

LIXIVIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO⁽¹⁾

E. I. BERTONCINI⁽²⁾ & M. E. MATTIAZZO⁽³⁾

RESUMO

Foi realizado um experimento em tubos de percolação, utilizando-se três solos, classificados como Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho-Amarelo (LV) e Latossolo Vermelho-Escuro (LE), aos quais foram incorporadas sucessivas quantidades de lodo de esgoto, totalizando uma dose correspondente a 156,0 t ha⁻¹ (base seca), num período de incubação de 310 dias. Após este período, os solos foram tratados com água ou com soluções de sais (KCl 0,9 mol L⁻¹; KNO₃ 0,9 mol L⁻¹; K₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹ e Ca(NO₃)₂ 0,3 mol L⁻¹), adicionadas em quantidade correspondente a quatro vezes a capacidade de retenção de água dos solos. No líquido percolado pela passagem das soluções salinas, foram determinadas as quantidades de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn presentes e, no percolado obtido com a passagem de água, além dos metais anteriormente citados, foram determinadas também as quantidades de Ca²⁺ e Mg²⁺. Os resultados permitiram observar que a adição de KCl provocou o arraste de 5% do Cd adicionado via lodo aos solos LV e LE; para os outros sais utilizados e para a água, esse arraste nunca foi superior a 2% do metal pesado adicionado via lodo. A retenção de Cd, Cu, Cr e Ni aumentou com a elevação dos teores de óxidos de Fe e Al presentes nos solos. Os elevados valores de pH e o aumento no teor de matéria orgânica proporcionado pela adição de lodo refletiram também na menor mobilidade dos metais. Os sais KCl e K₂SO₄ aumentaram a mobilidade de alguns dos metais estudados.

Termos de indexação: mobilidade, cádmio, cobre, crômio, níquel, zinco.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado da primeira autora, apresentada ao Curso Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - ESALQ/USP, Piracicaba (SP). Financiado pela FAPESP. Recebido para publicação em setembro de 1997 e aprovado em março de 1999.

⁽²⁾ Doutoranda em Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP. CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: eibertont@carpa.ciagri.usp.br.

⁽³⁾ Professora Associada do Departamento de Química, ESALQ/USP. Caixa Postal 09, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: mmattiazzo@carpa.ciagri.usp.br.

SUMMARY: *LEACHING OF HEAVY METALS IN SOILS AMENDED WITH SEWAGE SLUDGE*

This experiment was conducted in leaching tubes filled with soils classified as Typic Quartzipsament (AQ), Typic Hapludox (LV) and Rhodic Typic (LE). Sewage sludge was periodically added and incorporated to the soils in a total amount corresponding to 156,0 t ha⁻¹ (dry weight basis), for an incubation period of 310 days. The soils were then treated with water and the following salt solutions: 0.9 mol L⁻¹ KCl; 0.9 mol L⁻¹ KNO₃; 0.3 mol L⁻¹ K₂SO₄ and 0.3 mol L⁻¹ Ca(NO₃)₂. The water and salt solutions were added in amounts corresponding to 4 times the water retention capacity of the soils. The leachate was analyzed for Cd, Cr, Cu, Ni and Zn. In the percolate obtained with the water passage, Ca²⁺ and Mg²⁺ quantities were also determined, besides those of the previously mentioned metals. The results showed that the addition of KCl caused the leaching of 5% of the Cd added by sludge to LV and LE soils. For the other salts used and also for water, the heavy metal leachate was below 2%. The soil retention of Cd, Cu, Cr and Ni increased with the increase of the content of iron and aluminum oxide in soils. The movement of the heavy metals was also decreased with the increase of the soil pH and organic matter content, with the movement of some metals increasing with the presence of the salts KCl and K₂SO₄.

Index terms: mobility, cadmium, copper, chromium, nickel, zinc.

INTRODUÇÃO

Num futuro próximo, o tratamento de esgotos deverá tornar-se uma prática rotineira no nosso País, em virtude da crescente pressão da sociedade pela despoluição dos rios e das previsões de escassez de água. Esse tratamento, qualquer que seja o processo utilizado, gera outro resíduo conhecido por lodo de esgoto ou biossólido, que, em função de sua origem, exclusivamente doméstico ou doméstico e industrial, pode conter metais pesados. Embora o uso desse resíduo no solo agrícola possa ser interessante pelo seu conteúdo em materiais orgânicos e nutrientes de plantas, a presença de metais pesados pode-se tornar motivo de preocupação em função da possibilidade de movimentação e conseqüente contaminação de camadas subsuperficiais do solo e águas subterrâneas por esses metais pesados.

