

**ELY SANDRA ALVES DE OLIVEIRA**

**EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE COBRE E ZINCO EM LODO  
DE ESGOTO CULTIVADO COM CAPIM ELEFANTE  
(*Pennisetum purpureum*) EM DIFERENTES PERÍODOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Produção Vegetal do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Produção Vegetal.

Área de concentração: Produção Vegetal

Orientador: Prof. Reginaldo Arruda Sampaio

Coorientador: Prof. Adolf Heinrich Horn

Montes Claros

2015

Oliveira, Ely Sandra Alves de.

O48e  
2015      Extração sequencial de cobre e zinco em lodo de esgoto cultivado com Capim Elefante (*Pennisetum purpureum*) em diferentes períodos / Ely Sandra Alves de Oliveira. Montes Claros, MG: ICA/ UFMG, 2015.

52 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Agrárias.

Orientador: Prof. Reginaldo Arruda Sampaio.

Banca examinadora: Reginaldo Arruda Sampaio, Luiz Arnaldo Fernandes, José Alberto Alves de Souza.

Inclui bibliografia: f. 44-52.

1. Biossólido. 2. Especificação de metais pesados. 3. Poluição Ambiental. I. Sampaio, Reginaldo Arruda. II. Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Agrárias. III. Título.

CDU: 628.3

ELY SANDRA ALVES DE OLIVEIRA

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE COBRE E ZINCO EM LODO DE ESGOTO  
CULTIVADO COM CAPIM ELEFANTE (*Pennisetum purpureum*) EM  
DIFERENTES PERÍODOS

---

Prof. Dr. Regynaldo Arruda Sampaio  
(Orientador – ICA/UFMG)

Aprovada em 29 de Setembro de 2015.

Montes Claros

2015

## **DEDICATÓRIA**

À minha família, aos meus amigos e a todos que contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, sem o qual nada é possível, por estar comigo em todos os momentos sempre.

Aos meus pais, pelo esforço, dedicação, ensinamentos, aos meus irmãos pelo incentivo e apoio incondicional.

Ao professor, Dr. Regynaldo Arruda Sampaio, pelo apoio, orientação, confiança, amizade e a quem, por sua competência e dedicação ao trabalho, tenho estima, consideração e é um referencial para mim. Os ensinamentos foram valiosos para a minha formação.

Aos Professores, Adolf Heinrich Horn, Essaïd Bilal e Igo Lepsch, pela amizade, ensinamentos, orientação e por ter sempre contribuído com sugestões e aconselhamento para a qualidade deste trabalho.

A todos os professores do Mestrado que repassaram os seus conhecimentos com dedicação e amor à profissão.

Ao MSc Márcio, pela amizade e por ter - me repassado os seus conhecimentos para a condução desta pesquisa.

Aos meus queridos amigos Anarely, Fabíola, Izabelle e Paulo Henrique pela amizade e por terem me ajudado a concluir esta pesquisa, foram muitas horas de laboratório e de estudos.

Aos amigos da graduação Ágda, Fernanda, Bruno, Mário, Adelaide e Danielle por terem me ajudado no desenvolvimento do experimento. Sem vocês, o meu trabalho não seria o mesmo.

A todos os colegas de Mestrado, em especial, às amigas Anna Regina, Ângela, Juliana, Thâmara, Heloiza, Claudiana, Tatiane e Naruna Obrigada por terem compartilhado ensinamentos e amizade.

Aos funcionários do ICA, Anne Cacique e Érica do Laboratório de Química, pela colaboração.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Instituto de Ciências Agrárias a oportunidade de estudar.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsas de estudo.

Muito obrigada!

## RESUMO

O uso do lodo de esgoto, na agricultura, tem se mostrado como boa alternativa, para a disposição final deste resíduo, apesar de haver risco de contaminação do ambiente com metais pesados. Para atenuar este efeito, pode ser feita a fitorremediação do lodo, sendo fundamental conhecer as quantidades totais e as formas químicas dos elementos no resíduo, para fins de análise de seu comportamento e potencial de toxicidade. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar, por meio da extração sequencial, o comportamento do Cu e Zn, em lodo de esgoto cultivado com *Pennisetum purpureum*, em diferentes períodos. O experimento foi realizado, em casa de vegetação do ICA/UFMG, utilizando-se o delineamento em blocos casualizados. Os tratamentos, em 5 repetições, corresponderam a 5 períodos do cultivo de *P. purpureum*, em parcelas de lodo de esgoto (30; 60; 90; 120 e 150 dias a partir do plantio de estacas) e 1 testemunha (parcela de lodo não cultivado). As concentrações totais de Cu e Zn, verificadas no lodo de esgoto, ficaram abaixo dos limites críticos da Resolução CONAMA 375, havendo redução destes valores com o cultivo de *Pennisetum purpureum*. O cultivo da planta, por 150 dias, reduziu a concentração de Zn ligado a sulfetos, quando comparado ao lodo de esgoto não cultivado. Além disso, o incremento do período de cultivo da gramínea causou decréscimo moderado do pH do lodo e intensa redução da concentração de Zn ligado à matéria orgânica, além do incremento inicial e depois decréscimo das concentrações de Zn trocável, ligado a carbonatos, ligado a sulfetos e total. Por outro lado, houve aumento das concentrações de Zn solúvel e residual, embora com ligeiro decréscimo deste último no final do cultivo. Para o Cu, com o aumento do período de cultivo da gramínea, houve intensa redução da concentração do elemento ligado a sulfetos e ligeiro incremento inicial, com posterior decréscimo da concentração do metal na forma residual. A quantidade máxima de Cu, extraída do lodo de esgoto pela planta, ocorreu aos 117 dias de cultivo, enquanto, para o Zn, ocorreu aos 150 dias. Assim, para fins de fitorremediação do lodo de esgoto, principalmente, para Zn, recomenda-se o plantio da gramínea por período de 150 dias.

**Palavras-chaves:** Biossólido. Especiação de metais pesados. Poluição ambiental.

## ABSTRACT

The use of sewage sludge in the agriculture has shown a good alternative for the final disposal of this waste, although there is environmental contamination risk with heavy metals. To mitigate this effect, the sludge phytoremediation can be done, it is fundamental to know the total amounts and chemical forms of the elements in the residue for analysis of their behavior and potential toxicity. Thus, this work aimed to evaluate, through the sequential extraction, Cu and Zn behavior, sewage sludge in cultivated with *Pennisetum purpureum* in different periods. The experiment was conducted in the greenhouse of the ICA / UFMG, using a randomized complete block. The treatments on 5 replicates corresponded to 5 times of *P. purpureum* cultivation in sewage sludge portions (30, 60, 90, 120 and 150 days from planting cuttings) and 1 control (sludge portion not cultivated). The total concentrations of Cu and Zn, observed in sewage sludge were below the critical limits of CONAMA Resolution 375, with a reduction of these values with the cultivation of *Pennisetum purpureum*. The plant cultivation for 150 days reduced the Zn concentration linked sulfides, compared to the unimproved sewage sludge. Furthermore, the increase of grass cultivation period caused a moderate decrease in sludge pH and intensive reduction in Zn concentration in the organic matter, beyond the initial increase and then decrease in the Zn concentration exchangeable on the carbonates on the sulfides and total. On the other hand, there was an increase of concentration of Zn and residual soluble, albeit with slight reduction of the latter at the end of cultivation. For Cu, the increase of the grass cultivation period, there was marked decrease in concentration of the element connected to sulfides and slight initial increase, with subsequent decrease in metal concentration in the residual medium. The maximum amount of Cu, sewage sludge extracted from the plant, occurred at 117 days of culture, while for the Zn, to 150 days. So for phytoremediation purposes of sewage sludge, especially for Zn, it recommended the planting of grass for a period of 150 days.

**Keywords:** Biosolid. Speciation of heavy metals. Environment pollution.

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

**CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente

**COPASA/MG** - Companhia de Saneamento de Minas Gerais

**CTC** - Capacidade de troca catiônica

**EMBRAPA** - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

**ETEs** - Estação de Tratamento de Esgoto

**IBGE** - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

**ICA** - Instituto de Ciências Agrárias

**pH** - potencial de hidrogênio

**UFMG** - Universidade Federal de Minas Gerais

**USEPA** - United States Environmental Protection Agency



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura – 1</b>	Comportamento do pH em função do período de cultivo de <i>P. purpureum</i> .....28
<b>Figura – 2</b>	Concentrações de Cu e de Zn na fração trocável ( $\text{KNO}_3$ ) e solúvel ( $\text{H}_2\text{O}$ ) do lodo de esgoto em função do período de cultivo.....34
<b>Figura – 3</b>	Concentrações de Cu e de Zn na fração matéria orgânica (NaOH) e carbonática (EDTA) do lodo de esgoto em função do período de cultivo.....36
<b>Figura - 4</b>	Concentrações de Cu e Zn na fração Sulfetos ( $\text{HNO}_3$ ) do lodo de esgoto em função do período de cultivo.....37
<b>Figura – 5</b>	Concentrações de Cu e de Zn na fração residual (HF + $\text{HNO}_3$ ) e total do lodo de esgoto em função do período de cultivo.....39
<b>Figura – 6</b>	Quantidades de Cu e de Zn translocadas para <i>P. purpureum</i> em função do período de cultivo.....41

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela – 1</b>	Espécies químicas de Cu e de Zn e pH do lodo de esgoto utilizado na pesquisa.....	25
<b>Tabela – 2</b>	Valores médios de pH e concentrações de Cu e de Zn em diferentes formas químicas em lodo de esgoto em função da testemunha (lodo não cultivado) e lodo cultivado por diferentes períodos.....	27

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL .....	12
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	14
2.1 Formas químicas dos elementos .....	14
2.1.2 Fração trocável e solúvel .....	14
2.1.3 Fração carbonática.....	15
2.1.4 Fração óxidos de Fe e Mn.....	15
2.1.5 Fração matéria orgânica .....	16
2.1.6 Fração residual.....	18
2.2 Biodisponibilidade de metais pesados em lodo de esgoto .....	18
3. OBJETIVOS .....	23
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	26
6. CONCLUSÃO.....	43
7. REFERÊNCIAS.....	44

## 1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento populacional e a ampliação dos serviços básicos de saneamento estão resultando na geração de uma enorme quantidade de lodo de esgoto, o qual, quando descartado de forma inadequada, causa poluição ambiental e graves problemas de saúde nas pessoas e nos animais.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 375 - define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgotos gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário. Tal iniciativa tem o intuito de estimular o uso agrícola de lodo de esgoto, porém, de forma segura, principalmente, porque a Política Nacional de Resíduos Sólidos prevê que todo resíduo passível de ser reciclado ou reaproveitado não pode ser destinado para aterros sanitários.

O lodo de esgoto é um material rico em matéria orgânica e nutriente, para as plantas e microrganismos e a sua aplicação melhora as condições físicas e químicas do solo, tornando-o favorável, para o uso agrícola e resolvendo o problema de sua disposição final. Com isso, sua utilização agrônômica é uma tendência mundial, reduzindo o uso de fertilizantes e, conseqüentemente, aumentando o lucro dos produtores.

O lodo de esgoto tem sido utilizado, na agricultura, com bons resultados. No entanto, em sistemas agrícolas tropicais, a alta umidade e a temperatura alta favorecem a intensificação da degradação da matéria orgânica, tornando-se necessárias constantes adições deste resíduo no solo. Tal fato aumenta o risco de contaminação ambiental, face às aplicações constantes do resíduo que, normalmente, contém metais pesados, principalmente, cobre e zinco.

Procedimentos de extração sequencial são importantes e estão sendo utilizados para determinar as concentrações total e disponível dos metais associados desde a fração trocável até os metais que estão fortemente ligados à fração residual. Ela possibilita, ainda, ter acesso mais

detalhado sobre a distribuição desses elementos no solo, sua mobilidade, disponibilidade e potencial toxicidade.

