabela 18).

Tabela 18. Teores máximos de metais pesados permitidos no lodo de esgoto para fins de uso na agricultura, teores máximos a serem atingidos no solo e teores máximos de adição anual na Comunidade Européia (86/278/EEC).

Elemento	Máximo no Lodo mg kg ⁻¹ pH 6-7	Máximo no Solo mg kg ⁻¹	Máxima Adição Anual kg ha ⁻¹ ano ⁻¹
Cádmio	20-40	1-3	0,15
Cobre	1000-1750	50-140	12
Níquel	300-400	30-75	3
Chumbo	750-1200	50-300	15
Zinco	2500-4000	150-300	30
Mercúrio	16-25	1-15	0,1
Crômio	1000-1500	100-150	4

Observe (Tabela 18) que a CE estabeleceu intervalos de limites para os 7 metais pesados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg e Cr) que considerou importante controlar em aplicações de lodo de esgoto em área agrícola, o mesmo ocorrendo com o limite máximo de acúmulo no solo. A variação entre o mínimo e o máximo de metal pesado permitido para uso do lodo de esgoto na agricultura é bastante amplo, chegando a 100% no caso do Cd. Também a faixa de limite máximo de acúmulo no solo é bem ampla, chegando a uma variação de 1500% no caso de Hg (faixa de 1-15 mg Hg kg⁻¹ solo).

Em função desta legislação, os diferentes países da comunidade adotaram seus limites particulares, como se pode observar pela análise da Tabela 19.

Como se pode observa (Tabela 19), o rigor com que os diferentes países que integram a CE adotaram na elaboração de suas normas para uso do lodo de esgoto na agricultura varia bastante. No caso do Cd, a variação foi de 0,8 (Dinamarca) para 20 mg kg⁻¹ (França, Itália e

Espanha), variação esta de 2500%. No caso do Cr, a variação é de 100 (Dinamarca) para 1000 mg kg⁻¹ (França e Espanha), variação de 1000%. Para o Pb, os limites variam de 100 (Holanda) a 900 mg kg⁻¹ (Alemanha), variação de 9000%, enquanto para o Hg a variação é de 0,8 (Dinamarca) para 16 mg kg⁻¹ (Espanha), o que corresponde a 2000% de variação. Para o Ni, a variação é de 30 (Dinamarca) a 300 mg kg⁻¹ (Itália e Espanha), correspondendo a uma variação de 1000%. Finalmente, para o Zn a variação é de 2000 (Holanda) para 4000 mg kg⁻¹ (Dinamarca), variação esta de 2000%.

Como se pode observar, cada país enxergou um determinado metal como o de maior risco sendo que, dos países considerados a Dinamarca foi um dos mais rigorosos, não adotando níveis mais severos apenas para Cu e Zn.

Tabela 19 Teores máximos de metais pesados permitidos no lodo de esgoto para fins de aplicação de solo agrícola por alguns países da Comunidade Européia e pelos Estados Unidos (Rocha, 1999; Andreoli et al., 1997).

Metal	Dinamarca	Alemanha	França	Itália	Espanha	Holanda	EUA
	----- mg metal kg ⁻¹ lodo (base seca) -----						
As	nd	nd	nd	nd	nd	nd	75
Cd	0,8	10	20	20	20	10	85
Cr	100	900	1000	nd	1000	500	3000
Cu	1000	800	1000	1000	1000	600	4300
Pb	120	900	800	750	750	100	840
Hg	0,8	8	10	10	16	nd	57
Mo	nd	nd	nd	nd	nd	nd	75
Ni	30	200	200	300	300	100	420
Se	nd	nd	100	nd	nd	nd	100
Zn	4000	2500	3000	2500	2500	2000	7500

Dinamarca= 1995. Alemanha= 1992. França= 1988. Itália= 1993. Espanha= 1990. USA= 1993. nd= não definido.

A legislação norte americana, conhecida como 503, foi publicada inicialmente em 1999 pela USEPA (United States Environmental Protection Agency) com o título de Padrões para uso e disposição de lodo de esgoto (Tabela 20).

No estabelecimento desta legislação foram gastos 15 anos de pesquisas e discussões (Foess & Sierger, 1993) e, em função de novas evidências geradas pela pesquisa, vem sendo periodicamente modificada.

Para o estabelecimento da legislação americana foram consideradas 14 rotas possíveis de transferência dos metais pesados do lodo de esgoto para as plantas, animais e o homem. Foram conduzidos experimentos em casa de vegetação com sais solúveis dos metais pesados e também com lodo de esgoto para se avaliar a fitodisponibilidade. Os resultados mostraram

que os metais na forma de sais solúveis e em experimentos em vasos são mais fitodisponíveis que os contidos no lodo de esgoto, uma vez que, além da participação dos componentes do solo como a matéria orgânica, óxidos de hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, fosfatos e carbonatos tenderem a imobilizar os metais, tornando-os menos fitodisponíveis, no lodo de esgoto o metal já está intimamente associado à matéria orgânica, aos óxidos e hidróxidos e à fração mineral do resíduo. Ademais, a adição do resíduo ao solo irá aumentar seu conteúdo em matéria orgânica e em componentes minerais, que irão aumentar sua capacidade de imobilizar os metais pesados.

Tabela 20 . Limites de metais presentes no lodo de esgoto e carga anual permitida para uso em agricultura pela USEPA (Rocha, 1999).

Metal	Lodo de Esgoto	Acumulo	Carga Anual
	mg kg ⁻¹ (base seca)	mg kg ⁻¹ base seca	kg ha ⁻¹ ano ⁻¹ base seca
As	75	41	2
Cd	85	39	1,9
Cu	4300	1500	75
Pb	840	300	15
Hg	57	17	0,85
Mo	75	nd	nd
Ni	420	420	21
Se	100	100	5
Zn	7500	2800	140

Com base nos resultados obtidos, a teoria do platô foi a utilizada para o estabelecimento da USEPA 503.

A variabilidade entre as espécies com respeito à absorção e fitotoxicidade dos metais pesados, o limiar de fitotoxicidade e a relação entre taxa de aplicação de metal pesado e taxa de absorção pelas plantas não foram considerados (Schmidt, 1997). Na verdade, seria praticamente impossível determinar o limiar de fitotoxicidade para o grande número de variáveis envolvidas: espécies vegetais, solos, condições ambientais.