Atributos do solo, tais como pH, teor de matéria orgânica, textura e composição das argilas, potencial redox, competição entre metais pelos sítios de adsorção, reações de complexação, temperatura e atividade microbiana foram citados por Lindsay (1979) como responsáveis pelo controle dos processos de degradação do conteúdo orgânico do resíduo e conseqüente solubilidade e mobilidade dos metais. Estudos de fracionamento de metais pesados realizados por Amaral Sobrinho et al. (1997) e Gomes et al. (1997) indicaram a importância dos óxidos de Fe e Al na retenção de metais, por meio de mecanismos de adsorção específica e, ou, co-precipitação. Shuman (1985) observou que a adsorção de metais varia com o grau de cristalinidade dos óxidos de Fe e Al presentes no solo.

Assim, verificou que a CTC dos óxidos amorfos era 100 vezes maior que a dos óxidos cristalinos com possibilidade de adsorver 10 vezes mais metais do que as formas cristalinas.

Estudos sobre a movimentação de metais em solos tratados com lodo de esgoto sugerem que a quantidade de metais lixiviados, embora seja menor que 1% do total adicionado, pode elevar-se em solos arenosos, com baixos teores de matéria orgânica e sujeitos a chuvas intensas. Esses metais podem permanecer adsorvidos ou complexados até que mudanças ocorram no sistema (Schirado et al., 1986; Lamy et al., 1993; Taylor et al., 1995).

O comportamento de metais também é influenciado pela interação com outros cátions presentes no solo. Pavan et al. (1984), em experimentos com solos tratados com CaSO₄, verificaram aumento no Ca trocável seguido de lixiviação de Mn e Al. Oates & Caldwell (1985) encontraram aumento na lixiviação de Mg, K, Na e Mn após a aplicação de CaSO₄. Zhu & Alva (1993) observaram que, em solos neutros ou alcalinos, o transporte de Cu e Zn para camadas mais profundas do solo foi relativamente baixo, porém o uso de K₂SO₄ aumentou o transporte daqueles metais, enquanto o uso de CaSO₄ e MgSO₄ minimizou o transporte de C orgânico dissolvido e, conseqüentemente, de metais complexados por ligantes orgânicos.

A mobilidade de metais no solo pode ser acelerada em condições de campo pelo fluxo preferencial da solução do solo no perfil, assim como pela formação de complexos facilmente transportáveis de metais e ligantes orgânicos. Para Dowdt et al. (1991) e

Camobreco et al. (1996), dentre outros, estudos de laboratórios, em colunas de solos homogeneizados, talvez subestimem a mobilidade de metais devido ao transporte via fluxo preferencial.

O objetivo deste estudo foi avaliar não só a mobilidade de metais pesados em solos de diferentes classes texturais, tratados sucessivamente com lodo de esgoto, mas também os efeitos da adição de sais na mobilidade desses cátions metálicos, tendo em vista que cátions e ânions presentes nesses sais poderão ser adicionados a solos tratados com lodo de esgoto como complemento da adubação.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos

Os solos utilizados no experimento foram Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho-Amarelo (LV) e Latossolo Vermelho-Escuro (LE), coletados na camada de 0-20 cm de áreas cultivadas com cana-de-açúcar, da região de Piracicaba (SP). A caracterização física e o teor total de óxidos destes solos encontram-se no quadro 1.

Resíduo

O lodo utilizado foi obtido na Estação de Tratamento de Esgotos da SABESP em Barueri (SP). No tratamento do esgoto cru gerado na Grande São Paulo, essa estação utiliza digestão anaeróbica, seguindo-se adição de FeCl_3 e cal para facilitar o processo de prensagem do resíduo tratado. A adição de cal faz com que o lodo produzido tenha um pH variando entre 10 e 12. O lodo utilizado continha 70% de umidade e 244,0 g kg^{-1} de carbono em média.

Instalação e realização do experimento

O experimento foi instalado em tubos de percolação de 25 cm de altura e 10 cm de diâmetro, que apresentavam na base uma abertura protegida por uma tela fina de plástico conectada a uma mangueira flexível de 0,5 cm de diâmetro que permitia a condução do líquido percolado através do solo para recipiente coletor.