Convém destacar que a variação da composição química do lodo de esgoto está relacionada à origem, à época de coleta e às formas de tratamento e de estabilização, o que acarreta enorme multiplicidade de resultados, nas pesquisas com lodo e requer, cada vez mais, detalhamento, para estabelecer informações seguras quanto ao seu uso agrícola, principalmente, quanto à necessidade de práticas de redução dos teores de metais pesados, como a fitorremediação, de forma a oferecer menor risco de contaminação do meio ambiente.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo estudar as diferentes formas químicas de cobre e de zinco em lodo esgoto cultivado com *Pennisetum purpureum* em diferentes períodos.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Formas químicas dos elementos

A extração sequencial é um método que visa avaliar a biodisponibilidade e potencial poluidor de metais pesados em solos, sedimentos e resíduos. No entanto, em razão das várias adaptações desse método, não há padronização das soluções extratoras, do tempo de secagem das amostras, do método e tempo de agitação e da seletividade e redistribuição dos metais por alguns extratores (SOUZA *et al.*, 2012). Contudo, a extração sequencial é fundamental para o estudo do comportamento dos metais pesados, nas diferentes frações dos solos e dos sedimentos, como: frações trocáveis, matéria orgânica, óxidos de Fe e de Al, carbonatos e frações residuais (TESSIER; CAMPPELL; BISSON, 1982).

#### 2.1.2 Fração trocável e solúvel

Para remoção dos metais pesados das frações trocável e solúvel são utilizados água e  $\text{KNO}_3$  (SPOSITO *et al.*, 1982),  $\text{MgCl}_2$  (TESSIER; CAMPPELL; BISSON, 1979),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (AHNSTROM; PARKER, 1999),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (RAURET *et al.*, 1999), entre outros. Estes extratores não atacam a matéria orgânica, os sulfetos metálicos e os silicatos, mas podem dissolver os carbonatos, se o período de reação for longo o suficiente (REIS; GONÇALVES, 2015). Os metais pesados desta fração estão fracamente retidos na superfície sólida do substrato por interação eletrostática e são facilmente dessorvidos, reduzindo-se o pH do meio (OKORO *et al.*, 2012).

Diversos trabalhos indicam que a porcentagem de extração de metais, nesta fração, normalmente, é inferior a 2% (HAROUN; IDRIS; OMAR, 2009; OKORO *et al.*, 2012; KEROLLI-MUSTAFA *et al.*, 2015). No entanto, Nachtigall, Nogueirol e Alleoni (2009), em estudo com adição de cama-de-frango, em Neossolo Litólico distrófico típico, encontraram porcentagens de 9 e 20%, para Zn e Mn, nesta fração, respectivamente. Os metais ligados a

esta fração estão prontamente disponíveis para absorção pelas plantas, chamados, assim, de fitodisponíveis (AMIR *et al.*, 2005).

### 2.1.3 Fração carbonática

Calcita e dolomita são os carbonatos mais comumente encontrados no solo e responsáveis por alcalinizá-lo. Os metais pesados podem coprecipitar com carbonatos, sendo incorporados em sua estrutura, ou serem adsorvidos por óxidos, principalmente, de Fe e Mn (KABATA-PENDIAS, 2011). A fração carbonática pode conter a maior porcentagem de metais pesados em solos em condições de alagamento, visto que há redução dos óxidos de Fe-Mn e matéria orgânica. Além disso, em solos alcalinos ou neutros contaminados com Cu e Zn há formação de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  e  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ . A ligação dos metais com esta fração é altamente susceptível à variação de pH (KABATA-PENDIAS, 2011; OKORO *et al.*, 2012).

O tempo, para a completa solubilização dos carbonatos, depende do seu tipo e da sua quantidade na amostra e do tamanho da partícula (OKORO *et al.*, 2012). As soluções extratoras utilizadas para a fração carbonática são: EDTA (SPOSITO *et al.*, 1982) e NaOAc (TESSIER; CAMPPELL; BISSON, 1979).

Em estudo sobre origem e destino de metais pesados, em córrego de área de mineração, Schaider *et al.* (2014) constataram que o Zn era lábil e, parcialmente, associado à fração carbonática e crescente (28 a 36%) ao longo do riacho. O mesmo foi observado para o Cd (24 a 36%), porém, este com maior afinidade a esta fração.

### 2.1.4 Fração óxidos de Fe e Mn

Os diferentes tipos de óxidos, encontrados no solo, são formados no intemperismo primário dos minerais e, usualmente, apresentam alta área específica e, conseqüentemente, elevada capacidade de adsorver íons. Os óxidos de Fe e de Mn são os mais importantes na adsorção de metais

pesados. No entanto, os óxidos de Al, também, podem adsorver certos metais. O aprisionamento dos metais pesados nos óxidos ocorre por substituições isomórficas do Fe ou Mn, reações de troca de cátions e reações de oxidação na superfície dos óxidos precipitados (KABATA-PENDIAS, 2011).

A mineralogia, o tamanho, a pureza, o estado de agregação e a interação competitiva entre os metais e outros íons são interferentes na sorção dos metais nos óxidos de Fe e do Mn. Há, também, alteração da adsorção dos metais pelas transformações de oxirredução, principalmente, do Fe, provocadas por alterações ambientais, como alagamento e hipóxia, por redução dos sítios de ligação e incorporação de metais permanentemente dentro da estrutura cristalina dos óxidos (SCHAIDER *et al.*, 2014).

Sobre a extração na fração mencionada, Tessier, Campell e Bisson (1982) propuseram a hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ) como reagente para a decomposição dos óxidos de Fe e de Mn. Com o desenvolvimento das pesquisas, houve a necessidade de subdividir esta fração, separando-a em óxidos de Fe, de Al e de Mn de pouca cristalização e os bem cristalizados, utilizando, em ambos, oxalato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2 M pH 3), porém, sob condições de extração diferentes. O primeiro agitando por 1h no escuro em temperatura ambiente e o segundo agitando por 1h em banho-maria a 80°C (FAVAS *et al.*, 2011; TORRES; AULEDA, 2013).

Favas *et al.* (2011) observaram que o Cu apresenta afinidade com os óxidos de Fe, visto que, para os óxidos de baixa cristalização, apresentou concentrações variando de 4,6 a 22,3% e, para os bem cristalizados, de 14,8 a 48,2%, sendo superior à fração residual, com porcentagem de 8,0 a 51,9%. Para o Zn, também, foi encontrada afinidade com os óxidos, com porcentagem de 4,7 a 26%.

### **2.1.5 Fração Matéria orgânica**

Os resíduos orgânicos de plantas e animais, em diferentes estágios de decomposição incorporados ao solo, constituem a matéria orgânica do solo e divide-se em substâncias húmicas e não húmicas. A fração dissolvida



da matéria orgânica no solo é de suma importância, visto que participa de diversos processos, incluindo a ciclagem de nutrientes que são liberados pela decomposição. As substâncias húmicas, subdivididas em ácidos húmicos, fúlvicos e huminas, são responsáveis pela solubilização e pelo transporte de íons metálicos, evidenciando seu elevado controle na adsorção e precipitação dos metais pesados. Estas características são possíveis em razão do grande número de grupos funcionais ( $\text{CO}_2$ , OH, C=C, COOH, SH,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) presentes em sua estrutura (KABATA-PENDIAS, 2011).

Strobel *et al.* (2001), estudando a adsorção de Cu e Cd em solo de floresta, encontraram que a interação de Cu com as substâncias húmicas depende, diretamente, do pH do solo. Assim, a taxa de liberação de Cu aumenta em solo com pH maior que 5, já, em solo com pH entre 4 e 5, ocorre inibição na liberação deste elemento no meio. Güngör e Bekbölet (2010) observaram que o aumento da concentração de substâncias húmicas no solo favorece a dessorção de Zn em pH 5,5 e que o contrário acontecia quando o pH era aumentado de uma unidade. Esses autores evidenciaram a influência da matéria orgânica, em especial as substâncias húmicas, sobre o comportamento dos metais pesados no solo.

Na extração sequencial, as soluções comumente utilizadas são  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, posteriormente,  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979), NaOH (SPOSITO *et al.*, 1982), NaOCl (AHNSTROM; PARKER, 1999; BORGES; COUTINHO, 2004). Estes reagentes degradam e solubilizam a matéria orgânica, liberando os metais pesados no extrato (OKORO *et al.*, 2012).

Em estudo com adição de cama-de-frango em solo, Nachtigall, Nogueirol e Alleoni (2009) observaram diminuição de Zn e Mn ligados à fração matéria orgânica do solo com a redução do pH do solo. Isso ocorreu porque, com a diminuição do pH, há redução dos sítios de ligação da matéria orgânica, há, também, solubilização dos hidróxidos de zinco, transportando-os para a forma trocável. Estes autores encontraram concentrações de 25 e 35% do Zn e de Mn, respectivamente, na fração orgânica.

Borges e Coutinho (2004) obtiveram concentrações de 46,2 e 2,7% de Cu, na fração orgânica em solo arenoso e argiloso, respectivamente, adubado com bio-sólido. Também foi observada a diminuição da

concentração de Cu nesta fração com o aumento do pH do solo pela calagem.

### **2.1.6 Fração residual**

A fração residual é a que contém os minerais primários e secundários, além dos silicatos, com metais pesados ligados as suas estruturas. Normalmente estes metais apresentam baixa mobilidade e biodisponibilidade, reduzindo o risco de contaminação do ambiente com estes elementos (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979). A extração dos metais nesta fração é realizada com ácidos fortes, como os ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico ou, ainda, a mistura dos primeiros, formando água régia (OKORO *et al.*, 2012).

Silva e Vitti (2008) concluíram que a análise de fracionamento, após cultivo de arroz, demonstrou influência das raízes das plantas nas frações às quais os metais pesados estavam ligados, sobretudo às frações residuais, reduzindo as concentrações de metais ligados a ela. Ainda assim, os teores de Cd, Cu, Mn e Zn apresentaram-se mais elevados nesta fração do que nas outras.

A concentração total dos metais pesados no solo pode não refletir o seu real impacto, sendo apenas um indicador de contaminação (USTYAK *et al.*, 1996; RIOS-ARANAA *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2009). Neste caso, o conhecimento da quantidade, da mobilidade e da biodisponibilidade desses elementos é fundamental para a previsão da sua liberação e subsequente absorção pelas plantas (SONG; GREENWAY, 2004; JIN *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2008).

## **2.2 Biodisponibilidade de metais pesados em lodo de esgoto**

Os metais pesados podem ser encontrados na natureza a partir da decomposição dos minerais ou deposição atmosférica, bem como por ações antrópicas, relacionadas aos resíduos da mineração, aos resíduos industriais,

à utilização de lodo de esgoto na agricultura e ao uso de fertilizantes e dos pesticidas (NAGAJYOTI *et al.*, 2010).

Os metais pesados não são biodegradáveis, podendo acumular-se no meio ambiente. Quando esses elementos entram na cadeia alimentar, suas concentrações podem aumentar à medida que passam dos níveis tróficos inferiores aos superiores, no processo chamado de bioacumulação (ALI *et al.*, 2013). Com isso, em razão de seu alto potencial de toxicidade e persistência, podem ser gerados graves problemas ambientais, ameaçando as plantas, a saúde animal e a saúde humana (NASCIMENTO; XING, 2006; ADREES *et al.*, 2015).

O aumento da população mundial, o estabelecimento de critérios mais rigorosos, para o tratamento de efluentes e a pressão que a sociedade e os órgãos ambientais estão fazendo sobre o governo por investimento, em saneamento básico, têm resultado na instalação de um número cada vez maior de Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). Estas são importantes para o meio ambiente, uma vez que evitam o lançamento de esgoto não tratado no solo ou em corpos hídricos. No entanto, o tratamento de afluentes contribui para a geração de lodo de esgoto (FORSTER-CARNEIRO *et al.*, 2010, FORSTER-CARNEIRO *et al.*, 2010, GODOY, 2013).