A USEPA calculou o coeficiente de absorção dos metais oriundos do lodo de esgoto, comparando sua concentração na parte comestível de plantas crescidas em solo tratado e não tratado com lodo de esgoto. Em alguns experimentos a concentração de metais nas plantas do tratamento testemunha era muito alta, às vezes superando a das plantas crescidas nos tratamentos com lodo de esgoto, fato que se atribuiu a possíveis contaminações como a presença de partículas de solo no material analisado, deposição atmosférica ou técnicas analíticas inadequadas.

Alguns estudos têm mostrado que a fitotoxicidade por metais pesados em função da utilização do lodo de esgoto em área agrícola somente ocorre quando se faz uso de resíduo contendo altas concentrações de metais e doses elevadas são aplicadas ou quando o solo apresenta pH muito baixo (<5,0).

Vale a pena ressaltar que em alguns solos americanos os teores nativos de metais pesados já se encontram próximos ou mesmo superam os limites da norma USEPA 503, caso, por exemplo de solos que naturalmente já apresentam concentrações de As de 12 mg kg⁻¹ solo (Cheng et al., 2001, Davis et al., 2001). Isso enfatiza a importância do conhecimento dos teores nativos de metais pesados em diferentes solos para se evitar que níveis irrealistas sejam impostos em legislações sobre aplicação de resíduos no solo ou para definição de áreas poluídas e definição de necessidade de remediação (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

8.3. A legislação brasileira

No Brasil ainda não existe uma legislação federal regulamentando a aplicação de lodo de esgoto na agricultura, fato que se explica pelo fato de o saneamento básico ser ainda insipiente em nível do território nacional. Apenas em alguns centros o índice de coleta e tratamento dos esgotos atingiu um grau que tem levado à preocupação do que fazer com o lodo de esgoto gerado nas ETEs.

Nos Estados de São Paulo e Paraná, já há algum tempo os pesquisadores, os ambientalistas e os órgãos responsáveis pelo controle ambiental vêm se preocupando em definir uma legislação para orientar no uso agrícola do lodo de esgoto.

Todavia, tendo em vista a total deficiência de resultados de pesquisa para as condições brasileiras, principalmente em experimentação de campo de longa duração, as legislações definidas para os Estados de São Paulo (CETESB, 1999) e Paraná (2003), se basearam, respectivamente, nas legislações americana e espanhola, como se pode observar pela análise das Tabelas 21 e 22.

Nas normas do IAP (Tabela 23) há um item que não consta na norma da CETESB (1999) com relação ao conteúdo de metais pesados no lodo de esgoto, ou seja, o chamado nível de alerta, que equivale a 80% do nível máximo de metais pesados permitido no lodo de esgoto para uso em agricultura. Na verdade o nível de alerta constitui-se mais em uma ajuda para a ETE geradora do lodo de esgoto, de modo a realinhar seu processo de tratamento do esgoto ou avaliar o esgoto que vem recebendo na Estação. Na Tabela 23 é feita uma comparação entre os limites de metais pesados adotados pelas normas CETESB (1999) e IAP (2003).

Tabela 21. Concentração máxima de metais pesados permitida no lodo de esgoto para uso agrícola no Estado de São Paulo (CETESB, 1999) e nos Estados Unidos (USEPA 503).

Elemento	USEPA 503	CETESB (1999)
	----- mg kg ⁻¹ matéria seca -----	
Arsênio	75	75
Cádmio	85	85
Cobre	4300	4300
Chumbo	840	840
Mercúrio	57	57
Molibdênio	75	75
Níquel	420	420
Selênio	100	100
Zinco	7500	7500

Tabela 22. Concentração máxima de metais pesados permitida no lodo de esgoto para uso agrícola no Estado do Paraná (IAP, 2003) e na Espanha (1990).

Elemento	Espanha		Paraná
	Limite Máximo	Limite Máximo	Nível de Alerta
	----- mg kg ⁻¹ matéria seca -----		
Cádmio	20	20	16
Cobre	1000	1000	800
Níquel	300	300	240
Chumbo	750	750	600
Zinco	2500	2500	2000
Mercúrio	16	16	13
Crômio	1000	1000	800

Tabela 23. Comparação entre as normas CETESB (1999) e IAP (2003) que regulamentam os níveis máximos de metais pesados permitidos em lodo de esgoto para uso na agricultura nos Estados de São Paulo e Paraná, respectivamente.

Elemento	CETESB (1999)	IAP (2003)
	----- mg kg ⁻¹ matéria seca -----	
Arsênio	75	nd
Cádmio	85	20
Cobre	4300	1000
Níquel	420	300
Chumbo	840	750
Zinco	7500	2500
Mercúrio	57	16
Molibdênio	75	nd
Selênio	100	nd

nd= não definido.

Como se pode observar (Tabela 23), existem duas diferenças básicas entre as normas adotadas pelos Estados de São Paulo e Paraná: a. com relação ao número de metais controlados e b. com relação à concentração permitida no lodo de esgoto para que o mesmo possa ser disposto em área agrícola.

Com relação ao número de elementos, a norma IAP (2003) considera 6 elementos (cádmio, cobre, níquel, chumbo, zinco e mercúrio), enquanto a norma CETESB (1999) considera 9 elementos (os mesmos da norma IAP, 2003 e mais arsênio, selênio e molibdênio).

Considerando a concentração dos elementos permitida no lodo de esgoto para que o mesmo possa ser usado em agricultura, a norma IAP (2003) é bem mais restritiva, ou seja, adota limites menores que a norma CETESB (1999) para todos os elementos de sua relação.

A Norma CETESB (1999) considera ainda a taxa de aplicação do lodo de esgoto em função do conteúdo em metais pesados o o limite máximo de acúmulo de metais no solo em função de alcações sucessivas do resíduo (Tabela 24).

Tabela 24. Taxa máxima de adição de metais pesados ao solo pela aplicação de lodo de esgoto em área agrícola e acúmulo máximo de metais no solo em função deste tipo de operação de acordo com a Norma CETESB (1999).

Elemento	Taxa Anual Máxima	Carga Máxima Acumulada
	kg ha ⁻¹ ano ⁻¹	kg ha ⁻¹
Arsênio	2,0	41
Cádmio	1,9	39
Cobre	75	1500
Chumbo	15	300
Mercúrio	0,85	17
Níquel	21	420
Selênio	5,0	100
Zinco	140	2800

Desta forma, com relação aos metais pesados, a Norma CETESB (1999) adota três níveis de controle, ou seja, a concentração de metais pesados no lodo de esgoto, a quantidade máxima de metal que pode ser aplicada durante 1 ano e a quantidade máxima acumulada a se adicionar de metal ao solo, sendo este último limite considerado para fins de avaliar a possibilidade de uma nova aplicação de lodo de esgoto em área agrícola que já vem recebendo o resíduo.