Na montagem dos tubos, foram utilizadas amostras dos solos secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha. A quantidade colocada nos tubos foi suficiente para obter uma coluna de solo com altura de 20 cm (2.000, 1.800 e 1.900 g para AQ, LV e LE, respectivamente). A primeira adição de lodo foi feita em quantidade correspondente a 27 t ha^{-1} (base seca). Após a incorporação do lodo ao solo, adicionou-se água deionizada nas quantidades de 150, 400 e 450 mL para os solos AQ, LV e LE, respectivamente. A quantidade de água foi determinada por meio de curvas características de retenção de solução no solo pelo Método do Funil de Placa Porosa, descrito por Libardi (1995), e teve a finalidade de proporcionar condições de umidade para a degradação da carga orgânica do lodo pela microbiota do solo sem permitir lixiviação. Durante o período de incubação, a umidade dos solos, tratados ou não com lodo, foi mantida por meio de adições periódicas de água deionizada.

Novas aplicações de lodo foram feitas aos 60 e 180 dias do início do experimento, em quantidades correspondentes a 54,0 e 75,0 t ha^{-1} , respectivamente. Antes de cada nova incorporação de lodo, os solos contidos nos tubos eram retirados, secos ao ar e destorroados. Após esse preparo, era feita nova incorporação de lodo e, a seguir, os solos tratados ou não eram retornados aos tubos. Esse procedimento era realizado com a finalidade de desagregar os grumos formados pelo lodo da aplicação anterior e homogeneizar a coluna de solo, uma vez que se observou a formação de canais preferenciais por onde a água escorria, impedindo a uniformidade da frente de molhamento e favorecendo a lixiviação. A quantidade total de lodo de esgoto incorporada aos solos foi correspondente a 156,0 t ha^{-1} (base seca).

O delineamento experimental empregado para incubação dos solos com lodo foi o inteiramente casualizado, com três repetições. Os tratamentos estudados consistiam em um esquema fatorial 3 x 2, para solos e doses de lodo (0 e 156 t ha^{-1}), respectivamente.

As quantidades de metais adicionados aos solos, calculadas em função da composição química do lodo, analisado segundo método descrito por Eaton et

Quadro 1. Características físicas e teor total de óxidos dos solos empregados no experimento

Solo	Argila	Areia grossa	Areia fina	Silte	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
	g kg^{-1}						
AQ	88	523	384	5	18	6	20
LV	417	123	250	210	132	102	147
LE	609	96	169	126	181	120	191

al.(1995), e expressas, em mg kg⁻¹, foram de: Cd = 1,7; Cr = 27,3; Cu = 48,9; Ni =22,0 e Zn =155,0. As quantidades de C, N, P, K, Ca e Mg adicionadas, expressas, em g kg⁻¹ de solo, foram, respectivamente de: 15,4; 1,7; 0,86; 0,08; 7,8 e 95,8.

Após 310 dias de incubação, ou seja, 130 dias após a última aplicação de lodo, o solo contido nos tubos foi amostrado e, nas amostras coletadas, foram feitas análises para avaliação da fertilidade segundo método proposto por Raij & Quaggio (1983), com exceção do teor de P determinado em extrator Mehlich-1. A CTC dos solos foi obtida segundo método sugerido por Glória et al. (1965).

Lixiviação dos solos contidos nos tubos com água deionizada

Após o período de incubação dos solos com lodo, procedeu-se à passagem de água deionizada pelos tubos de percolação, nas quantidades de 1.500, 2.200 e 2.500 mL, respectivamente, para os solos AQ, LV e LE, tratados ou não com lodo. A quantidade de água adicionada correspondeu a quatro vezes a capacidade de retenção dos solos.

Para promover a lixiviação, os solos foram saturados lentamente e posteriormente permitiu-se a passagem de mais líquido, através de um sistema com vazão controlada para 2 mL min⁻¹. Aspecto do experimento de lixiviação é mostrado na figura 1.

A coleta de líquido percolado obtido de cada tratamento foi feita em frascos de 500 mL da seguinte forma: os 500 mL iniciais foram considerados como primeiro lixiviado, trocaram-se os frascos e

coletaram-se os próximos 500 mL (segundo lixiviado), procedendo-se dessa forma até o terceiro lixiviado, com exceção dos tratamentos AQ e AQ + lodo, em que foram coletados apenas dois lixiviados, em virtude da menor quantidade de água adicionada.

Obteve-se o volume de líquido percolado por pesagem. Nele foram determinados Cu, Cd, Cr, Ni, Zn e Mg por espectrometria de absorção atômica. A quantidade de Ca presente no lixiviado coletado foi obtida de acordo com método de Glória et al. (1964). Neste estudo, a variável analisada para avaliação do efeito dos tratamentos foi o teor total de metais lixiviados pelas três adições de água efetuadas nos tubos de percolação. Foi feita nova amostragem dos solos provenientes dos tratamentos após passagem de água deionizada e, nessas amostras, foi novamente avaliada a fertilidade.