O lodo de esgoto é um resíduo resultante do tratamento de esgoto doméstico e industrial, sendo os aterros sanitários, a incineração e a utilização na agricultura as alternativas mais adequadas para a sua disposição final (BUENO *et al.*, 2011). O uso agrícola constitui-se em prática promissora e viável em virtude do seu baixo custo de manutenção (VAN AKEN, 2009), do seu alto teor de carbono orgânico e dos elevados níveis de nutrientes disponíveis para as culturas (BUENO *et al.*, 2011).

Ribeirinho *et al.* (2012) verificaram que é viável a utilização de lodo de esgoto, para a cultura de girassol, visto que a produtividade foi equivalente à obtida com adubação mineral, com teores adequados de nutrientes, sendo necessária somente a complementação com potássio. Em estudo utilizando o lodo de esgoto, Vieira *et al.* (2005) constataram maiores produtividades de soja em parcelas adubadas com lodo de esgoto quando comparadas às parcelas que receberam adubação química. Também, Latare *et al.* (2014)

constatarem que a aplicação desse resíduo influenciou, positivamente, na produtividade dos grãos, em decorrência do maior perfilhamento do arroz e do trigo. Porém, quando se utilizou o lodo de esgoto em doses superiores, foi notado um aumento do teor de metais pesados nos grãos.

Amir *et al.* (2005), com o objetivo de determinar o fracionamento de Cu, Zn, Pb e Ni, a biodisponibilidade e as alterações nas propriedades físico-químicas do lodo de esgoto, durante a compostagem, constataram que o composto tem potencial para fornecer todos os nutrientes necessários para o crescimento da planta e que a concentração total dos elementos Zn, Cu, Ni e Pb é muito baixa, sendo o composto final recomendado para utilização agrícola.

Embora apresente contribuições importantes, como a melhoria da qualidade química, física e biológica do solo, resultando no aumento da produtividade das culturas, o uso de lodo de esgoto pode contaminar o solo, as plantas e as águas superficiais e subterrâneas com nitratos, fosfatos, metais pesados e outros poluentes presentes, atingindo a cadeia alimentar (BETTIOL; GHINI, 2011). Portanto, a presença de metais pesados no resíduo pode limitar a sua aplicação, em virtude do risco de contaminação dos solos e da transferência do metal por meio da cadeia alimentar que, mesmo em pequenas concentrações, podem causar disfunções metabólicas e doenças crônicas em humanos (MEMON; SCHRODER, 2009; NOGUEIRA *et al.*, 2013).

Os metais pesados normalmente encontrados em concentrações elevadas no lodo de esgoto produzido no Brasil são As, Cu e Zn (NOGUEIRA *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2014). De modo geral, as concentrações dos elementos químicos encontradas no lodo são maiores que as naturalmente encontradas em solos. No entanto, cabe ressaltar que o Cu e o Zn, mesmo sendo considerados como elementos essenciais à nutrição mineral, bioquímica e fisiológica das plantas, quando presentes em altas concentrações no substrato, podem apresentar caráter tóxico (SUN *et al.*, 2001).

Alguns estudos têm revelado o acúmulo de metais no solo em razão da utilização de lodo de esgoto, principalmente, em sistemas agrícolas

tropicais, pela alta umidade aliada a elevadas temperaturas, as quais favorecem a degradação da matéria orgânica, tornando-se necessária a adição constante desse resíduo no solo, elevando os níveis de metais a limites críticos (OLIVEIRA; MATIAZZO, 2001; MARQUES *et al.*, 2007). Também, Miretzky *et al.* (2011) relatam que os solos têm capacidade de reter e acumular os metais em diferentes frações, podendo esses metais se encontrarem fracamente adsorvidos à superfície de argilas, formarem complexos organometálicos, estarem associados a óxidos e hidróxidos e estarem inclusos nas partículas do solo.

As formas químicas e a disponibilidade dos metais no solo dependem das propriedades químicas e das características do solo, como: pH, potencial redox, textura, CTC, competição entre metais, temperatura do solo e atividade microbiana (ALLOWAY, 1995), e do tipo de resistência de ligação, tanto na forma iônica livre ou complexado por matéria orgânica, ou incorporados à fração mineral do solo (AMIR *et al.*, 2005). Destes, o pH é considerado o fator mais importante, visto que é útil para a melhor compreensão da mobilidade e disponibilidade dos metais. Com o aumento do pH, ocorre a dissociação de  $H^+$  de grupos  $OH^-$  da matéria orgânica e de óxidos e hidróxidos de Fe e de Al, proporcionando o aumento das cargas negativas, possibilitando maior adsorção dos metais e menor mobilidade e disponibilidade dos mesmos (ALLEONI *et al.*, 2005; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2011). As características do meio, também, influenciam, mas a grandeza do impacto está diretamente relacionada a fatores como a composição do resíduo, à quantidade aplicada, ao tipo de solo, à espécie cultivada e, principalmente, às práticas agrícolas adotadas (LATARE *et al.*, 2014).

Neste contexto, por meio da técnica da extração sequencial, é possível determinar as concentrações totais e disponíveis dos metais associados, desde a fração trocável até os metais que estão fortemente ligados à fração residual (GAO; CHEN, 2012), possibilitando a estimativa de sua mobilidade, disponibilidade, absorção pelas culturas e toxicidade. Nesta técnica, a amostra é submetida a sucessivas extrações com diferentes

reagentes, quantificando, desta maneira, a concentração dos metais em cada forma geoquímica (TESSIER, *et al*, 1979).

Amir *et al.* (2005), ao conduzirem um experimento com o objetivo de realizar o fracionamento dos elementos químicos Cu, Zn, Pb e do Ni em lodo de esgoto, durante a compostagem, por um período de 180 dias, concluíram que a mobilidade e a biodisponibilidade dos elementos são dependentes das propriedades físico-químicas, da concentração total de metais pesados, do estado da decomposição da matéria orgânica, do conteúdo das substâncias húmicas, do pH e da afinidade dos metais com outras formas químicas. Após a extração sequencial, verificaram, também, que a maior proporção dos metais pesados estava associada à fração residual (70-80%) e as frações mais resistentes à extração (ligada às frações matéria orgânica, carbonatos ou complexados e sulfetos), restando apenas 2% para as frações, potencialmente, disponíveis (ligadas à fração trocável e solúvel). Os resultados encontrados são semelhantes aos resultados relatados em estudos de Zorpas *et al.* (2000), Zorpas *et al.* (2003) e Soumare *et al.* (2003).

Nomeda *et al.* (2008) realizaram um estudo com o objetivo de avaliar as variações na distribuição dos metais Cu, Mn, Pb e do Zn em lodo de esgoto durante a compostagem. A extração sequencial revelou que, após a compostagem, a mobilidade e a biodisponibilidade de Mn, Pb e Zn aumentaram, significativamente, contrariamente, ao resultado obtido para o Cu. Os elementos Mn e Zn foram encontrados, principalmente, nas frações trocáveis, carbonatos e óxidos de Fe e Al, enquanto o Cu e Pb estavam, em maior proporção, nas frações matéria orgânica, sulfetos e residual. Verificou-se, ainda, que os elementos químicos Cu e Pb apresentaram-se, relativamente, mais estáveis, enquanto Mn e Zn foram mais móveis no processo da compostagem. No estudo conduzido por Souza *et al.* (2012), com extração sequencial, foi possível concluir que os tratamentos que receberam o lodo de esgoto proporcionaram maior disponibilidade de Zn e de Cu em curto prazo, principalmente, para o Argissolo, em função das especificidades físico-químicas deste solo. Conclui-se, também, que os maiores percentuais de Zn e Cu nos solos ocorreram na fração orgânica e que as modificações nos atributos químicos dos solos, em razão da aplicação

dos resíduos, principalmente, para os tratamentos que receberam lodo de esgoto, podem ter afetado a disponibilidade dos metais, em especial do Zn.

Ingelmo *et al.* (2012), ao conduzirem pesquisa sobre as transformações e as influências da matéria orgânica na biodisponibilidade dos metais Cu, Cd, Ni, Pb e Zn, durante o processo de compostagem, por 140 dias, tiveram como um dos objetivos analisar a biodisponibilidade dos elementos químicos. Obtiveram resultados que mostraram que, com exceção do Pb, a biodisponibilidade dos demais elementos químicos aumentou com a compostagem, associando-se com os teores de carbono das substâncias húmicas.

Embora ainda existam alguns questionamentos quanto ao uso da técnica de extração sequencial, é crescente o número de trabalhos que tentam minimizar os efeitos de seus inconvenientes e, principalmente, buscam aperfeiçoar o tempo necessário para a sua execução. Deve-se considerar que todos os esquemas de extração sequencial e todos os reagentes utilizados têm vantagens e desvantagens para uso geral (GLEYZES *et al.*, 2002; BACON; DAVIDSON, 2008). Todavia, mesmo não havendo uma padronização, o processo de extração sequencial tem sido amplamente utilizado, sendo adaptado para várias matrizes, de acordo com a sua necessidade.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Avaliar, por meio da extração sequencial, o comportamento do Cu e do Zn em lodo de esgoto cultivado com *Pennisetum purpureum* em diferentes períodos.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a influência do cultivo de *P. purpureum* sobre as concentrações e dinâmicas do Cu e do Zn em lodo de esgoto.
- Relacionar o tempo de cultivo de *P. purpureum* às concentrações e dinâmicas do Cu e Zn em lodo de esgoto.

- Avaliar a qualidade do lodo de esgoto para o seu uso agrícola, com base na legislação brasileira.

#### 4. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado em casa de vegetação do ICA/UFMG, no período de novembro de 2013 a março de 2014, utilizando-se o delineamento em blocos casualizados, com 6 tratamentos, os quais corresponderam a 5 períodos de cultivo de *P. purpureum*, em parcelas de lodo de esgoto (30; 60; 90; 120 e 150 dias a partir do plantio de estacas) e 1 testemunha (parcela de lodo não cultivado, com lodo de esgoto mantido úmido por 150 dias). Cada tratamento teve cinco repetições, totalizando 30 unidades experimentais.

As unidades experimentais foram construídas, utilizando-se lâminas plásticas instaladas, lateralmente, com as seguintes dimensões: 1,0 m de comprimento x 1,0 m de largura x 0,5 m de altura, tendo sido preenchidas com lodo de esgoto.

O lodo de esgoto utilizado foi coletado na Estação de Tratamento de Esgotos de Montes Claros (ETE Vieira), durante o mês de setembro de 2013, processado da seguinte forma: o esgoto que chega à estação é direcionado para os biofiltros percolares, passando pelo processo de decomposição bacteriana, no qual há redução de 90% da matéria orgânica. O líquido proveniente do processo anteriormente citado, com 3% de sólidos totais, é centrifugado, atingindo 25% de sólidos totais. Logo após, é encaminhado para o secador térmico, onde é submetido a temperaturas de 350°C, num período de 30 minutos, convertendo-se em material granular (pellets), com as características químicas apresentadas (TABELA 1).



**Tabela 1** - Formas químicas e concentrações de Cu e de Zn e pH no lodo de esgoto utilizado na pesquisa

Variável	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )
Forma trocável - KNO <sub>3</sub>	15,59 ± 2,93	19,43 ± 6,23
Forma solúvel - H <sub>2</sub> O	8,47 ± 0,69	11,39 ± 3,81
Forma ligada à matéria orgânica – NaOH	67,83 ± 1,75	168,33 ± 27,39
Forma ligada a carbonatos – EDTA	50,92 ± 6,24	230,00 ± 48,84
Forma ligada a sulfetos - HNO <sub>3</sub>	59,06 ± 12,58	96,37 ± 26,53
Forma residual	53,77 ± 16,88	108,07 ± 39,63
Forma total	255,51 ± 0,41	633,59 ± 19,36
pH	6,67 ± 0,09	

**Fonte:** Da Autora.

**Notas:** Intervalo de confiança da média pelo teste de t a 5% de probabilidade.

Extração sequencial: metodologia de Sposito *et al.* (1982); pH: metodologia de Abreu *et al.* (2006).