Considerando-se as informações levantadas na literatura sobre o comportamento dos metais em solos brasileiros, parece não ser tão importante a dose máxima adicionada, mas sim aquilo que restou no solo após a última aplicação do lodo de esgoto.

De forma semelhante, a concentração de metais pesados no lodo de esgoto é útil para se saber quanto do mesmo se pode adicionar ao solo de modo a não causar danos aos vegetais, aos animais, ao homem e ao ambiente. Esta concentração limitará a aplicação do resíduo no solo se a menor dose econômica a se aplicar já ultrapassar a capacidade do solo em imobilizar os metais pesados, impedindo a manifestação de seu potencial impactante.

9. Considerações finais

Os solos brasileiros, em sua grande maioria, encontram-se em avançado estado de intemperização, por se localizarem em regiões tropicais e sub-tropicais, tendo uma constituição mineralógica com predominância de minerais de grade cristalina 1:1, incluindo caolinita, gibbsita, óxidos hidratados de ferro, alumínio e manganês. Nestes solos, a matéria orgânica desempenha papel de fundamental importância na capacidade de adsorver os cátions nutrientes das plantas (CTC).

Apesar de, pelo fato de a matéria orgânica alterar-se com rapidez em regiões tropicais e seus minerais de argila apresentarem baixa CTC, o que levaria a uma pressuposição de que os metais pesados estariam facilmente disponíveis para serem absorvidos pelas plantas e, por meio delas entrarem na cadeia trófica dos animais e do homem, ou ainda migrarem em profundidade no perfil do solo e virem a contaminar as águas subterrâneas, não é isto que os resultados de pesquisa têm demonstrado, como mostra o resultado da extensa revisão bibliográfica apresentada nos itens anteriores.

É provável que os óxidos de ferro, alumínio e manganês, assim como a relação aerobiose/anaerobiose levem à formação de ligações muito fortes dos metais com a fração inorgânica do solo ou ainda a formação de precipitados bastante estáveis, principalmente de fosfatos e carbonatos, tendo em vista a intensa aplicação de fertilizantes fosfatados e de calcário nos solos usados para produção agrícola.

Em assim sendo, aquelas legislações, calcadas em importações de outras regiões, com condições edafoclimáticas muitas vezes totalmente diferentes das aqui predominantes, podem não representar a realidade brasileira, admitindo-se sua importação apenas para dar início a um processo de legislação sobre o tema, havendo necessidade de pesquisas, principalmente de longa duração e em condições de campo, para se concluir sobre o comportamento dos metais pesados no sistema solo-planta-atmosfera e os reais riscos que a aplicação dos mesmos no

solo, através do uso agrícola do lodo de esgoto, representem para o ambiente, para os animais e, em última instância, para o homem.

Uma legislação federal deve permitir uma flexibilidade tal que os diferentes estados da nação possam estabelecer suas próprias legislações com base em sua realidade edafoclimática. Ela não deve ser tão restritiva de modo a impedir que estados sob condições tão diferentes como os do nordeste, do sul, das regiões montanhosas e com solo, clima e tipos de culturas às vezes totalmente diferentes sejam impedidas de definir leis adequadas para o uso racional, econômico e ambientalmente corretos.

Mattiazzo-Prezotto (1994) estudou o comportamento de Cu, Zn, Cd, Cr e Ni em diferentes solos brasileiros em função da CTC e do pH em tubos percoladores e a partir de diferentes concentrações dos metais na forma de solução. Com base nos resultados obtidos, propôs valores máximos de metais que poderiam ser adicionados ao solo em função do teor de argila e dos óxidos de ferro e alumínio, quais sejam:

a. solos com teor de óxidos até 3% e teor de argila até 7% - inadequados para receber metais.

b. solos com teor de óxidos entre 3 e 12%, teor de argila entre 7 e 35% e pH de no mínimo 5,3 - adições permitidas

Cu= 150, Cd= 6, Ni= 30, Zn= 300 (em kg ha⁻¹).

c. solos com teor de óxidos acima de 12% e teor de argila acima de 35%, independentemente do pH e da CTC

c.1. teor de C < 0,57%: Cu= 150, Cd= 6, Ni= 60, Zn= 600 (em kg ha⁻¹)

c.2. teor de C > 0,57%: Cu= 300, Cd= 6, Ni= 600, Zn= 600 (em kg ha⁻¹)

Embora também tenha estudado o comportamento do crômio, não o incluiu em sua proposta, tendo em vista que o Cr³⁺ adicionado parece ter sofrido oxidação pelos óxidos de Mn a Cr⁶⁺.

Hespanhol (2001) sugere o valor de 850 mg de Ni por kg de solo seco como o limite numérico de sua concentração máxima permitida em solos agrícolas fertilizados com lodo de esgoto.

Chang et al. (1995) foram convidados pela Organização Mundial de Saúde para estabelecer diretrizes para aplicação de lodo de esgoto em área agrícola. Segundo os autores, uma diretriz para aplicação de lodo de esgoto na agricultura deve ser suficientemente flexível de modo a permitir retirar do lodo de esgoto todos os seus fatores positivos em termos de melhoria das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

Com base nesta premissa desenvolveram seu trabalho com base em duas aproximações, a saber:

a. **primeira aproximação** - prevenir o acúmulo de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto

Nenhum acúmulo líquido de metais pesados seria permitido no solo, de tal modo que os limites de concentração de poluentes seriam estabelecidos de modo a não permitir o aumento da concentração dos mesmos no solo em decorrência da aplicação do lodo de esgoto, mantendo, portanto, a integridade original do solo. O uso desta aproximação garantiria a integridade de qualquer uso futuro do solo e a transferência do metal pesado para a cadeia trófica seria mínima. Normas derivadas desta aproximação seriam universalmente aplicáveis. Embora esta aproximação seja utilizada em vários países da Europa, sua aplicação não seria viável a nível global uma vez que é tão restritiva de modo que muitos países não teriam tecnologia para atingir os objetivos propostos, limitando seriamente os benefícios do uso do lodo de esgoto em área agrícolas.

b. **segunda aproximação** - tirar a máxima vantagem do potencial do solo em assimilar, atenuar e desintoxicar poluentes.