O delineamento experimental adotado para a lixiviação dos solos com água foi inteiramente casualizado com três repetições no esquema fatorial 3 x 2 para solos e doses de lodo (0 e 156,0 t ha⁻¹).

Lixiviação das colunas de solo com as diferentes soluções salinas

Nesta etapa, foram utilizados apenas os tubos de percolação que continham solo incubado com lodo. As soluções salinas usadas são citadas a seguir com a respectiva concentração, valores de pH e condutividade elétrica: KCl (0,9 mol L⁻¹; 5,7; 79,5 mS cm⁻¹), KNO₃ (0,9 mol L⁻¹; 5,6; 80,7 mS cm⁻¹), K₂SO₄ (0,3 mol L⁻¹; 7,8; 53,2 mS cm⁻¹) e Ca(NO₃)₂ (0,3 mol L⁻¹; 5,7; 34,0 mS cm⁻¹).

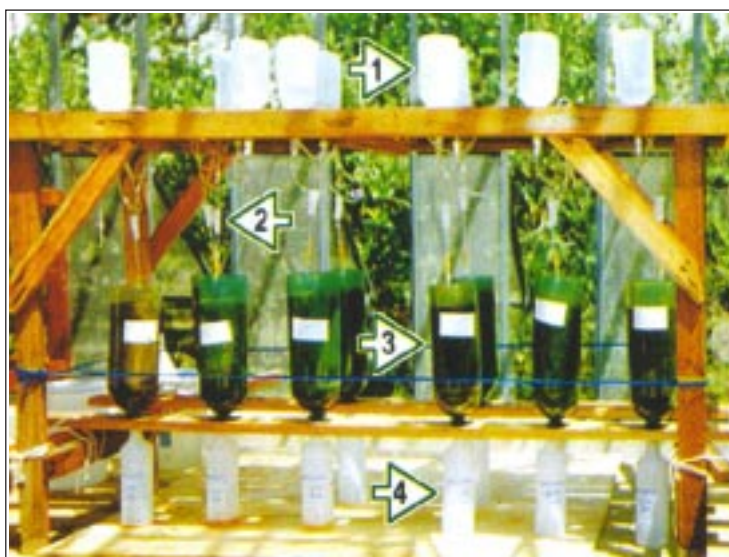


Figura 1. Aspecto do experimento para lixiviação de metais. (1) Frasco com solução percolante; (2) Mangueira com controle de vazão; (3) Tubo de percolação com os solos (testemunha e tratados com lodo); (4) Frasco coletor de lixiviado com capacidade para 500 mL.

Para calcular a concentração das soluções dos sais utilizadas, considerou-se que todas deveriam apresentar valores idênticos para a força iônica, bem como íons suficientes, em função da quantidade adicionada, para saturar a CTC dos solos. O volume das soluções adicionadas aos solos, o procedimento adotado para a sua adição e as análises realizadas nos lixiviados coletados foram iguais aos utilizados na lixiviação com água.

O delineamento experimental adotado para a avaliação dos efeitos dos tratamentos foi inteiramente casualizado com três repetições no esquema fatorial 3 x 5 para solos e soluções percolantes (quatro sais e água). Os teores de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn foram determinados nos lixiviados coletados por espectrofotometria de absorção atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Solos antes e depois da lixiviação com água

A elevação no pH dos solos tratados com lodo (Quadro 2) pode ser atribuída principalmente à sua alcalinidade do resíduo (pH = 11,0), a qual certamente sobrepuja os efeitos dos processos de degradação de materiais orgânicos que também contribuem para essa elevação (Mattiazzo & Glória, 1987).

Levando-se em consideração que foram adicionados 15,4 g kg⁻¹ de C em todos os solos, pode-se considerar observando-se exclusivamente o quadro 2, que a degradação do C-orgânico adicionado via lodo foi mais intensa nos solos de maior fertilidade (LV e LE). Esta aparente diferença na velocidade de degradação de resíduos em solos de diferentes níveis de fertilidade foi também notada por Mattiazzo & Glória (1987). Entretanto, após a passagem de água pelos solos, houve remoção do C presente em quantidade superior a 50% nos tratamentos com lodo (Quadro 3), sendo que as maiores perdas ocorreram no tratamento AQ + L (68%), o que indica a presença de ácidos fúlvicos (C-orgânico solúvel em água).