Após o preenchimento das unidades experimentais com lodo, foi feito o plantio das estacas de *P. purpureum*, obtidas nos canteiros de forragem do ICA/UFMG. O material propagativo foi cortado em toletes com 20 cm, deixando - se apenas uma gema em cada tolete, sendo plantados a uma profundidade de 10 cm, com espaçamento de 20 cm tanto nas linhas quanto nas entrelinhas, totalizando 25 gemas por unidade experimental.

A umidade do lodo de esgoto foi monitorada, diariamente, visando à manutenção da umidade próxima da capacidade de retenção de água do substrato, proporcionando o adequado desenvolvimento da gramínea e evitando o escoamento de chorume ou água. Nos 30 dias iniciais de experimentação, foram feitas 4 irrigações diárias, com lâminas de irrigação de 1 mm cada uma, visando à manutenção da umidade adequada na camada superficial. A partir dos 60 dias, adotou-se a prática de 2 irrigações diárias, com lâminas de 2 mm cada uma, pelo fato das raízes da gramínea já estarem amplamente distribuídas pelos diferentes substratos.

Ao completar cada período de cultivo, as plantas foram coletadas por inteiro e o lodo homogeneizado para retirada de amostras. As amostras das plantas foram submetidas a três lavagens abundantes, em água de torneira, seguidas de três enxagues em água destilada. Depois, tanto as amostras de

plantas quanto de lodo de esgoto foram secadas, em estufa a 65°C, até peso constante. Após este processo, as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e acondicionadas em recipientes para análises químicas.

O pH do lodo de esgoto foi determinado conforme a metodologia proposta por Abreu et al. (2006). Para a extração sequencial, utilizou-se a metodologia preconizada por Sposito *et al.* (1982), a qual consiste em extrair os metais ligados à fração tocável, utilizando-se o nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>), a fração solúvel com água (H<sub>2</sub>O), a fração matéria orgânica com hidróxido de sódio (NaOH), a fração carbonática com EDTA, a fração sulfeto com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e a fração residual com ácido fluorídrico e ácido nítrico (HF+HNO<sub>3</sub>). No tecido vegetal, a extração total seguiu a metodologia USEPA-3051 (ABREU et al., 2006). A decomposição do material foi feita em aparelho Digestor de Microondas Mars 6. Para quantificar os metais nas amostras, foi utilizado o aparelho espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo AA 240.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e ao teste de Dunnett, até 5% de probabilidade, para comparar a testemunha aos tratamentos com cultivo da gramínea. Além disso, as variáveis foram relacionadas ao tempo de cultivo do lodo de esgoto, por meio de regressão, testando-se os coeficientes até 10% de probabilidade, pelo teste t. Para as variáveis não ajustadas a modelos de regressão, foram calculados os intervalos de confiança das médias a 10% de probabilidade pelo teste t.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 pH no lodo de esgoto**

A Tabela 2 revela que não houve diferença estatística entre os valores de pH da testemunha (lodo sem cultivo) e os tratamentos com lodo cultivado com *P. purpureum* em diferentes períodos.

**Tabela 2** - Valores médios de pH e concentrações de Cu e de Zn em diferentes formas químicas em lodo de esgoto na testemunha (lodo não cultivado) e em lodos cultivados por diferentes períodos

Variáveis	150LSC	30CLE	60CLE	90CLE	120CLE	150CLE	CV (%)
<b>Ph</b>	6,35 A	6,51 A	6,37 A	6,46 A	6,19 A	6,24 A	3,21
<b>Cobre</b>	----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
<b>Trocável</b>	6,66 A	6,97 A	7,34 A	6,70 A	6,38 A	7,62 A	25,76
<b>Solúvel</b>	3,44 A	4,38 A	3,36 A	3,32 A	3,01 A	4,13 A	23,52
<b>Matéria orgânica</b>	33,50 A	35,40 A	31,00 A	27,01 A	36,70 A	30,20 A	29,63
<b>Carbonática</b>	61,65 A	44,05 A	54,25 A	50,10 A	51,80 A	55,05 A	21,28
<b>Sulfetos</b>	46,93 A	49,52 A	48,67 A	52,21 A	40,00 A	41,56 A	12,04
<b>Residual</b>	19,98 A	20,21 A	19,57 A	21,77 A	21,27 A	19,59 A	6,45
<b>Total</b>	172,16 A	160,48 A	164,19 A	161,20 A	159,15 A	158,15 A	7,40
<b>Zinco</b>	----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
<b>Trocável</b>	20,80 A	14,26 A	19,21 A	23,26 A	27,26 A	15,54 A	37,92
<b>Solúvel</b>	5,54 A	7,63 A	4,67 A	7,45 A	5,28 A	10,77 A	46,39
<b>Matéria orgânica</b>	65,38 A	97,37 A	46,70 A	38,73 A	40,62 A	38,00 A	39,48
<b>Carbonática</b>	269,12 A	201,00 A	224,75 A	390,12 A	305,87 A	283,12 A	32,75
<b>Sulfetos</b>	60,40 A	29,37 B	55,45 B	57,92 A	65,22 A	29,65 B	12,05
<b>Residual</b>	67,03 A	57,60 B	59,88 A	70,01 A	71,57 A	65,52 A	6,45
<b>Total</b>	488,28 A	407,24 A	410,72 A	587,50 A	515,84 A	442,60 A	21,03

**Fonte:** Da Autora.

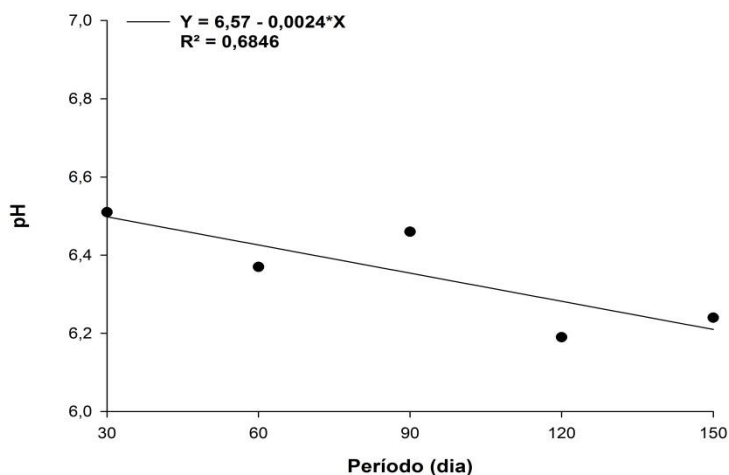
**Notas:** LSC = Lodo de esgoto sem cultivo, CLE = Cultivo em lodo de esgoto.

Médias com letra igual à da testemunha (150LSC) não diferem estatisticamente da mesma a 5% de probabilidade pelo teste de Dunnett.

Tal fato evidencia que, mesmo na ausência de plantas cultivadas no lodo, as quais liberam ácidos orgânicos e inorgânicos, após 150 dias, mantido com a umidade próxima a sua capacidade de retenção, o lodo apresentou pH semelhante aos lodos que foram cultivados. Neste caso, como 75% do nitrogênio do lodo de esgoto encontram-se na forma amoniacal e 25% na forma orgânica (SILVA FILHO, 2009), o processo de transformação do amônio em nitrato e a liberação de ácidos pelos microrganismos decompositores podem ter exercido papel semelhante àquele promovido pelas raízes quanto à redução do pH do substrato. Isto pode ser confirmado

pela observação do pH inicial do lodo de esgoto (TABELA 1), que era igual a 6,67, passando por uma pequena diminuição com a aplicação dos tratamentos.

Considerando os diferentes períodos de cultivo da gramínea, observou-se que o pH apresentou comportamento linear decrescente à medida que aumentou o tempo de cultivo (FIGURA 1).



**Fonte:** Da autora.

**Figura 1** - Comportamento do pH no lodo de esgoto em função do período de cultivo de *P. purpureum*.

**Nota:** \* = Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t.

O processo de nitrificação da matéria orgânica e a presença de ácidos orgânicos e inorgânicos liberados pelos microrganismos e raízes podem ter contribuído para o decréscimo dos valores de pH ao longo do cultivo (SILVA *et al.*, 2001). Conforme relatado por Caldeira Júnior *et al.* (2009), em solos adubados com lodo de esgoto, ocorre o decréscimo de pH em razão da presença de substâncias ácidas no resíduo e ao processo de nitrificação e oxidação de sulfitos.

Contudo, apesar das plantas liberarem ácidos na rizosfera, o caráter tamponante da matéria orgânica impede variações mais extremas de pH e, no caso do lodo de esgoto não caleado, os valores sempre permanecem próximos da neutralidade (ALVARENGA, 2015). Essa característica do lodo de esgoto é importante, uma vez que, em condições de pH mais baixo, pode

haver maior disponibilidade de metais pesados para as plantas (NACHTIGALL *et al.*, 2009).

Os resultados encontrados para o pH se mostraram satisfatórios, para todos os tratamentos, uma vez que lodos muito alcalinos demandam muitos cuidados em sua aplicação em solos e a mistura solo-lodo deve ter no máximo pH 7,0, conforme critério estabelecido pela Resolução CONAMA nº 375 (BRASIL, 2006). Além disso, variou de 6,19 a 6,51, considerados ótimos para o desenvolvimento bacteriano, cuja faixa ideal é de 6,0 a 7,5 (ZORPAS *et al.*, 2003). A maioria das plantas cultivadas apresentam desenvolvimento ótimo na faixa de pH do solo entre 6,0 e 6,5 e a extrapolação da faixa ideal provoca desequilíbrios nutricionais nas plantas (FAGERIA, 2001).

## 5.2 Metais no lodo de esgoto

O Cu e o Zn são considerados elementos essenciais, ou seja, são requeridos pela maioria dos organismos vivos, em pequenas concentrações. No entanto, altas concentrações podem ter efeitos tóxicos, expressando seu potencial poluente diretamente nos organismos do solo, pela disponibilidade às plantas, além da possibilidade de transferência para a cadeia alimentar (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2011; SOARES *et al.*, 2005).

Os teores totais de Cu e Zn encontrados no lodo de esgoto, utilizado nesta pesquisa, variaram, respectivamente, de 158,15 a 172,16 mg kg<sup>-1</sup> e de 407,24 a 587,50 mg kg<sup>-1</sup>, sendo inferiores aos limites críticos estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 375 (BRASIL, 2006), que é de 1.500 mg kg<sup>-1</sup> para o Cu e 2.800 mg kg<sup>-1</sup> para o Zn. No lodo é encontrado um considerável percentual de matéria orgânica e de elementos essenciais à nutrição de plantas, o que justifica a sua utilização agrícola. No entanto, em sistemas agrícolas tropicais, a alta umidade aliada a elevadas temperaturas favorecem a intensificação da degradação da matéria orgânica, tornando-se necessário, constantemente, adicionar esse resíduo ao solo. Se o lodo de esgoto for utilizado, para essa finalidade, ao longo das sucessivas aplicações, os níveis de metais pesados podem alcançar limites críticos (OLIVEIRA; MATIAZZO, 2001; MARQUES *et al.*, 2007). Esse fato pode limitar a sua aplicação em

virtude do risco de contaminação dos solos e de transferência do metal, por meio da cadeia alimentar, causando disfunções metabólicas e doenças crônicas em humanos (NOGUEIRA *et al.*, 2009).

### **5.3 Concentrações de Cu e de Zn nas diferentes formas químicas no lodo de esgoto**

Os resultados para o Cu, apresentados na Tabela 2, revelam que não houve diferenças significativas das concentrações desse metal entre os lodos cultivados e o não cultivado (testemunha) em relação às distintas formas químicas do elemento no resíduo. A não diferença na dinâmica do Cu entre o lodo não cultivado aos 150 dias e o lodo cultivado em qualquer período caracteriza a enorme estabilidade das ligações existentes para esse elemento.