Com esta aproximação, os limites máximos de adição de metais pesados no solo através do lodo de esgoto seriam definidos pela capacidade do mesmo em atenuá-los. Os benefícios agrônômicos da aplicação do lodo de esgoto na agricultura podem ser obtidos neste cenário porque se acredita que, quando as operações de aplicação do resíduo no solo são manejadas de forma adequada, o acúmulo dos metais pode ser manejado de tal forma que eles não irão atingir níveis perigosos para a saúde humana. Nesta aproximação a concentração de metais pesados no solo atingiria níveis bem mais elevados do que no mesmo tipo de solo que não tenha recebido lodo de esgoto, de tal sorte que sua futura utilização poderia sofrer restrições para alguns tipos de uso.

Para definir as cargas máximas permissíveis de biossólido segundo este enfoque, os autores levaram em consideração a quantidade máxima de metais que o homem poder ingerir diariamente (ADI) e a rota de exposição, como a USEPA usou para definir seus limites na 503. Contudo, ao invés de considerar todas as rotas possíveis, adotaram apenas a rota lodo de esgoto-solo-planta-homem, levando em conta apenas os metais que eram ingeridos pelo consumo de grãos, vegetais, raízes/tubérculos e frutos, com uma contribuição de 75% da ingestão diária de alimentos por um adulto. Consideraram, para cálculos, que os homens que habitam nas proximidades das áreas de aplicação do lodo de esgoto são os mais sujeitos à

contaminação e que a ingestão diária de metais pesados pelo consumo de alimentos estaria limitada a 50% do ADI.

Os autores consideraram que a concentração de metais pesados no solo é uma forma mais prática de avaliação do que a massa de lodo de esgoto adicionada como forma de avaliar os impactos negativos potenciais, primeiramente porque a absorção de metais pelas plantas é função da concentração dos mesmos no solo e porque as propriedades do solo e as condições ambientais são variáveis nas diferentes regiões.

Com base nestas pressuposições, Chang et al. (1995) definiram como critério para aplicação de lodo de esgoto em área agrícola a concentração máxima de metais a se atingir no solo, como consta na Tabela 25.

Tabela 25. Limites máximos de metais pesados permitidos no solo pela aplicação de lodo de esgoto em área agrícola (Chang et al., 1995).

Elemento	Máximo Permitido
	-----mg kg ⁻¹ base seca-----
Arsênio	9
Bário	2900
Berílio	20
Cádmio	7
Cromo	3200
Fluor	2600
Chumbo	150
Mercúrio	5
Níquel	850
Selênio	140
Prata	3

A Tabela 26 compara os limites propostos por Chang et al. (1995) com os limites de carga máxima de metais a serem adicionados ao solo pelo lodo de esgoto adotados pela Norma CETESB (1999)

Como se pode observar pela análise da Tabela 26, com exceção dos metais pesados Pb, Cr, Ni e Se, os valores propostos de adição de metais ao solo através da aplicação de lodo de esgoto ao solo pela CETESB (1999) e os limites máximos de concentração no solo propostos por Chang et al. (1995) são muito semelhantes. Para os elementos Pb, Cr, Ni e Se a proposta dos autores é bem mais tolerante.

Tabela 26. Comparação entre os limites máximos de metais pesados permitidos adicionar ao solo no solo pela aplicação de lodo de esgoto segundo a Norma CETESB (1999) e a proposta de Chang et al. (1995) para a Organização Mundial de Saúde.

Elemento	CETESB (1999)	Chang et al. (1995)
	----- mg kg ⁻¹ base seca -----	
Arsênio	10	9
Cádmio	6	7
Cobre	375	nd
Chumbo	75	150
Crômio	500	3200
Mercúrio	4	5
Níquel	105	850
Selênio	25	140
Zinco	700	nd

* Com exceção do Cr, a CETESB expressa os dados em kg ha⁻¹. Para transformá-los em mg kg⁻¹, dividiu-se por 4.

10. Conclusão

A grande maioria dos estudos sobre metais pesados em solos brasileiros tem sido realizada com metais na forma de sais puros ou com lodos de esgoto contaminados artificialmente com sais puros de metais pesados e em condições de casa de vegetação.

O comportamento dos metais pesados adicionados ao solo por meio de sais puros pode servir com uma indicação do comportamento do metal pesado em função do tipo de solo e de tratamentos como calagem e adição de material orgânico, mas não tem muita validade para se avaliar o comportamento dos metais, quando adicionados ao solo na forma de lodo de esgoto.

Mesmo em experimentos com sais solúveis de metais pesados, mais disponíveis para as plantas e menos retidos pelo solo, não tem sido observada a percolação dos mesmos pela coluna ou perfil do solo, assim como os mesmos, de modo geral, não tem se concentrado na parte comestível das plantas.

Com base nestas observações propõe-se:

1. As ETEs geradoras de lodo de esgoto deverão apoiar pesquisas de campo e de longa duração sobre o comportamento dos metais pesados presentes no lodo de esgoto nos solos agrícolas com potencial para recebê-los.

No caso das ETEs que já vêm apoiando pesquisas com lodo de esgoto, os experimentos em andamento deverão ter continuidade, principalmente aqueles que já têm 5 ou mais anos de duração;

2. O uso do lodo de esgoto na agricultura tem mostrado ser de grande utilidade na melhoria das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, podendo substituir, pelo menos em parte, senão ao todo, a fertilização mineral, o que representa a solução de problemas sociais, econômicos e ambientais.

' Não se pode esquecer que a reciclagem é um dos suportes da agricultura moderna e que o lodo de esgoto que se acumula nos grandes centros urbanos resultou de um processo de concentração, devendo ser retornado ao máximo possível as suas origens;

3. uma legislação a nível federal deverá ser suficiente flexível de modo a permitir o uso do lodo de esgoto em áreas agrícolas, tendo em vista as grandes discrepâncias que ocorrem em nível nacional.

4. a concentração de metais pesados no lodo de esgoto não deve ser um limite para sua aplicação em áreas agrícolas, devendo, isto sim, ser um indicativo para as unidades geradoras do tipo de esgoto que vem recebendo e da eficiência dos processos que vem adotando.