Os valores determinados de CTC do solo (Quadro 2) foram maiores que os calculados pela soma de K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e H + Al, apesar da quantidade acumulada de sais nos solos tratados, o que parece indicar a necessidade de determinação direta da CTC em estudos que envolvem o uso de resíduos orgânicos em solos.

Lixiviação com água e com soluções salinas dos metais presentes nas colunas de terra tratadas com lodo

Cádmio e Zinco

Com exceção do Cd presente na solução de KCl percolada, não foi detectada a presença de Cd e Zn em nenhum lixiviado coletado, seja com as soluções salinas seja com água, o que indica a pequena mobilidade desses metais quando adicionados a esses solos. Esse comportamento do Zn não foi o observado por Mattiazzo-Prezotto (1994), em estudo com diferentes solos em valores de pH inferiores a 5,5.

Na faixa de pH de solo (6,5-7,5) observada neste experimento, os processos de precipitação de Fe e Al ocorrem com grande intensidade em função das baixas solubilidades de seus hidróxidos. Tais processos ocorrem, inicialmente, pela formação de núcleos primários, seguida de crescimento dos cristais pela adsorção de cátions aos sítios livres da superfície da micela e, dessa forma, pode haver oclusão dos metais que passam a ocupar uma posição fixa dentro do mineral (Ross, 1994). A contaminação do precipitado por íons solúveis nas condições de precipitação, denominada co-precipitação, é considerada por Amaral Sobrinho et al. (1997) como sendo responsável pela redução da solubilidade de Cd em experimentos de longa duração. Zhang et al. (1997) observaram que o zinco estava associado a formas amorfas de óxidos em solos com pH ≥ 6,9.

Outra hipótese para a retenção do Cd e Zn em solos é dada por Ladonin & Margolina (1997) que, estudando as interações de ácidos húmicos e metais

Quadro 2. Características químicas dos solos após o período de incubação (310 dias) antes da lixiviação com água

Tratamento ⁽¹⁾	pH CaCl ₂	C	P	K	Ca	Mg	Al	H + Al	CTC ⁽²⁾	CTC ⁽³⁾
		g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹						
AQ	4,2	2,6	4,7	0,1	0,3	0,1	0,2	0,9	1,4	3,8
AQ + L	7,5	13,5	86,7	0,1	5,9	0,3	0,0	0,2	6,5	11,1
LV	5,0	19,9	8,5	0,2	4,1	1,8	0,0	3,1	9,2	15,8
LV + L	6,8	21,9	74,7	0,3	15,7	1,5	0,0	0,2	17,7	23,0
LE	4,0	13,1	8,1	0,1	0,5	0,2	1,5	4,8	5,6	10,1
LE + L	6,9	17,7	71,4	0,3	13,8	0,4	0,1	0,1	14,6	17,4

⁽¹⁾ AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e +L aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto. ⁽²⁾ CTC calculada. ⁽³⁾ CTC determinada (Glória et al., 1965).

Quadro 3. Características químicas dos solos após a lixiviação com água

Tratamento ⁽¹⁾	pH CaCl ₂	C	P	K	Ca	Mg	Al	H + Al	CTC ⁽²⁾
		g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹					
AQ	4,3	1,3	4,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,2	0,5
AQ + L	6,3	4,3	66,2	0,0	2,3	0,3	0,0	0,2	2,8
LV	5,1	11,8	3,5	0,2	2,4	1,3	0,2	3,1	7,0
LV + L	6,4	13,8	36,4	0,2	6,2	0,4	0,0	0,2	7,0
LE	4,2	7,4	6,0	0,0	0,2	0,2	0,9	4,5	4,9
LE + L	6,2	9,9	31,4	0,1	5,3	0,3	0,2	0,4	6,1

⁽¹⁾AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e +L aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto. ⁽²⁾ CTC calculada.

pesados, demonstraram que a presença de cálcio em concentração menor que 0,5 mol L⁻¹ reduz a adsorção de Cd e Zn. Isso se explica pelo fato de o cálcio ocupar as posições não específicas de troca, em detrimento daqueles metais. Todavia, a concentração elevada de Ca²⁺ também promove uma associação entre moléculas de ácido húmico, proporcionando o aumento da superfície ativa e o aparecimento de novos centros de adsorção, específica ou não, podendo, dessa forma, ocorrer adsorção, de Zn e Cd. O aumento no pH do solo também favorece essa adsorção. A competição entre Cd, Zn e Cu por sítios ativos de ácidos húmicos ocorre somente quando a concentração desses compostos orgânicos na solução do solo é baixa (de 0,025 a 1,25 g L⁻¹), sendo a ordem de compatibilidade e intensidade de adsorção a seguinte: Cu > Zn > Cd. Em alta concentração de ácidos húmicos, esta ordem não se estabelece.