Tal fato pode ser explicado pela alta afinidade que o Cu apresenta com os grupamentos orgânicos, como carboxílicos e sulfidrílicos, o que pode ter contribuído para aumentar sua adsorção e para manter menor proporção desse elemento em formas disponíveis (CROUÉ *et al.*, 2003; CASALI *et al.*, 2008) e, também, em razão da influência das cargas positivas e geometria dos íons de Cu, que fazem com que o elemento químico tenha grande afinidade pela matéria orgânica e menor mobilidade no lodo de esgoto (AMERY *et al.*, 2010).

Diferentemente do observado, para as formas químicas de Cu, os resultados obtidos, para o Zn (TABELA 2), mostram que houve diferenças nas concentrações deste elemento entre os tratamentos do lodo sem cultivo (150LSC) e lodo cultivado em diferentes períodos, nas formas ligadas a sulfetos e fração residual. Para a primeira forma, o teor de Zn no lodo sem cultivo foi superior ao lodo cultivado por diferentes períodos, exceto nos períodos de 90 e 120 dias. Para a forma residual, o teor foi maior no lodo não cultivado apenas em relação ao lodo cultivado por 30 dias, para os demais tratamentos, não houve diferença estatística pelo teste utilizado. Portanto, ficou evidente que, com o cultivo de plantas, houve uma redução importante nas concentrações de Zn ligado a sulfetos em lodo de esgoto. Conforme

relatado por Martins *et al.* (2010), o S reage com o Zn, formando sulfeto insolúvel, visto que a ligação tende a ser mais covalente, podendo haver um considerável grau de ligação metálica pela proximidade dos átomos metálicos no retículo. Todavia, com a liberação de hidrogênio pelas raízes, pode ter havido a dissolução dos sulfetos e absorção de Zn pelas plantas.

Considerando o lodo de esgoto, nas suas características originais (TABELA 1), verifica-se que a maior parte do Zn encontrava-se na forma ligada à fração carbonática seguida da fração matéria orgânica. A explicação para esta maior concentração na fração carbonática pode ser explicada pelo fato do município de Montes Claros se localizar em uma região cárstica (SOUSA, 2013), onde há muita dissolução de carbonatos na água tratada na estação. Tal fato é importante, pois implica em menor risco de fitotoxidez ou contaminação ambiental, em razão do Zn encontrar-se em grande parte precipitado com carbonatos no lodo de esgoto. Para a alta concentração na fração matéria orgânica, tal fato é explicado pelos teores elevados de matéria orgânica que o lodo contém e que complexa os metais (BERTONCINI, 2002; FUENTES *et al.*, 2004; ALONSO *et al.*, 2006; LASHEEN e AMMAR, 2009).

Para o Cu, o lodo de esgoto, nas suas características originais (TABELA 1), apresentou maior concentração deste elemento na forma ligada à matéria orgânica. Tal fato é explicado pelos teores elevados de matéria orgânica que o lodo contém e que complexa os metais (BERTONCINI, 2002, FUENTES *et al.*, 2004, ALONSO *et al.*, 2006; LASHEEN; AMMAR, 2009). Contudo, quando o lodo é submetido ao processo de decomposição da matéria orgânica, a forma química que passa a predominar é a do Cu ligado a carbonatos, não mobilizável (TABELA 2). A dissolução de carbonatos na água tratada na estação explica a presença desta substância no lodo de esgoto, a qual pode implicar em menor risco de fitotoxidez ou contaminação ambiental, em razão da menor disponibilidade do elemento.

## **5.5 Comportamento do Zn e Cu nas frações químicas do lodo de esgoto**

Na solução do solo, os metais podem ser encontrados como íons livres, complexados e solúveis, com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos,

enquanto, na fase sólida, podem ser encontrados na forma trocável, adsorvidos covalentemente a sítios específicos, complexados por materiais orgânicos ou precipitados (COSTA *et al.*, 2006). Todavia, para as plantas, as principais formas disponíveis são a solúvel, a trocável e, em algumas situações, as complexadas pela matéria orgânica.

A análise da fração trocável evidenciou diferença no comportamento químico entre o Cu e o Zn (FIGURA 2). Desse modo, verificou-se que o tempo de cultivo não influenciou no comportamento do Cu nessa fração, tendo a concentração do elemento permanecido constante ao longo do período experimental. Por ser um elemento essencial para as plantas (RADWAN; SALAMA, 2006; Li *et al.*, 2013), julga-se que houve um suprimento adequado do elemento para a gramínea, uma vez que não foram observados sintomas de deficiência e tampouco de fitotoxidez. Os resultados encontrados estão de acordo com os de Chan *et al.* (2008) que relatam menores percentuais de Cu para esta fração.

Por outro lado, o tempo de cultivo contribuiu para as mudanças no comportamento do Zn trocável (FIGURA 2), o qual teve incremento inicial de sua concentração até o período de 97 dias, possivelmente, suprida pelas outras formas químicas do elemento. Após este período, houve um decréscimo da concentração do elemento, o que pode estar associado à maior absorção pelo *P. purpureum*. Alvarenga (2015) destaca que a maior produção de biomassa foliar desta espécie ocorre aos 139 dias de cultivo em lodo de esgoto e Zhang *et al.* (2010) relatam que plantas do gênero *Pennisetum* apresentam grande capacidade de fitoextração de Zn, o que pode justificar, em parte, a redução da forma trocável deste elemento.

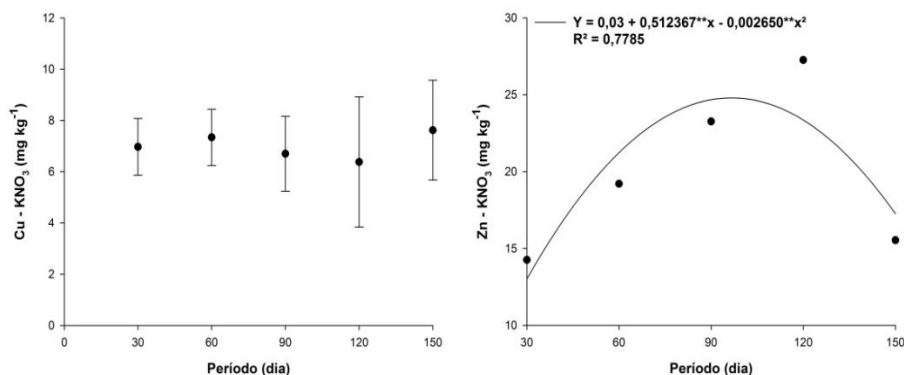
Considerando as concentrações originais de Cu e Zn no lodo de esgoto (TABELA 1), observa-se que, com os tratamentos aplicados, houve redução dos teores do elemento na fração trocável para o Cu, enquanto, para o Zn, os valores mantiveram-se próximos (FIGURA 2). Tal fato evidencia maior mobilidade do Zn em relação ao Cu, para a forma trocável, com base em outras formas menos disponíveis.

De acordo com os resultados obtidos para a fração solúvel em água (FIGURA 2), verifica-se que, para o Cu, houve uma pequena redução dos

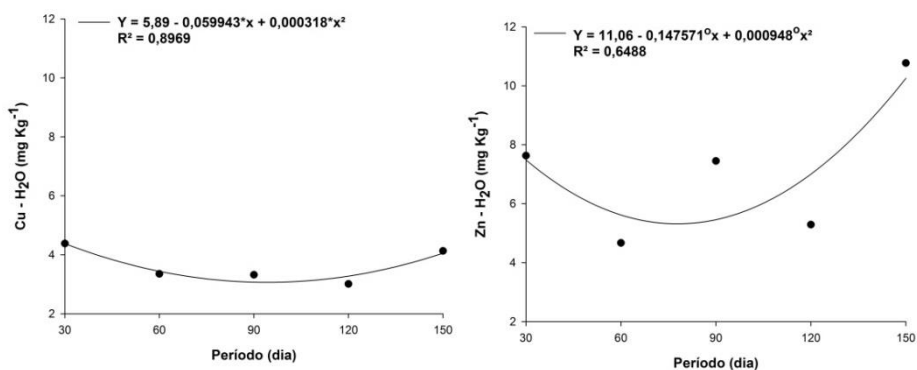


teores solúveis com o plantio da gramínea, quando comparado ao teor solúvel do lodo de esgoto na sua condição original (TABELA 1). Tal fato evidencia, principalmente, a absorção do nutriente pela planta, uma vez que os metais, que se encontram na forma solúvel como íons livres, complexos solúveis com ânions orgânicos ou inorgânicos, são facilmente absorvidos pelas plantas ou lixiviados (COSTA *et al.*, 2006). Contudo, à medida que o tempo de cultivo aumentou, a concentração do elemento na forma solúvel pouco se modificou, refletindo que, embora a planta tenha absorvido parte do elemento nesta forma, com a redução da massa de lodo de esgoto pela decomposição, houve, também, um aumento da concentração do elemento, justificando a pouca alteração da concentração do elemento com o cultivo.

### Fração trocável



### Fração Solúvel



Fonte: Da autora.

**Figura 2** - Concentrações de Cu e de Zn nas frações trocável (KNO<sub>3</sub>) e solúvel (H<sub>2</sub>O) do lodo de esgoto em função do período de cultivo.

**Nota:** <sup>o</sup>, \*, \*\* = Significativos a 10, 5 e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t. Intervalo de confiança da média a 10% de probabilidade pelo teste t.

Para o zinco, a partir dos 78 dias, após o plantio da gramínea, houve incremento do teor desse elemento na fração solúvel (FIGURA 2), apresentando-se mais disponível para as plantas e coincidindo, aproximadamente, com o período de decréscimo na concentração da fração trocável, o que pressupõe que parte do Zn solúvel pode ter sido alimentado pela fase trocável. Observa-se que, no final do período de cultivo da

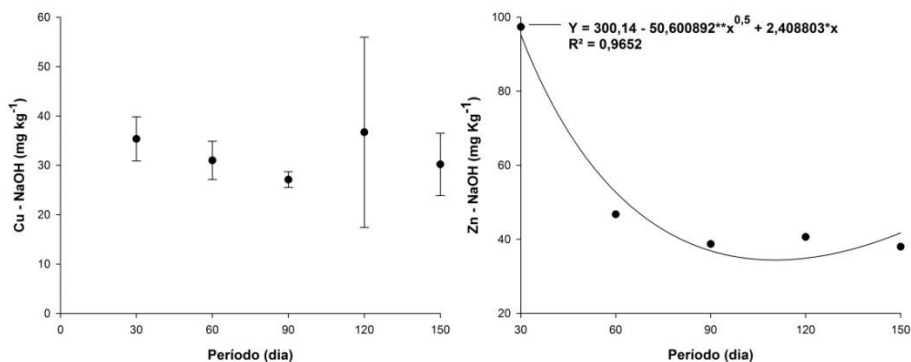
gramínea, a concentração de Zn, na forma solúvel, foi em torno de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , coincidente com o teor original do lodo (TABELA 1). De forma geral, os resultados na literatura apresentam baixos percentuais de metais pesados ligados à fração solúvel, seja em resíduos compostados ou não compostados, encontrando-se sempre em equilíbrio com a fase trocável (AMIR *et al.*, 2005; ZORPAS *et al.*, 2008).

Por meio da análise da fração de Cu ligado à matéria orgânica (FIGURA 3), percebe-se que a concentração desse elemento manteve-se constante, durante todo o período de cultivo, sendo as concentrações muito inferiores às encontradas no lodo de esgoto original (TABELA 1). O processo de decomposição da matéria orgânica com o tempo de cultivo promoveu a liberação do Cu desta forma para absorção pelas plantas ou para compor outras formas químicas no lodo de esgoto, o que explica a acentuada redução do elemento nesta fração.