Em assim sendo, os limites máximos devem ser mais brandos, talvez até mais brandos que os limites da própria USEPA 503;

5. a carga anual de lodo de esgoto em áreas agrícolas deve ser calculada para uma aplicação de 10 anos, considerando-se para tal a capacidade do solo em receber o resíduo e a composição do lodo de esgoto a ser aplicado;

6. o fator crucial na limitação da aplicação do lodo de esgoto em área agrícola deve ser a capacidade do solo em reter o metal adicionado pelo lodo de esgoto e evitar possíveis danos ao ambiente, as plantas, aos animais e ao homem. Para o cálculo deste deve-se associar as rotas lodo de esgoto-solo-planta-animal e lodo de esgoto-solo-planta-homem.

Sob este aspecto, os limites propostos por Chang et al. (1995), com as devidas correções para Pb, Cr, Ni e Se, parecem satisfatórios até que se disponham de dados nacionais para o estabelecimento de uma legislação com base em dados concretos e não importados.

7. É importante a definição de áreas aptas a receberem lodo de esgoto, considerando-se os fatores clima, textura, conteúdo em matéria orgânica, CTC, conteúdo em óxidos de ferro, manganês e alumínio, declividade, localização, profundidade do perfil.

8. É importante a definição dos tipos de culturas que poderão receber lodo de esgoto.

Em um primeiro momento é salutar não aplicá-lo em hortaliças que sejam consumidas in natura, principalmente aquelas com grande potencial para cúmulo de metais pesados, caso da alface e de outras plantas folhosas.

9. A liberação de lodo de esgoto pelas ETEs para fins de desenvolvimento de projetos de pesquisa não deve ser submetida aos órgãos de controle ambiental, uma vez que isto demanda tempo e burocracia, que podem prejudicar bom andamento de um projeto.

É conveniente sempre lembrar que início e fim de ano agrícola não aguardam burocracia.

Já houve casos em que a execução de um projeto de pesquisa com financiamento já aprovado não pôde ser levada a efeito porque as doses de lodo de esgoto a serem testadas estavam em desacordo com a legislação e, em função disto, o órgão ambiental não autorizou o andamento do mesmo.

11. Bibliografia

AGUIAR, P. DE S., MELO, W.J., MELO, V.P., MELO, G.M.P. Níckel in the humic substances of soil treated with sewage sludge for six years. Trabalho enviado para ser apresentado no XII INTERNATIONAL MEETING OF THE INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY, a ser realizado em 26-30 de julho de 2004 em Águas de São Pedro, SP, Brasil.

ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer-Vrlag, 1986. 147p.

ALGUZ, E.S. Produção de matéria seca e absorção de nutrientes pelo sorgo granífero cultivado em solo que recebeu lodo de esgoto. Jaboticabal, FCAV/UNESP, 1993. 104p. (trabalho de graduação).

ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: Heavy Metals in Soils. New York: Blackie Academic & Professional, 1990. p. 29-39.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. Glasgow, Blackie & Son, 1995. p. 107-108.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B., VELLOSO, A.C.X., OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. *R. bras. Ci Solo*, v. 22, p. 345-353, 1998.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B., COSTA, L.M., OLIVEIRA, C. de, VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *R. bras. Ci. Solo*, v. 16, n. 2, p. 271-276, 1992.

ANDREOLI, C.V. et al. Proposta preliminar de regulamentação para a reciclagem agrícola do lodo de esgoto no Paraná. *Sanare*, **7**(7):1997.

ANJOS, A.R.M., MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolos tratados com bio sólido e cultivados com milho. *Scientia Agrícola*, Piracicaba. **58**, (2):337-344, 2001.

AUBERT, H. & PINTA, M. Trace elements in soils. Amsterdam, Elsevier Scientific

Publ., Co., 1977. 395p.

BALIGAR, V.C., FAGERIA, N.K., ELRASHIDI, M.A. Toxicology and nutrient constraints on root growth. *Hortscience*, **33**(6):960-965, 1998.

BARRIQUELO, M.F., JULIATTI, M.A., SILVA, M.S., LENZI, E. Lead behavior in soil treated with contaminated sewage sludge and cultivated with maize. *Braz. Arch. Biol. and Technology*, **46**(4):2003.

BELLINGER, D. & SCHWARTZ, J. Effects of lead in children and adults. In: Steeland, K. & Schwartz, J. (eds). Topics in environmental epidemiology. New York, Oxford University Press, 1997. p. 314-349.

BERGMANN, W. Nutrition disorders of plants: development, visual and analytical diagnosis. *Plant Soil*, **66**(3):229-316, 1982.

BERTON, R.S.; CAMARGO, A.O.; VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. *R. bras. Ci. Solo*, **13**:187-192, 1989.

BERTON, R.S., PRATI, P.F., FRANKENBERGER JR, W.T. Phosphorus availability in soils amended with organic materials, estimated by three chemical methods and two enzyme activities. *R. bras. Ci. Solo*, **21**:617-624, 1997a.

BERTON, R.S., VALADARES, J.M.A.S., CAMARGO, O.A., BATAGLIA, O.C. Peletização de lodo de esgoto e adição de CaCO₃ na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três latossolos. *R. bras. Ci. Solo*, **21**:685-691, 1997b.

BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W. & CAMARGO, O. A. (eds). Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna, SP: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 260.

BORGES, M.R. Distribuição e disponibilidade de metais pesados no solo após a aplicação de lodo de esgoto. Jaboticabal, FCAV/UNESP, 2000. 140 p. (dissertação de mestrado). BORKERT, C.M. Manganês. In: Micronutrientes na Agricultura. FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P. (eds.). Piracicaba, Potafos-CNPq, 1991. 134p.

BRASIL, Portaria n. 685, 27 ago. 1998. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

CAMARGO, O.A., ROVERS, H., VALADARES, J.M.A.S. Adsorção de níquel em Latossolos paulistas. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, **13**:125-129. 1989.

CAMPOS, M.L., PIERANGELI, M.A.P., GUILHERME, L.R.G., CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian latosols. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, v. 34, p. 547-557, 2003.

CARDOSO, P.F. Resposta de linhagens de arroz à exposição ao cádmio.

Piracicaba, ESALQ/USP, 2000. 72p. (dissertação de mestrado).

CATANI, R.A. & GALLO, J.R. A extração do manganês e suas formas de ocorrência em alguns solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, v. 11, p. 255-266, 1951.

CETESB. Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas- critérios para projeto e operação. São Paulo, 1999. P 4230.. (manual técnico).

CHANG, A.C., WARNEKE, J.E., PAGE, A.L., LUND, L.J. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual*, **13**(1):87-90, 1984.