Nos percolados coletados dos solos LV e LE tratados com lodo e com solução de KCl, notou-se a presença de Cd em quantidade correspondente a 5% do total adicionado, podendo ser atribuída à formação de cloro-complexos de Cd que, segundo Tills & Alloway (1983), aumentam de importância em função do aumento da concentração de Cl no meio. Pode ser atribuída, também, à formação de complexos solúveis de Cd com a matéria orgânica, que ocorre com três a 12% do elemento adicionado na faixa de pH de 5,0 a 7,0 (Lamy et al., 1993), que é a faixa de pH observada no LV e LE tratados com lodo. A presença do cátion monovalente (K⁺) em alta concentração favorece a dispersão de materiais orgânicos, liberando o Cd para a formação de cloro-complexos solúveis (Doner, 1978; Zhu & Alva 1993).

Crômio

Não foi detectada a presença de Cr na água deionizada percolada através dos solos, indicando que o metal adicionado foi fortemente retido. Apenas no tratamento AQ + L, quando se coletou lixiviado através da passagem de solução de KCl, foi encontrada a quantidade 0,3 mg L⁻¹ de Cr, o que corresponde a 0,3% do Cr adicionado ao solo através do lodo de esgoto, evidenciando o efeito desse sal sobre a mobilidade do elemento.

Cobre

A passagem de água deionizada pelos solos provocou o arraste do Cu presente nos tratamentos com lodo, com exceção do tratamento LE + L (Quadro 4), que é o solo com maior conteúdo de óxidos. As maiores quantidades de Cu foram detectadas nos lixiviados obtidos no solo arenoso com menor conteúdo de óxidos e menor CTC. Nesse solo, também foram observadas as maiores perdas de C orgânico pela lixiviação, refletindo a formação de complexos orgânicos solúveis de Cu. O uso da solução de K₂SO₄ favoreceu a presença de Cu no lixiviado. De acordo com Zhu & Alva (1993), o íon K⁺ promove a dispersão de compostos orgânicos aos quais o Cu encontra-se preferencialmente ligado, e a formação dos pares iônicos CuSO₄ e CaSO₄ pode explicar a maior remoção de Cu com o uso dessa solução. Entretanto, apesar de observada, a quantidade do elemento encontrada nos lixiviados nunca foi superior a 1% do total adicionado.

Nos lixiviados coletados pela passagem das soluções KCl e KNO₃, a presença de C orgânico foi evidenciada pela sua coloração escura. Nos lixiviados com K₂SO₄, além da presença de C orgânico, notou-se CaSO₄ precipitado, indicando a intensa troca iônica entre o K⁺ adicionado e o Ca²⁺ presente no solo.

Níquel

A presença de Ni foi observada no líquido percolado do tratamento AQ + L, independentemente do uso da água ou das soluções salinas. Nesse tratamento, apenas o Ni foi o elemento presente em maior quantidade, só sendo superado pelo Ca e Mg. Analisando os sais utilizados, verificou-se que K₂SO₄ e KCl provocaram maior arraste do elemento, respectivamente, de 1,9 e 1,6% do total adicionado (Quadro 5). A lixiviação de Ni pelo uso da solução de KCl pode ser devida à formação de cloro-complexos de Ni. Doner (1978), realizando estudo em colunas de solo, verificou a mobilidade de Ni na presença de soluções de cloreto e perclorato de sódio, em razão da alta constante de estabilidade apresentada pelo cloro-complexo do metal, que propiciam a formação e mobilidade do complexo formado. A possibilidade

Quadro 4. Quantidade de Cu lixiviado com diversas soluções e % de Cu lixiviado em relação ao total adicionado. Média de três repetições⁽¹⁾

Tratamento ⁽²⁾	mg L ⁻¹				
	Água	KCl	KNO ₃	K ₂ SO ₄	Ca(NO ₃) ₂
AQ + L	1,0 c	1,1 bc	1,4 b	1,7 a	1,1 bc
% do adicionado	0,5	0,7	0,8	1,0	0,6
LV + L	0,3 c	0,9 a	0,6 b	1,1 a	0,3 c
% do adicionado	0,2	0,5	0,4	0,7	0,2
LE + L	0,0 d	0,9 a	0,6 b	0,7 ab	0,3 c
% do adicionado	0,0	0,6	0,4	0,5	0,2
C.V. = 13,39%					

⁽¹⁾ Médias seguidas de mesma letra, na horizontal, não diferem entre si (Tukey 5%). ⁽²⁾ AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e +L referem-se aos solos tratados com lodo.