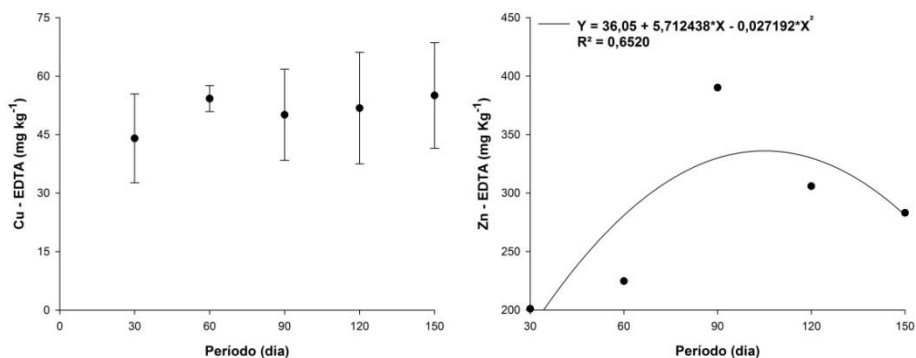
Para o Zn, a concentração do elemento ligado à matéria orgânica diminuiu com o tempo de crescimento da gramínea, atingindo o valor mínimo aos 110 dias de cultivo (FIGURA 3). Tal fato pode ser atribuído à decomposição da matéria orgânica e absorção do nutriente pela planta, ao longo do período de cultivo, a qual teve taxa de crescimento intensa, ao longo de todo o ciclo, além da migração do elemento para outras formas químicas no composto. Conforme já mencionado, Zhang *et al.* (2010) relatam que plantas do gênero *Pennisetum* apresentam grande capacidade de fitoextração de Zn.

Dentre as frações estudadas, a fração carbonática foi a que apresentou as maiores concentrações de Zn e Cu, havendo aumento da concentração de Zn nesta forma em relação à concentração original (TABELA 1), quando da realização do cultivo do lodo de esgoto com a gramínea (FIGURA 3). Convém destacar que, quando em excesso, os carbonatos podem ser um importante dreno para Cu e Zn em lodo de esgoto.

### Fração matéria orgânica



### Fração carbonática



Fonte: Da autora.

**Figura 3** - Concentrações de Cu e de Zn na fração matéria orgânica (NaOH) e carbonática (EDTA) do lodo de esgoto em função do período de cultivo.

**Nota:** \*, \*\* = Significativos 5 e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t. Intervalo de confiança da média a 10% de probabilidade pelo teste t.

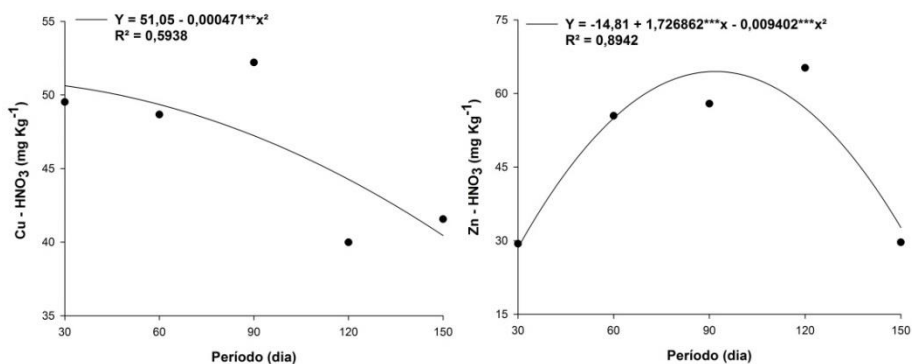
Com o cultivo do lodo de esgoto, a concentração de Cu ligado a carbonatos permaneceu constante ao longo de todo o período de crescimento da planta (FIGURA 3), sendo possível interpretar que pouco elemento desta forma foi disponibilizado para absorção pelas plantas. Oliveira *et al.* (2009) destacam a precipitação de Cu com carbonatos como uma forma de manter o metal indisponível para reações.

A concentração de Zn ligado a carbonatos aumentou com o tempo de cultivo até os 105 dias (FIGURA 3), indicando que parte do elemento, que se

encontrava em outras formas químicas mais lábeis, como a solúvel em água e trocável, passou para as formas químicas mais estáveis, como a carbonática. Após este período, houve decréscimo na concentração, possivelmente, associado à absorção pelo *Pennisetum*, o qual apresenta máxima produção de biomassa foliar aos 139 dias de cultivo em lodo de esgoto (ALVARENGA, 2015) e tem grande capacidade de fitoextração de Zn (ZHANG *et al.*, 2010).

Quando se analisa a fração sulfetos, observa-se que o Cu e o Zn apresentaram comportamentos diferentes (FIGURA 4). O Cu apresentou, nesta fração, decréscimo até o final do período de crescimento da planta. Tal fato pode ser atribuído à absorção do elemento pela planta e à sua mobilização para outras formas químicas menos disponíveis com o tempo de cultivo. Ito *et al.* (2000) e Hullebusch *et al.* (2005) destacam que, em lodo de esgoto, grande parte do Cu pode estar ligado à fração sulfetos.

### Fração sulfetos



Fonte: Da autora.

**Figura 4** - Concentrações de Cu e de Zn na fração sulfetos (HNO<sub>3</sub>) do lodo de esgoto em função do período de cultivo.

**Nota:** \*\*, \*\*\* = Significativos 1 e 0,1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

Uma vez que houve redução das concentrações do Cu ligado a sulfetos com o cultivo da gramínea (FIGURA 4), quando comparadas à concentração do lodo de esgoto original (TABELA 1), presume-se que esta

forma seja facilmente disponibilizada para as plantas ou para outras formas químicas no lodo de esgoto.

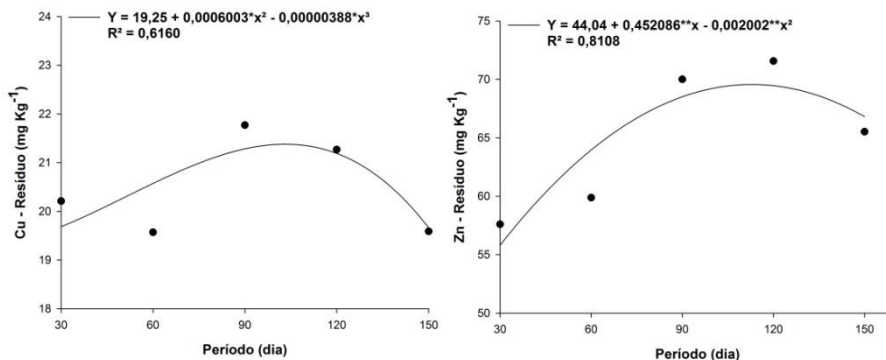
Para o zinco ligado a esta fração, ocorreu um rápido aumento na sua concentração, com o tempo de cultivo, até os 92 dias (FIGURA 4). Após este período, houve uma rápida redução, possivelmente, associado à mudança da forma de ligação do elemento, à maior absorção do nutriente pela planta e ao fato do enxofre estar em constante transformação, envolvendo reações de oxirredução promovidas por microrganismos (TSUTIYA, 2002).

Pela análise da fração residual, nota-se que, quando comparadas às concentrações de Cu e Zn no lodo de esgoto original (TABELA 1), houve redução acentuada das concentrações destes elementos nesta forma química com o cultivo da gramínea (FIGURA 5). Todavia, considerando somente os diferentes períodos de crescimento, o cultivo do lodo de esgoto proporcionou incremento das concentrações de Cu e Zn, na forma residual e as maiores concentrações do elemento nesta forma ocorreram, respectivamente, aos 103 e 114 dias do plantio, decrescendo logo em seguida.

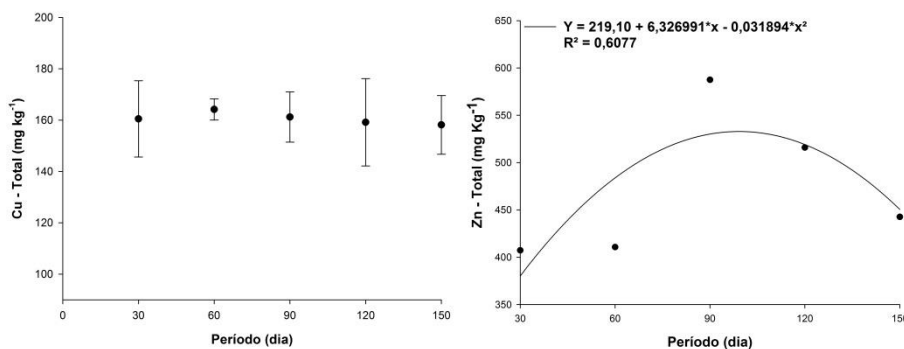
Diante do exposto, percebe-se que, com o cultivo do lodo e a decomposição da matéria orgânica, houve disponibilização de parte do Cu e Zn da forma residual para absorção pelas plantas e para outras formas químicas e, a partir de 100 dias de cultivo, a liberação destes metais foi, ainda, mais intensa. Todavia, Benatti (2005) relata que os metais nesta forma são pouco disponibilizados, para as plantas, nas condições normais da natureza, pois são, quimicamente, estáveis.

Em estudo relacionado ao fracionamento de metais em lodo de esgoto, Alonso *et al.* (2006) constataram que apenas 7% dos metais pesados estavam presentes, em formas facilmente disponíveis aos seres humanos, enquanto 90% foram retidos pelo lodo com baixo risco de contaminação. Todavia, destacam que o Zn foi um dos elementos que apresentou maior mobilidade e biodisponibilidade neste resíduo.

## Fração residual



## Total



**Fonte:** Da autora.

**Figura 5** – Concentrações de Cu e de Zn na fração residual (HF+HNO<sub>3</sub>) e total do lodo de esgoto em função do período de cultivo.

**Nota:** \*, \*\* = Significativos a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t. Intervalo de confiança da média a 10% de probabilidade pelo teste t.

Analisando-se a Figura 5, observa-se que a concentração total de Cu no lodo de esgoto manteve-se constante ao longo do período de cultivo de *P. purpureum*. Contudo, a concentração de Zn aumentou, atingindo valor máximo, aos 99 dias de cultivo e a partir daí diminuiu, razoavelmente, até os 150 dias de cultivo.

O período de redução da concentração de Zn coincide, aproximadamente, com o período de maior produção de biomassa foliar da planta, revelando que o elemento foi bastante absorvido neste período. Apesar disso, mesmo havendo uma tendência de aumento da concentração

de Zn no lodo de esgoto, em razão da perda de massa carbonácea, ainda assim a absorção do elemento ocorreu em quantidade que promoveu a redução deste elemento no lodo.

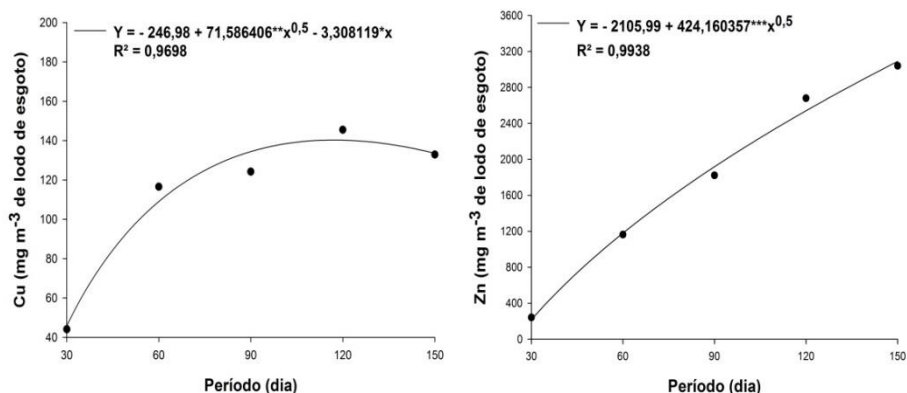
Comparando-se as concentrações totais de Cu e Zn no lodo de esgoto, após o cultivo com *P. purpureum* (FIGURA 5), com as concentrações destes elementos no lodo de esgoto original (TABELA 1), verifica-se que os valores finais ficaram em torno de 63 e 71% dos valores iniciais, respectivamente, para o Cu e o Zn aos 150 dias de cultivo. Tal fato ocorrido, naturalmente, pela absorção desses elementos pelas plantas, tornou o lodo de esgoto mais seguro ainda para o uso agrícola, cujos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 375 (BRASIL, 2006), para aplicação, são da ordem de 1.500 mg kg<sup>-1</sup> para o Cu e 2.800 mg kg<sup>-1</sup> para o Zn.