CHANG, A.C., PAGE, A.L., ASANO, T. Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed wastewater and sewage sludge applications in agriculture. Geneva, World Health Organization, 1995. 113p.

CHANG, A.C., HINESLY, T.D., BATES, T.E., DONER, H.E., DOWDY, R.H., RYAN, J.A. Effects of long-term sludge on accumulation of trace elements by crops. In: PAGE, A.L. et al. (eds). Land application of sludge. Celsea, Lewis Publishers, 1987. p. 53-66.

CHEN, M., MA, L.Q., HOOGEWEG, C.G., HARRIS, W.G. Arsenic background concentrations in Florida, USA surface soils: determination and interpretation. *Environmental Forensics*, **2**(2):117-126, 2001.

CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução CONAMA nº 20: estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. <http://www.mma.gov/port/conama/res/res86/res2086.html>. (acesso em 02/05/2001). COMPÊNDIO mercosul legislação de alimentos e bebidas. São Paulo, Associação Brasileira de Indústrias da Alimentação, 1995. 34p.

CUNHA, F.G., FIGUEIREDO, B.R., PAOLIELLO, M.M.B., DECAPITANI, E.M. Contaminação humana por chumbo no Alto Vale do Ribeira nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil. Rio de Janeiro, 2001.

CURI, N. & FRANZMEYER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 51, p. 153-158, 1987.

DANTAS, H.S. Manganês e cations permutáveis na unidade Utinga. *Pesq. agropec. bras.*, série agron., **6**:27-30, 1971.

DAVIS, A., SHERWIN, D., DITMARS, R., HOENKE, K.A. An analysis of soil arsenic records of decision. *Environmental Science and Technology*, **35**(12):2401-2406, 2001.

DEFELIPO, B.V., NOGUEIRA, A.V., LOURES, E.G., ALVAREZ, Z.V.H. Eficiência agrônômica do lodo de esgoto proveniente de uma siderúrgica. *R. bras. Ci. Solo*, **15**:389-393, 1991.

DAKUZAKU, C.S. et al. Influence of Pd(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, and Ni(NO₃)₂ on thermal behavior of As in sugar by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Ecl. Quím.*, São Paulo, **26**:2001.

DUARTE, F.P. & CORONA, M.P.P. Niveles y tendencias de las concentraciones de plomo en la atmosfera de la ciudad de México. In: AVILA, M.H. & RENDON, E.P. (eds). Intoxicación por plomo en México: prevención y control. Morelos, Instituto de Salud Publica, 1995. p. 47-56.

DUDKA, S. & MILLER, W.P. Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human food chain. *J. Environ. Sci. Health*, **34**(4):681-708, 1999.

FILIUS A., STRECK, T., RICHTER, J. Cadmium adsorption and desorption in limed topsoil as influenced by pH: isotherms and simulated leaching. *J. Environ. Qual.*, **27**(1):12-18, 1998. FOESS, G.W. & SIERGER, R.B. Pathogen vector attraction reduction requirements of the sludge rules. *Water Engineering Management*, **140**(6):25-26, 1993.

GACEK, F., FALEIROS, R.R.S., MELO, W.J. Determinação do valor calórico dos alimentos- método químico. Jaboticabal, FCAV/UNESP, 1976. 2p.

GONÇALVES JR, A.C., PESSOA, A.C.S., LUCHESE, E.B., SANTOS, M.L., COTTICA, R.L., MANDOTTI, S. Fitodisponibilidade de chumbo em soja cultivada em solos do Paraná com aplicação de lodo de esgoto contaminado. 23^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. .Poços de Caldas, MG, 23-26 de maio de 2000.

GRAY, C.W., McLAREN, R.G., ROBERTS, A.H.C., CONDRON, L.M. Sorption of cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and contact time. *Aust. J. Soil Res.*, **36**(2):199-216, 1998.

GUILHERME, L.R.G., LIMA, J.M., ANDERSON, S.J. Efeito do fósforo na adsorção de cobre nos horizontes A e B de Latossolos do Estado de Minas Gerais. XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, Viçosa, MG, 1995. In: Resumos Expandidos, p. 316-318.

HEITZMANN JUNIOR, J.F. Alterações na composição do solo nas proximidades de resíduos domésticos na bacia do Rio Piracicaba, São Paulo, Brasil. Associação Brasileira de Geologia e Engenharia, 1999. p. 35052. (síntese de tese n. 9).

HESPANHOL, I. Biossólidos, meio ambiente e saúde pública: critérios para o estabelecimento de diretrizes. In: TSUTYA, M.T, COMPARINI, J.B., ALEM SOBRINHO, P., HESPANHOL, I., CARVALHO, P.C.T., MELFI, A., MELO, W.J.,

- MARQUES, M.O.(eds.). *Biossólidos na agricultura*. São Paulo: SABESP, 2001. p. 273-287.
- LEROYER, A., NISSE, C., HEMON, D., GRUCHOCLAK, A., SALOMEZ, J.L., HAGUENOER, J.M. Environmental lead exposure in a population of children in Northern France: factors affecting lead burden. *Am. J. Ind. Med.*, **36**:281-289, 2000.
- JASMIM, J.M., MONNERAT, P.H., ROSA, R.C.C. Efeito da omissão de N, Ni, Mo, Co e S sobre os teores de N e S em feijoeiro. *R. bras. Ci. Solo*, **26**: 967-975. 2002.
- JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). Evaluation of certain food additives and contaminants. Geneva, 1993. 41 st report of the JECFAWHO technical report series 837.
- JORDÃO, C.P. et al. Distribution of heavy metals in environmental samples near smelters and mining areas in Brazil. *Environ. Technol.*, **20**(5):489-498, 1999.
- JULIATTI, M.A., PRADO, R.M., BARRIQUELO, M.F., LENZI, E. Cádmio em Latossolo Vermelho cultivado com milho em colunas: mobilidade e biodisponibilidade. *R. bras. Ci. Solo*, **26**:1075-1081, 2002.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Flórida: CRC Press, 1992. 365p.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. 4^a ed., Boca Raton, CRC Press, 2000. 331p.
- KHAN, S. & KHAN, N.N. Influence of lead and cadmium on the growth and nutrient concentration of tomato (*Lycopersicon esculentum*) and egg-plant (*Solanum melongena*). *Plant and Soil*, **74**:387-394, 1983.
- KER, J.C. Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil. Viçosa, UFV, 1995. 181p. (tese de doutorado).
- LADEIRA, A.C.Q., CIMINELLI, V.S.T., NEPOMUCENO, A.L. Seleção de solos para a imobilização de arsênio. *Rev. Esc. Minas*. Ouro Preto, v. 55, n. 3, p. :215-221, 2002.
- LI, Z. & SHUMAN, L.M. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Sci.*, **161**:656-666, 1996.
- LOPES, A.S. Solos sob "cerrado". Piracicaba, POTAFOS, 1983. 162p.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**:421-428, 1978.
- MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo, Produquímica, 1994. p. 40-62.