Quadro 5. Quantidade de Ni lixiviado no tratamento AQ + L com diversas soluções e % de Ni lixiviado em relação ao total adicionado. Média de três repetições⁽¹⁾

Tratamento	mg L ⁻¹				
	Água	KCl	KNO ₃	K ₂ SO ₄	Ca(NO ₃) ₂
AQ + L ⁽²⁾	1,0 bc	1,4 ab	0,8 c	1,6 a	0,7 c
% do adicionado	1,1	1,6	1,0	1,9	0,8
C.V. = 14,7%					

⁽¹⁾ Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si (Tukey 5%). ⁽²⁾ AQ + L referem-se ao solo tratado com lodo.

Quadro 6. Quantidades de Ca e Mg presentes nos lixiviados com água e % de Ca e Mg lixiviados em relação ao trocável do solo e ao total adicionado via lodo. Média de três repetições⁽¹⁾

Tratamento ⁽²⁾	Ca		Mg	
	Lixiviado	% do trocável ⁽³⁾ e do total ⁽⁴⁾	Lixiviado	% do trocável ⁽³⁾ e do total ⁽⁴⁾
	mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
AQ	1,2 b	10,5	0,5 b	21,6
LV	4,2 a	13,9	1,3 a	20,5
LE	1,2 b	13,1	0,2 b	16,7
C.V. (%)	8,8		25,0	
AQ + L	2.643,3 b	13,4	34,0 b	8,9
LV + L	5.051,0 a	19,0	337,0 a	20,4
LE + L	3.624,0 ab	17,9	53,5 b	10,8
C.V. (%)	23,0		51,0	

⁽¹⁾ Médias seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem entre si (Tukey 5%). ⁽²⁾ AQ, LV e LE referem-se às testemunhas e +L referem-se aos solos tratados com lodo. ⁽³⁾ Calculado com base no trocável presente no solo e o presente no lixiviado coletado da testemunha. ⁽⁴⁾ Calculado com base no trocável + o adicionado pelo lodo e o presente no lixiviado coletado dos tratamentos com lodo.

de formação de pares iônicos entre Ni e SO₄²⁻ pode explicar a movimentação do elemento provocada pela adição da solução de K₂SO₄. Não foi detectada a presença de Ni nos lixiviados coletados dos tratamentos LV + L e LE + L. Experimentos realizados por Gomes et al. (1997); Wang et al. (1997) e Amaral Sobrinho et al. (1997), em solos tratados com sais ou resíduos diversos, revelaram que o Ni tem sido encontrado preferencialmente na fração residual e ocluído junto aos óxidos de Fe e Al, e que, quanto maior o tempo de incubação desse elemento no solo, maior é a fração que aparece ligada à forma residual. Isto talvez possa explicar a ausência de Ni nos lixiviados coletados naqueles tratamentos cujos solos são de textura fina e apresentam elevados teores de óxidos.

Lixiviação com água do cálcio e magnésio nas colunas de terra tratadas ou não com lodo

A presença de Ca foi observada no líquido percolado de todos os solos estudados, tratados ou não com lodo (Quadro 6). Nos tratamentos LV e LE com lodo, a lixiviação com água promoveu, respectivamente, uma remoção de 19,0 e 17,9% do total de Ca presente no solos, ou seja, a quantidade fornecida pelo lodo somada à que existia originalmente no solo. É provável que a adsorção específica de íons divalentes na superfície dos óxidos desses solos não tenha sido suficiente para reter todo o cálcio adicionado através do lodo.

A quantidade de Mg presente nos lixiviados após a adição de água aos solos testemunha evidencia a baixa retenção desse elemento (Quadro 6). Com a adição de lodo, observa-se comportamento diferente nos solos utilizados. Nos tratamentos AQ e LE, observou-se aumento na retenção do Mg com adição de lodo e esta não se alterou no LV.

Nota-se o alto coeficiente de variação apresentado nas determinações de Mg por meio da espectrometria de absorção atômica, provavelmente devido a erros adicionais causados pela necessidade de se fazer uma ou mais etapas de diluição, tendo em vista a faixa ótima do método analítico. A adoção do método titulométrico do EDTA, também utilizado na determinação do cálcio (Glória et al., 1964), talvez fosse o mais indicado no presente estudo.