## 5.6 Comportamento do Cu e Zn translocado para a planta

De acordo com a Figura 6, observa-se que houve um incremento das quantidades de Cu e Zn translocadas do lodo de esgoto para a planta com o aumento do período de cultivo. Desse modo, aos 117 dias de cultivo do *P. purpureum*, foi atingido o valor máximo de translocação de Cu, que foi da ordem de 140,30 mg m<sup>-3</sup> de lodo de esgoto. Este período de maior acúmulo de Cu na planta aproxima-se do período de maior produção de biomassa foliar da planta, cujo valor máximo ocorreu aos 138 dias de cultivo (ALVARENGA, 2015).

Em relação à quantidade de Zn translocada para a planta, o ajuste da curva de resposta com o tempo foi próxima de uma linear crescente, atingindo o valor máximo do elemento de 3.089 mg m<sup>-3</sup> de lodo de esgoto, aos 150 dias de cultivo (FIGURA 6). Desse modo, pode-se afirmar que a translocação do elemento do lodo de esgoto para a planta foi intensificada em razão da necessidade nutricional da planta, da elevada quantidade do metal no resíduo, da maior disponibilidade do elemento, da alta produção de biomassa e da decomposição da matéria orgânica, beneficiada pelo crescimento do sistema radicular.





Fonte: Da autora

**Figura 6** – Quantidades de Cu e Zn translocadas para *P. purpureum* em razão do período de cultivo.

**Nota:** \*, \*\*, \*\*\* = Significativos a 5, 1 e 0,1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

Constatou-se maior acúmulo de Zn na planta em comparação ao acúmulo de Cu (FIGURA 6), o que pode ser atribuído aos teores mais elevados desse último no lodo de esgoto, além de uma possível maior mobilização do Zn ligado à matéria orgânica (FIGURA 3). De qualquer forma, verificou-se que o lodo de esgoto, apesar das concentrações totais altas dos elementos citados (TABELA 1), proporcionou sempre níveis disponíveis em quantidades que não provocaram fitotoxidez em *Pennisetum purpureum*.

Apesar das concentrações iniciais de Cu e Zn no lodo de esgoto, utilizado no presente trabalho estarem abaixo do que é preconizado pela Resolução CONAMA nº 375 (BRASIL, 2006), é recomendável que seja feita a redução dos citados elementos químicos, o que permitiria o uso agrícola deste resíduo por períodos mais longos. Conforme demonstrado nesta pesquisa, a fitorremediação de lodo de esgoto pode ser uma importante técnica para a redução destes metais. Tal fato corrobora os estudos de Fernando e Oliveira (2004), os quais destacam que a fitorremediação é uma técnica que pode ser utilizada, para reduzir a concentração de metais em solos, sendo de grande eficiência e baixo custo, além de não gerar outros tipos de poluição secundária.

Todavia, o fator chave na tecnologia de fitorremediação de metais pesados é a escolha da espécie vegetal a ser utilizada, ou seja, essa deve ter

a capacidade de se desenvolver, satisfatoriamente, em ambientes adversos (SUCHKOVA *et al.*, 2014). Além do mais, essas plantas devem ter rápido crescimento, fácil propagação, fácil cultivo, elevada produção de biomassa, tolerância aos efeitos tóxicos dos metais pesados alvos e sistema radicular muito ramificado (ALI *et al.*, 2012; ALI *et al.*, 2013). Neste sentido, Malik *et al.* (2010) destacam as vantagens da utilização de gramíneas em relação aos arbustos e árvores. Com esse pressuposto, ressalta-se a importância do *P. purpureum*, pois o mesmo foi capaz de se desenvolver em um sistema de cultivo totalmente adverso, tanto do ponto de vista químico, com altas concentrações de contaminantes e desbalanço nutricional, como do ponto de vista físico, com baixo suporte mecânico e rápido ressecamento. Ainda assim foi capaz de produzir elevada quantidade de massa seca em um curto espaço de tempo.

Os resultados encontrados, no presente trabalho, demonstram a grande potencialidade do *P. purpureum* em fitorremediar Zn e Cu em lodo de esgoto. Zhang *et al.* (2010), em pesquisa com solos contaminados por Zn, relatam que plantas do gênero *Pennisetum* extraíram elevadas quantidades dos referidos contaminantes. De acordo com esses autores, esse resultado pode estar relacionado à elevada produção de biomassa pela gramínea utilizada. Essa foi capaz de se desenvolver em solos contaminados com Cu, tolerando uma contaminação de até  $1.500 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu, sem que houvesse decréscimo na produção de massa seca (LIU *et al.*, 2009).

## 6. CONCLUSÃO

O lodo de esgoto apresenta concentrações totais de Cu e Zn abaixo dos limites críticos estabelecidos pela Resolução CONAMA 375/2006, com reduções das concentrações desses elementos com o lodo mantido apenas umedecido ou cultivado com *Pennisetum purpureum* por período de 150 dias.

Quando cultivado por 150 dias com *Pennisetum purpureum*, o lodo de esgoto apresenta concentração de Zn ligado a sulfetos menor do que quando mantido somente umedecido pelo mesmo período.

O aumento do tempo de cultivo de *Pennisetum purpureum* promove uma intensa redução da concentração de Zn ligado à matéria orgânica e incremento inicial e depois decréscimo das concentrações de Zn trocável, ligado a carbonatos, ligado a sulfetos e total. Por outro lado, há aumento das concentrações de Zn solúvel e residual, embora com um pequeno decréscimo deste último aos 150 dias de cultivo.

Para o Cu, com o aumento do período de cultivo de *Pennisetum purpureum*, há intensa redução da concentração do elemento ligado a sulfetos e pequeno incremento inicial, com posterior decréscimo da concentração do metal na forma residual, aos 150 dias de cultivo.

A quantidade máxima de Cu, extraída do lodo de esgoto por *Pennisetum purpureum*, ocorre aos 117 dias de cultivo, enquanto, para o Zn, ocorre aos 150 dias. Assim, para fins de fitorremediação do lodo de esgoto, principalmente, para Zn, que é o mais concentrado, recomenda-se o plantio da gramínea por período de 150 dias.

## 7. REFERÊNCIAS

ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C.; FALCÃO, A. A. Protocolos de análises químicas. In: ANDRADE, J. C.; ABREU, M. F. Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais. Campinas, MG: **Instituto Agrônomo**, p.121-158, 2006.

ADREES, M.; ALI, S.; RIZWAN, M.; IBRAHIM, M.; ABBAS, F.; FARID, M.; ZIA-UR-REHMAN, M.; IRSHAD, M. K.; BHARWANA, S. A. The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v.22, n.11, p. 8148-8162, 2015.

AHNSTROM, Z. S.; PARKER, D. R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, v.63, p.1650-1658, 1999.

ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.27, n.4, p.729-737, 2005.

ALLOWAY, B. J. Heavy Metals in Soils. **Blackie Academic and Professional**, London, p.368, 1995.

ALI, H.; NASSEER, M.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals by *Trifolium alexandrinum*. **International Journal of Environmental Sciences**, v.2, n.3, p.1459-1469, 2012.

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications. **Chemosphere**, v.91, n.7, p.869-881, 2013.

ALONSO, E.; VILLAR, P.; SANTOS, A.; APARICIO, I. Fractionation of heavy metals in sludge from anaerobic wastewater stabilization ponds in southern Spain. **Waste Management**, v.26, p.1270-1276, 2006.

ALVARENGA, A. C. **Fitorremediação de metais pesados e clorobenzenos em lodo de esgoto cultivado com *Pennisetum purpureum***. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Federal de Minas Gerais, pag.96, 2015.

AMERY, F.; DEGRYSE, F.; VAN MOORLEGHEM, C.; DUYCK, M.; SMOLDERS, E. The dissociation kinetics of Cu-dissolved organic matter complexes from soil and soil amendments. **Analytica Chimica Acta**, v.670, n.1-2, p. 24-32, 2010.

AMIR, S.; HAFIDI, M.; MERLINA, G.; REVEL, J. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. **Chemosphere**, Oxford, v.59, p.801-810, 2005.

BACON, J.R.; DAVIDSON, C.M. Is there a future for sequential chemical extraction? **Analyst**, v.133, n.1, p.25-46, 2008.

BENATTI, C. T. **Caracterização e tratamento do efluente de laboratório por processos químicos**. Tese (Doutorado em engenharia química) – Universidade Estadual de Maringá, 2005.

BERTONCINI, E. I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em Latossolos sucessivamente tratados com biossólido**: Extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas. 195f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, p.195, 2002.

BETTIOL, W.; GHINI, R. Impacts of sewage sludge in tropical soil: a case study in Brazil. **Applied and Environmental Soil Science**, v.211, n.1, p.1-11, 2011.

BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I – Fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.3, p.543-555, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução n. 375**, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. Brasília, 2006. Disponível <[http://www.fundagresorg.br/biossolido/images/downloads/res\\_conama37506](http://www.fundagresorg.br/biossolido/images/downloads/res_conama37506)>. Acesso em: 27 dez. 2014.

BUENO, J. R. P.; BERTON, R. S.; SILVEIRA, A. P. D.; CHIBA, M. K.; ANDRADE, C. A.; MARIA, I. C. Chemical and microbiological attributes of an oxisol treated with successive applications of sewage sludge. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.1461-1470, 2011.

CALDEIRA JÚNIOR, C. F.; SOUZA, R. A.; SANTOS, A. M.; SAMPAIO, R. S.; MARTINS, E. R. Características químicas do solo e crescimento de *Astronium fraxinifolium* Schott em área degradada adubada com lodo de esgoto e silicato de cálcio. **Revista Ceres**, v.56, n.1, p. 213-218, 2009.

CASALI, C. A.; MOTERLE, D. F.; RHEINHEIMER, D. S.; BRUNETTO, G.; CORCINI, A. L. M.; KAMINSKI, J.; MELO, G. W. B. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.1479-1487, 2008.

CHAN, K. Y.; COWIE, A.; KELLY, G.; SINGH, B.; SLAVICH, P. Scoping paper: Soil organic carbon sequestration potential for agriculture in NSW. **NSW DPI Science & Research Technical paper**, NSW, Dept Primary Industries, p.1-28, 2008.

CHEN, M.; LI, X.; YANG, Q.; ZENG, G.; ZHANG, Y.; LIAO, D.; LIU, J.; HU, J.; GUO, L. Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China. **Journal of Hazardous Materials**, v.160, p.324-329, 2008.

COSTA, C. N. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente In: MEURER, E.J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, p.213-250, 2006.

CROUÉ, J. P.; BENEDETTI, M. F.; VIOLLEAU, D.; LEENHEER, J. A. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. **Environmental Science and Technology**, v.37, p.328-336, 2003.

FAGERIA, N. K. Resposta de arroz de terras altas, feijão, milho e soja à saturação por bases em solo de Cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, n.3, p.416-424, 2001.

FAVAS, P. J. C.; PRATAS, J.; GOMES, M. E. P.; CALA, V. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. **Journal of Geochemical Exploration**, v.111, p.160-171, 2011.

FERNANDO, A. L.; OLIVEIRA, J. F. S. Fitorremediação de solos contaminados com metais pesados – Mecanismos, vantagens e limitações. **Biologia Vegetal e Agro-Industrial**, v.1, p.103-114, 2004.

FORSTER-CARNEIRO, T.; RIAU, V.; PÉREZ, M. Mesophilic anaerobic digestion of sewage sludge to obtain class B biossolids: Microbiological methods development. **Biomass and Bioenergy**, v.34, p.1805-1812, 2010.

FUENTES, A.; LLORENS, M.; SAEZ, J.; AGUILAR, M. I.; ORTUNO, J. F.; MESSEGUER, V. F. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges. **Journal of Hazardous Materials**, v.108, p.161-169, 2004.