- MALAVOLTA, E., VITTI, G.C., OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2^a ed., Piracicaba, POTAFOS, 1997. 319p.
- MALM, O., PFEIFFER, W. C., FISMAN, M., AZCUE, J. M. Transport and availability of heavy metals in the Paraíba do Sul – Guandu river system. *The Sci. of the Total Env.*, Rio de Janeiro, **75**:201-209, 1988.
- MARCHIORI JÚNIOR, M. Impacto ambiental da citricultura nos teores de metais pesados em solos do Estado de São Paulo. Jaboticabal, FCAV/UNESP, 2002. 83p. (tese de doutorado).
- MARQUES, J.J.G.S.M. Trace element distributions in Brazilian Cerrado soils at the landscape and micrometer scale. West Lafayette, Purdue University, 2000. 173p. (PhD thesis - www.dcs.ufla.br/marques/currvit.htm).
- MARQUES, M.O. Incorporação de lodo de esgoto em solo cultivado com cana-de-açúcar. Jaboticabal, FCAV/UNESP, 1996. 111p. (tese de livre-docência).
- MARQUES, M.O., MELO, W.J., MARQUES, T.A. Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura. In: TSUTYIA, M.T. et al. (eds). Lodo de esgoto na Agricultura. Capítulo 11. São Paulo, SABESP, 2001. p. 365-404.
- MARQUES, J.J.G.S.M., CURI, N., SCHULZE, D.G. Trace elements in Cerrado soils. *Tópicos em Ciência do Solo*, Viçosa, v. 2, 2002. p. 103-142.
- MARTINS, A.L.C. Fitodisponibilidade de metais pesados em um Latossolo vermelho tratado com lodo de esgoto e calcário. Campinas, IAC, 2001. 120 p. (dissertação de mestrado).
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Piracicaba, ESALQ/USP, 1994. 197p. (tese de livre docência).
- MATTIAZZO, M.E., BERTON, R.S., CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. et al. (eds.). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. cap. 9. Jaboticabal, CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 213-234.
- McBRIDE, M.B. Retention of Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Mn^{2+} by amorphous alumina. *Soil Sci Soc. Am. J.*, v. 42, p. 27-31, 1978.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.*, **10**:1-56, 1989.
- McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soil. New York, Oxford University Press, Inc., 1994. 406p.
- McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are

- USEPA regulations protective? *J. Environ. Qual.*, **24**:5-18, 1995.
- MELO, W.J., PEREIRA, M.L., MURAOKA, T., MARQUES, M.O., MELO, G.M.P., MELO, V.P. Efeito do lodo de esgoto, acrescido de cádmio, sobre plantas de sorgo cultivadas em latossolo. I SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE LODO DE ESGOTOS DO MERCOSUL. Curitiba, PR, 1-4 de dezembro de 1998. Anais, p. 191-1999.
- MELO, W.J. & MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W. & CAMARGO, O.A. (eds.). Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna, EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2000. p. 109-142.
- MELO, W.J., MELO, V.P., MELO, G.M.P. Grain production and lead content in sorghum plants cropped in a soil contaminated with lead. 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS. Guelph, Ontario, Canadá, 29/07-02/08/2001a. In: Proceedings (p. 424) e CD Rom
- MELO, W.J., MARQUES, M.O., MELO, V.P. O uso agrícola do lodo de esgoto e as propriedades do solo. In: TSUTYIA, M.T. et al. (eds). Lodo de esgoto na Agricultura. Capítulo 11. São Paulo, SAPEP, 2001b. p. 289-363.
- MELO, G.M.P. Desempenho e parâmetros sanguíneos de bezerros submetidos a estresse, suplementados com crômio orgânico. Jaboticabal, FCAV/UNESP, 2002. 207p. (tese de doutorado).
- MELO, V.P. Propriedades químicas e disponibilidade de metais pesados para a cultura de milho em dois latossolos que receberam adição de lodo de esgoto. Jaboticabal, FCAV/UNESP, 2002b. 134p. (dissertação de mestrado).
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Selenium in nutrition. Washington: Natl. Academy of Science, 1983. p. 21-25.
- NRIAGU, J.O. & PACYNA, J.P. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**:34-139, 1988.
- OLIVEIRA, F.C. Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto. Piracicaba, ESALQ/USP, 1995. 90p. (tese de doutorado).
- OLIVEIRA, F.C. & MATTIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. *Scientia Agricola*, **58**(4):807-812, 2001.
- OLIVEIRA, R.C. Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário. Lavras, UFLA, 2002. 84 p. (dissertação de mestrado).
- OLIVEIRA, R.C., CAMPOS, M.L., SILVEIRA, M.L.A. GUILHERME, L.R.G.,

MARQUES, J.J.G.S.M., CURI, N. Arsênio em solos do cerrado. FERTBIO 2002. Rio de Janeiro, UFRRJ/SBCS/SBM, 2002. (CD Rom).

PAIVA NETO, J.E., CATANI, R.A., KUPPER, A., MEDINA, H.P., VERDADE, F.C., GUTMANS, M., NASCIMENTO, A.C. Observações gerais sobre os grandes tipos de solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, **11**:227-253, 1951.

PAIVA, H.N. Toxidez de Cd, Ni, Pb e Zn em mudas de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) e ipê-roxo (*Tabebuia impertiginosa* (Mart.) Standl.). Lavras, UFLA, 2000. 283 p. (tese de doutorado).

PAOLIELLO, M.M.B. & CHASIN, A.A.M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. Cadernos de referência ambiental, v. 3. Centro de Recursos Ambientais, Salvador, BA, 2001. 144p.

PASCHOAL, J. J. Efeito da suplementação de selênio e vitamina E sobre a incidência de mastite em vacas holandesas. Pirassununga, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/USP 2001. 61p. (dissertação de mestrado).

PIERANGELI, M.A.P., GUILHERME, L.R.G., CURI, N., SILVA, M.L.N., OLIVEIRA, L.R., LIMA, J.M. Efeito do pH na adsorção-desorção de chumbo em latossolos brasileiros. *R. bras. Ci. Solo*, **25**(2):269-277, 2001a.