CONCLUSÕES

1. Os sais KCl e K₂SO₄ tiveram efeito na mobilidade dos metais Cd, Cr, Cu e Ni, porém essa mobilidade esteve sempre abaixo de 2% do total adicionado, o que indica que a adição de fertilizantes que contêm cátions monovalentes e ânions Cl⁻ e SO₄²⁻, utilizados para complementar a fertilização, deve ser também motivo de preocupação quando do uso de resíduos que contêm aqueles metais.

2. A retenção de Cd, Cu, Cr e Ni aumentou com a elevação nos teores de Fe dos solos, indicando sua contribuição na retenção de metais.

3. Os elevados valores de pH e o aumento no teor de matéria orgânica proporcionado pela adição do lodo contribuíram para a menor mobilidade de metais.

LITERATURA CITADA

- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. & OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:9-16, 1997.
- CAMOBRECO, V.J.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.S.; PEVERLY, J.H. & Mc BRIDE, M.B. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Sci.*, 161:740-750, 1996.
- DONER, H.E. Chloride as a factor in mobilities of Ni (II), Cu (II), and Cd (II) in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:882-885, 1978.
- DOWDT, R.H.; LATTERELL, J.J.; HINESLY, T.D.; GROSSMAN, R.B. & SULLIVAN, D.L. Trace metal movement in an Aeric Ochraqulf following 14 years of annual sludge applications. *J. Environ. Qual.*, 20:119-123, 1991.
- EATON, A.D.; CLESCERI, L.S. & GREENBERG, A.E. Standards Methods for the examination of water and wastewater. 19.ed. Washington, D.C, American Public Health Association, 1995. Paginação irregular.
- GLÓRIA, N.A.; CATANI, R.A. & MATUO, T. Método do EDTA na determinação do cálcio e magnésio "trocável" do solo. *An. ESALQ*, 21:218-228, 1964.
- GLÓRIA, N.A.; CATANI, R.A. & MATUO, T. A determinação da capacidade de troca de cátions do solo pelo método do EDTA. *R. Agric.*, 40:193-198, 1965.
- GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. & MENDONÇA, E.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:543-551, 1997.
- LADONIN, D.V. & MARGOLINA, S.E. Interaction between humic acids and heavy metals. *Eurasian Soil Sci.*, 30:710-715, 1997.
- LAMY, I.; BOURGEOIS, S. & BERMOND, A. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage disposal. *J. Environ. Qual.*, 22:731-737, 1993.
- LIBARDI, P.L. Dinâmica da água no solo. Piracicaba, Editado pelo Autor, 1995. 497p.
- LINDSAY, W. L. Chemical equilibria in soils. New York, John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- MATTIAZZO, M.E. & GLÓRIA, N.A. Effect of vinasse on soil acidity. *Water Sci. Tecnol.*, 19:1293-96, 1987.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. Comportamento de Cu, Cd, Cr, Ni e Zn adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1994. 197p. (Tese de Livre Docência)
- OATES, K.M. & CALDWELL, A.G. Use of by product gypsum to alleviate soil acidity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:915-918, 1985.
- PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T. & PRATT, P.F. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium, and aluminium following lime or gypsum applications to a Brazilian Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:33-38, 1984.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônomo, 1983. (Boletim Técnico, 81)
- ROSS, S.M. Toxic metals in soil-plant-systems. New York, John Wiley & Sons, 1994. 469p.
- SCHIRADO, T.; VERGARA, I.; SCHALSCHA, E.B. & PRATT, P.F. Evidence for movement of heavy metals in a soil irrigated with untreated wastewater. *J. Environ. Qual.*, 15:9-12, 1986.
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140:11-22, 1985.
- TAYLOR, R.W.; XIU, H.; MEHADI, A.A.; SHUFORD, J.W. & TADESSE, W. Fractionation of residual cadmium, copper, nickel, lead, and zinc in previously sludge-amended soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 26:2193-2204, 1995.
- TILLS, A.R. & ALLOWAY, B.J. The use of liquid chromatography in the study of cadmium speciation in soils solutions from polluted soils. *J. Soil Sci.*, 34:769-81, 1983.
- WANG, P.; QU, E.; ZHENBIN, L. & SHUMAN, L.M. Fractions and availability of nickel in loessial soil amended with sewage or sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 26:795-801, 1997.
- ZHANG, M.; ALVA, A.K.; LI, Y.C. & CALVERT, D.V. Chemical association of Cu, Zn, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils. *Soil Sci.*, 162:181-188, 1997.
- ZHU, B. & ALVA, A.K. Trace metal and cation transport in a sandy soil with various amendments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:723-727, 1993.