GAO, X.; CHEN, C. A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. **Water Research**, v.46, p.1901-1911, 2012.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.21, p. 6-7, 2002.

GODOY, L. C. de. A logística na destinação do lodo de esgoto. **Revista Científica On-line Tecnologia – Gestão – Humanismo**, v.2, n.1, 2013.

GÜNGÖR, E. B. O.; BEKBÖLET, M. Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. **Geoderma**, v.159, p.131-138, 2010.

HAROUN, M.; IDRIS, A.; OMAR, S. Analysis of heavy metals during composting of the tannery sludge using physicochemical and spectroscopic techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, p.111-119, 2009.

HULLEBUSCH, E. D. van; UTOMO, S.; ZANDVOORT, M. H.; LENS, P. N. L. Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges. **Talanta**, v.65, p.549-558, 2005.

ITO, A.; UMIT, T.; AIZAWA, J.; TAKACHI, T.; MORINAGA, K. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by a new chemical method using ferric sulfate. **Water Research**, v.34, p.751-758, 2000.

INGELMO, F.; MOLINA, M. J.; SORIANO, M. D.; GALLARDO, A.; LAPEÑA, I. Influence of organic matter transformations on the bioavailability of heavy metals in a sludge based compost. **Journal of Environmental Management**, v.95, Supplement, p.104-109, 2012.

JIN, C. W.; ZHENG, S. J.; HE, Y.F.; ZHOU, G. D.; ZHOU, Z. X. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability. **Chemosphere**, Oxford, v.59, p.1151-1159, 2005.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**, 4.ed., CRC Press, Boca Ratón, Florida, p.534, 2011.

KEROLLI-MUSTAFA, M.; FAJKOVIC, H.; RONCEVIC, S.; CURKOVIC, L. Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of trepça zinc industry, Kosovo based on BCR procedure. **Journal of Geochemical Exploration**, v.148, p.161-168, 2015.

LASHEEN, M. R.; AMMAR, N. S. Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different wastewater treatment plants, Greater Cairo. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p.740-749, 2009.

LATARE, A. M.; KUMAR, O.; SINGH, S. K.; GUPTA, A. Direct and residual effect of sewage sludge on yield, heavy metals content and soil fertility under rice–wheat system. **Ecological Engineering**, v.69, p.17-24, 2014.

LI, X.; YANG, Y.; JIA, L.; CHEN, H.; WEI, X. Zinc-induced oxidative damage, antioxidant enzyme response and proline metabolism in roots and leaves of wheat plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.89, n.1, p.150-157, 2013.

LIU, X.; SHEN, Y.; LOU, L.; DING, C.; CAI, Q. Copper tolerance of the biomass crops Elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schumach), *Vetiver* grass (*Vetiveria zizanioides*) and the upland reed (*Phragmites australis*) in soil culture. **Biotechnology Advances**, v.27, p.633-640, 2009.

MALIK, R. N.; HUSAIN, S. Z.; NAZIR, E. U. Heavy metal contamination and accumulation in soil and wild plant species from industrial area of Islamabad, Pakistan. **Pakistan Journal of Botany**, v.42, n.1, p.291-301, 2010.

MARQUES, M. O.; NOGUEIRA, T. A. R.; FONSECA, I. M.; MARQUES, T. A. Teores de Cr, Ni, Pb e Zn em Argissolo Vermelho tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v.7, p.133-143, 2007.

MARTINS, C. R.; SILVA, L. A.; ANDRADE, J. B. de. Sulfetos: por que nem todos são insolúveis? **Química Nova**, v.33, n.10, p.2283-2286, 2010.

MEMON, A.R.; SCHRÖDER, P. Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation. **Environmental Science and Pollution Research**, v.16, p.162-175, 2009.

MIRETZKY, P.; AVENDAÑO, M. R.; MUÑOZ, C.; CARRILLO-CHAVEZ, A. Use of partition and redistribution indexes for heavy metal soil distribution after contamination with a multi-element solution. **Journal of Soils and Sediments**, v.11, p.619-627, 2011.

NACHTIGALL, G. R.; NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F. Extração sequencial de Mn e Zn em solos em função do pH e adição de cama-de-frango. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.3, p.240-249, 2009.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters**. v.8, p.199-216, 2010.

NASCIMENTO, C. W. A. do; XING, B. Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. **Scientia Agrícola**. v.63, p. 299-311, 2006.

NOGUEIRA, T. A. R.; MELO, W.J.; FONSECA, I.M.; MELO, G.M.P.; MARCUSSI, S.A.; MARQUES, M.O. Nickel in soil and maize plants grown on an Oxisol treated over a long time with sewage sludge. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v.21, p.165-173, 2009.

NOGUEIRA, T. A. R.; FRANCO, A.; HE, Z.; BRAGA, V. S.; FIRME, L. P.; ABREU-JUNIOR, C. H. Short-term usage of sewage sludge as organic fertilizer to sugarcane in a tropical soil bears little threat of heavy metal



contamination. **Journal of Environmental Management**, v.114, p. 168-177, 2013.

NOMEDA, S.; VALDAS, P.; CHEN, S. Y.; Jih-Gaw Lin. Variations of metal distribution in sewage sludge composting. **Waste Management**, v.28 p.1637-1644, 2008.

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**, v.58, p.807-812, 2001.

OLIVEIRA, O. M. C.; CRUZ, M. J. M.; QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu - Bahia. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v.13, n.2, p.1-8, 2009.

OKORO, H. K.; FATOKI, O. S.; ADEKOLA, F. A.; XIMBA, B. J.; SNYMAN, R. G. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. **Open Access Scientific Reports**, v.1, n.3, p.181-190, 2012.

RADWAN, M. A.; SALAMA, A. K. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. **Food and Chemical Toxicology**, v.44, n.8, p.1273-1278, 2006.

RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; SAHQUILLO, A.; RUBIO, R.; DAVIDSON, C.; URE, A.; QUEVAUVILLER, P. H. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, v.1, p.57-61, 1999.

REIS, L. S.; GONÇALVES, E. C. B. A. Chemical speciation: an instrument for evaluation of mineral bioavailability. **Ciência Rural**, v.45, n.6, p.1126-1132, 2015.

RIBEIRINHO, V. S.; MELO, W. J.; SILVA, D. H.; FIGUEIREDO, L. A.; MELO, G. M. P. Fertilidade do solo, estado nutricional e produtividade de girassol, em função da aplicação de lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.42, p.166-173, 2012.

RIOS-ARANA, J. V.; WALSH, E. J.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Assessment of arsenic and heavy metal concentrations in water and sediments of the Rio Grande at El Paso-Juarez metroplex region. **Environment International**, v.29, p.957-971, 2004.

SCHAIDER, L. A.; SENN, D. B.; ESTES, E. R.; BRABANDER, D. J.; SHINE, J. P. Sources and fates of heavy metals in a mining-impacted stream: Temporal variability and the role of iron oxides. **Science of the Total Environment**, v.490, p.456-466, 2014.

SILVA, F. A. M.; NOGUEIRA, F. D.; RIBEIRO, L. L.; GODINHO, A.; GUIMARÃES, P. T. G. Exsudação de ácidos orgânicos em rizosfera de plantas daninhas. **Planta Daninha**, v.19, n.2, p.193-196, 2001.

SILVA FILHO, H. A. **Nitrificação em sistemas de lodo ativado**. Campina Grande: UFCG, (Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil / Engenharia de Recursos Hídricos e Sanitária). p.116, 2009.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. **Química nova**, v.31, n.6, p.1385-1391, 2008.

SOARES, C. R. F. S.; SIQUEIRA, J. O.; CARVALHO, J. G. de; MOREIRA, F. M. S. Fitotoxicidade de cádmio para *Eucalyptus maculata* e *E. urophylla* em solução nutritiva. **Revista Árvore**, v.29, p.175-183, 2005.

SONG, Q. J.; GREENWAY, G. M. A study of the elemental leachability and retention capability of compost. **Journal of Environmental Monitoring** v.6, p.31-37, 2004.

SOMMARE, M.; TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Characterisation of Malian and Belgian solid waste composts with respect to fertility and suitability for land application. **Waste Management**. v.23, p.517-522, 2003.

SOUSA, J. C. L. de. Recursos hídricos: Breves considerações sobre o sistema de abastecimento de água no município de Montes Claros/MG e a percepção dos cidadãos em relação ao uso da água. **Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v.3, n.2, p.102-119, 2013.

SOUZA, L. C. F.; CANTERAS, F. B.; MOREIRA, S. Analyses of heavy metals in sewage and sludge from treatment plants in the cities of Campinas and Jaguariúna, using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. **Radiation Physics and Chemistry**, v.95, p.342-345, 2014.

SOUZA, R. A. S.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J.; FONTOURA, R. C. Extração sequencial de zinco e cobre em solos tratados com lodo de esgoto composto de lixo. **Química Nova**, v.35, n. 2, p.308-314, 2012.

STROBEL, B. W.; HANSEN, H. C. B.; BORGGAARD, O. K.; ANDERSEN, M. K.; RAULUND-RASMUSSEN, K. Cadmium and copper release kinetics in relation to afforestation of cultivated soil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.65, n.8, p.1233-1242, 2001.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. **Soil Science Society of America Journal**, v.46, p. 260-264, 1982.

SUCHKOVA, N.; TSIRIPIDIS, I.; ALIFRAGKIS, D.; GANOULISA, J.; DARAKAS, E.; SAWIDIS, TH. Assessment of phytoremediation potential of native plants during the reclamation of an area affected by sewage sludge. **Ecological Engineering**, v.69, p.160-169, 2014.

SUN, B.; ZHAO, F. J.; LOMBI, E.; McGRATH, S. P. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. **Environmental Pollution**, n.113, p.111-120, 2001.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v.51, p.844-851, 1979.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: Implications for geochemical exploration. **Journal of Geochemical Exploration**, v.16, p.77-104, 1982.

TORRES, E.; AULEDA, M. A sequential extraction procedure for sediments affected by acid mine drainage. **Journal of Geochemical Exploration**, v.128, p.35-41, 2013.

TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: ABES, p.468, 2002.

USTYAK, S.; PETRIKOVA, V. Heavy metal pollution of soils and crops in Northern Bohemia. **Applied Geochemistry**, v.11, p.77-80, 1996.

VAN AKEN, B. Transgenic plants for enhanced phytoremediation of toxic explosives. **Current Opinion Biotechnology**, v.20, n.2, p.231-236, 2009.

VIEIRA, R. F.; TANAKA, R. T.; TSAI, S. M.; PÉREZ, D. V.; SILVA, C. M. M. S. Disponibilidade de nutrientes no solo, qualidade de grãos e produtividade da soja em solo adubado com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, p.919-926, 2005.

ZHANG, X. Y.; LIN, F. F.; JIANG, Y. G.; WANG, K.; FENG, X. L. Variability of total and available copper concentrations in relation to land use and soil properties in Yangtze River Delta of China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.155, n.1, p.205-213, 2009.

ZHANG, X.; XIA, H.; LI, H.; ZHUANG, P. GAO, B. Potential of four forage grasses in remediation of Cd and Zn contaminated soils. **Bioresource Technology**, v.101, p.2063-2066, 2010.

ZORPAS, A. A.; CONSTANTINIDES, T.; VLYSSIDES, A. G.; HARALAMBOUS, I.; LOIZIDOU, M. Heavy metal uptake by natural zeolite

and metal partitioning in sewage sludge compost. **Bioresource Technology**, v.72, p.113-119, 2000.

ZORPAS, A. A.; ARAPOGLOU, D.; PANAGIOTIS, K. Waste paper and clinoptilolite as a bulking material with dewatered anaerobically stabilized primary sewage sludge (DASPSS) for compost production. **Waste Management**, v.23, p.27-35, 2003.

ZORPAS, A. A.; INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. Heavy metals fractionation before, during and after composting of sewage sludge with natural zeolite. **Waste Management**, v.28, p.2054-2060, 2008.