PIERANGELI, M.A.P., GUILHERME, L.R.G., OLIVEIRA, L.R., CURI, N., SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção e desorção de chumbo em latossolos brasileiros. *Pesq. agropec. bras.*, **36**:1077-1084, 2001b.

PIRES, A.M.M. Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos. Piracicaba, ESALQ/USP, 2003. 94p. (tese de doutorado).

PRADO, R.M. & JULIATTI, M.A. Lixiviação de cádmio em profundidade em coluna com Latossolo Vermelho e Nitossolo. *Revista de Agricultura*, **78**(2):219-228, 2003.

RAIJ, B.van, CANTARELLA, H., QUAGGIO, J.A., FURLANI, A.M.C. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. In: Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. Campinas, Instituto Agrônômico-FUNDAG, 1997. p. 31. (Boletim Técnico 100).

RANGEL, O.J.P. Disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo cultivado com milho após a aplicação de lodo de esgoto. Lavras, UFLA, 2003. 88 p. (dissertação de mestrado). REIS, T.C. Distribuição e biodisponibilidade do níquel aplicado ao solo como NiCl₂ e lodo de esgoto. Piracicaba, ESALQ/USP, 2002. 118p. (tese de doutorado).

RESENDE, M., CURI, N. RESENDE, S.B., CORREIA, G.F. Pedologia: base para distinção de ambientes. 2. ed., Viçosa, NEPUT, 1997. 367p.

REVOREDO, M.D. & MELO, W.J. Nickel in the humic substances of a soil after application of sewage sludge contaminated with increasing rates of the metal and cultivation with sorghum. XII INTERNATIONAL MEETING OF THE INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY. (a ser realizado em 26-30 de julho de 2004 em Águas de São Pedro, SP, Brasil).

REVOREDO, M.D., MELO, W.J., BRAZ, L.T., CINTRA, A.A.D. Extração sequencial de cobre em um Latossolo adubado com compostos à base de biossólido e cultivado com tomateiro. IV ENCONTRO CIENTÍFICO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA FCAV/UNESP. (a ser realizado em Jaboticabal, SP, no período 10-13 de maio de 2004).

RIBEIRO FILHO, M.R., CURI, N., SIQUEIRA, J.O., MOTTA, P.E.F. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. *R. bras. Ci. Solo*, **23**(2):453- 464, 1999.

ROCHA, M.T. Reciclagem agrícola de lodo de esgoto - Algumas considerações a respeito da legislação ambiental. XXXVII CONGRESSO BRASILEIRO DE ECONOMIA E SOCIOLOGIA RURAL. Foz de Iguaçu, SP, 01-05 de agosto de 1999.

ROSS, S.M. Source and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems. In: ROSS, S.M. (ed.). Trace metals in soil-plant systems. New York, John Willey and Sons, 1994. p. 3-25.

ROVERS, H., CAMAROGO, O.A., VALADARES, J.M.A.S. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo. *R. bras. Ci. Solo*, v. 2, p. 217-220, 1983.

SANTANA, C.J.L. & IGUE, K. Formas de micronutrientes em solos da região cacauzeira da Bahia. *Turrialba*, **22**(1):72-80, 1972.

SCHIMIDT, J.P. Understanding phytotoxicity thresholds for trace elements in land-applied sewage-sludge. *J. Environ. Qual.*, **26**:4-10, 1997.

SHEPPARD, M.L. & THIBAUT, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, v. 56, n. 2, p.:415-423, 1992.

SILVA, F.C., SILVA, C.A., BERGAMASCO, A.F., RAMALHO, A.L. Efeito do período de incubação e de doses de composto de lixo urbano na disponibilidade de metais pesados em diferentes solos. *Pesq. agropec. bras.*, **38**(3):403-412, 2003.

SILVEIRA, M.L.A., ALLEONI, L.R.F., GUILHERME, L.R.G. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agrícola*, 60(4):2003.

SILLAMPAA, M. Micronutrient and the nutrient status of soils: a global study. Roma, FAO. Soil Bul., 48, 1982. 444p.

97SILVA, F.C. Uso agrônômico do lodo de esgoto: efeitos em fertilidade do solo e

- qualidade da cana-de-açúcar. Piracicaba, ESALQ/USP. 1995. (tese de doutorado).
- SILVA, F.C., BOARETTO, A.E., BERTON, R.S., ZOTELLI, H.B., PEIXE, C.A., MENDONÇA, E. Cana-de-açúcar cultivada em solo adubado com lodo de esgoto. *Pesq. agropec. bras.*, **33**:1-8, 1998.
- SIMONETE, M.A. Alterações nas propriedades químicas de um Argissolo adubado com lodo de esgoto e desenvolvimento e acúmulo de nutrientes em plantas de milho. Piracicaba, ESALQ/USP, 2001. 89p. (tese de doutorado).
- SIMONETE, M.A. & KIEHL, J.C. Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto no solo. *Scientia Agriocla*, **59**(3):555,563, 2002.
- THORNTON, I., RANSEY, M., ATKISON, N. Metals in the global environment: facts and misconceptions. Ontario, ICM, 1995.
- TILLER, K. B. Heavy metal in soil and their environmental significance. *Adv. Soil Sci.*, New York, **9**:113-142, 1989.
- TRAINA, S.J. & LAPERCHÉ, V. Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments. Proceeding National Academic Science of the State of America. Washington, **96**:3365-3371, 1999.
- TRANI, P.E., HIROCE, R., BATAGLIA, O.C. Análise foliar: amostragem e interpretação. Campinas: Fundação Cargill, 1983. 18p.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). The method for evaluating solid waste. Report Number SW-840, Washington, DC, 1986.
- USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). EPA/832-B-93-005. A guide to the biosolids risk assessments for the EPA Part 503 rule. Fed. Reg. 1995. 143 p.
- VEADO, M.A.R.V., VEADO, J.C.C., OLIVEIRA, A.H., MENEZES, M.A.B.C., MELO, M.M. Estudo de forragem, urina e leite bovino, na região ribeirinha do Rio das Velhas, Curvelo, MG. V ENCONTRO NACIONAL APLICAÇÕES NUCLEARES. Rio de Janeiro, RJ, 2000. 6p.
- WHO (World Health Organization). IPCS. Environmental health criteria 85 - lead - environmental aspects. Geneva, 1989. p. 106.