



Foto: Fernando Carvalho Oliveira

Extração de Metais Pesados Fitodisponíveis em Solos Tratados com Lodo de Esgoto: Uso de Ácidos Orgânicos

Adriana M. Moreno Pires¹
Maria Emília Mattiazzo²
Ronaldo Severiano Berton³
Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁴
Giuliano Marchi⁵

A viabilidade do uso agrícola de lodo de esgoto tem sido objeto de muitos estudos, sendo que a presença de metais pesados é um dos principais temas quando se considera o impacto ambiental gerado pela adição deste resíduo ao solo. Metais pesados são definidos como os elementos químicos com densidade maior que 6 g cm^{-3} (Alloway, 1995). Outras denominações também são bastante utilizadas, como "elementos-traço", devido ao fato dos metais pesados geralmente serem encontrados no ambiente em baixas concentrações e "elementos potencialmente tóxicos", em referência às propriedades prejudiciais que estes apresentam, como a bioacumulação.

O conhecimento das reações que governam o comportamento dos metais pesados no solo é essencial para avaliar os impactos que estes podem provocar no ambiente. Geralmente, as principais preocupações relacionam-se à possibilidade de entrada destes na cadeia alimentar, de redução da produtividade agrícola devido aos efeitos fitotóxicos, de acúmulo no solo, de alteração da atividade microbiana e de contaminação de recursos hídricos. Os processos que conduzem à solubilização dos metais no solo potencializam a ocorrência de qualquer uma destas situações. As reações de adsorção,

precipitação, complexação e oxi-redução afetam a solubilização, bem como a cinética deste processo (Camargo et al., 2001).

A absorção de metais pesados solúveis pelas plantas é a principal via de entrada na cadeia alimentar, além de consistir na fração com maior movimentação no perfil do solo. Portanto, as formas fitodisponíveis, bem como os processos de solubilização, são muito importantes em avaliações de risco. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1993), estimar o teor fitodisponível de metais pesados presentes em solos tratados com lodo de esgoto é fundamental na avaliação do risco de entrada desses elementos, potencialmente tóxicos, na cadeia alimentar.

Atualmente, a melhor maneira de se estimar a fitodisponibilidade de metais pesados originários de lodo de esgoto ainda é determinar as concentrações do metal absorvido pela planta. Um método que estime o teor fitodisponível de metais antes da implantação da cultura ainda não foi amplamente padronizado e adotado. A principal dificuldade é a variação da eficiência dos extratores testados em função da concentração do metal no lodo, do

¹Eng. Agrônoma, Doutora em Solos e Nutrição de Plantas, Embrapa Meio Ambiente, Rod. SP 340, Km 127,5 Cep 13820-000 -Jaguariúna, SP. adriana@cnpma.embrapa.br

²Eng. Agrônoma, Doutora em Solos e Nutrição de Plantas, Biossollo Ltda., Rua Edu Chaves, 822, Cep 13416-020 - Piracicaba, SP. mariaemilia@biossollidos.com.br

³Eng. Agrônomo, Doutor em Ciência do Solo, Instituto Agronômico de Campinas, Cx. Postal 28, Cep 13001-970 - Campinas, SP. berton@iac.sp.gov.br

⁴Eng. Agrônomo, Doutor em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Cx. Postal 37, Cep 37200-000 - Lavras, MG. guilherm@ufla.br

⁵Eng. Agrônomo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Lavras, Cx. Postal 37, Cep 37200-000 - Lavras, MG. giuliano_marchi@yahoo.com

Uso de Ácidos Orgânicos

processo de tratamento do esgoto, do tipo de solo, da presença de outras espécies químicas, da espécie vegetal e do metal em questão. Mattiazzo et al. (2001) realizaram uma revisão sobre a eficiência dos extratores comumente utilizados e concluíram que ainda não existe um extrator que apresente boa correlação com as quantidades de metais absorvidas pelas plantas, considerando todas as variáveis anteriormente descritas. Para as condições de acidez da maioria dos solos brasileiros, os resultados encontrados geralmente são pouco conclusivos na previsão da fitodisponibilidade (Andrade & Mattiazzo, 2000; Anjos & Mattiazzo, 2001; Oliveira & Mattiazzo, 2001). Presume-se que estas baixas correlações se devem ao fato de que os extratores não simulam as reações que ocorrem próximas às raízes (Berton, 2000).

Ligantes orgânicos presentes na rizosfera, como ácidos orgânicos e aminoácidos, são considerados efetivos na solubilização de metais ligados a algumas das frações minerais dos solos (Marschner, 1995). Alguns autores obtiveram resultados positivos ao avaliar a fitodisponibilidade de elementos-traço por ácidos orgânicos usualmente encontrados na rizosfera (Mench & Martin, 1991; Krishnamurti et al., 1997; Koo, 2001).

Com base nestas informações foram desenvolvidos estudos com os seguintes objetivos: (i) determinar a composição de ácidos orgânicos na rizosfera de plantas cultivadas na presença de lodo de esgoto; (ii) desenvolver um método de extração de teores fitodisponíveis de metais pesados presentes em solos tratados com lodo de esgoto, utilizando-se ácidos orgânicos comuns na rizosfera das plantas estudadas.

Determinação de Ácidos Orgânicos na Rizosfera

Braquiária, eucalipto, cana de açúcar e milho foram cultivados em vasos preenchidos com areia ou areia tratada com lodo de esgoto (dose correspondente a 80 Mg ha⁻¹ - base seca) e conectados a um sistema hidropônico responsável pelo fornecimento de água e nutrientes para as plantas.

Os ácidos orgânicos presentes na rizosfera das plantas foram coletados 45 dias depois do plantio e, previamente a esta coleta, foi feita a lavagem do conteúdo dos vasos com 2 L de água bidestilada para retirar exsudatos de origem vegetal ou microbiana, nutrientes e contaminantes. A lavagem foi repetida por três vezes. A seguir, as plantas ficaram por 6 horas expostas ao sol, para maximizar a fotossíntese e, conseqüentemente, a exsudação. Então, adicionaram-se aos vasos 200 mL de água deionizada e depois de 10

minutos de retenção fez-se a coleta do líquido drenado. Imediatamente após a coleta foi feita a filtragem deste líquido, seguindo-se a adição de cinco gotas de clorofórmio e posterior congelamento para inibir a presença de microrganismos. O sistema de filtragem utilizado para as amostras coletadas foi o "Sterifil Aseptic" da Millipore com membrana da Schleicher & Schüll de 47 mm de diâmetro e poros de 0,2 mm, de maneira a reter os microrganismos. A determinação dos ácidos orgânicos foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com detector de arranjo de diodos e coluna C₁₈, fase reversa (Zorbax / SB). As espécies vegetais apresentaram semelhante composição de ácidos orgânicos, como pode ser observado na Fig. 1.

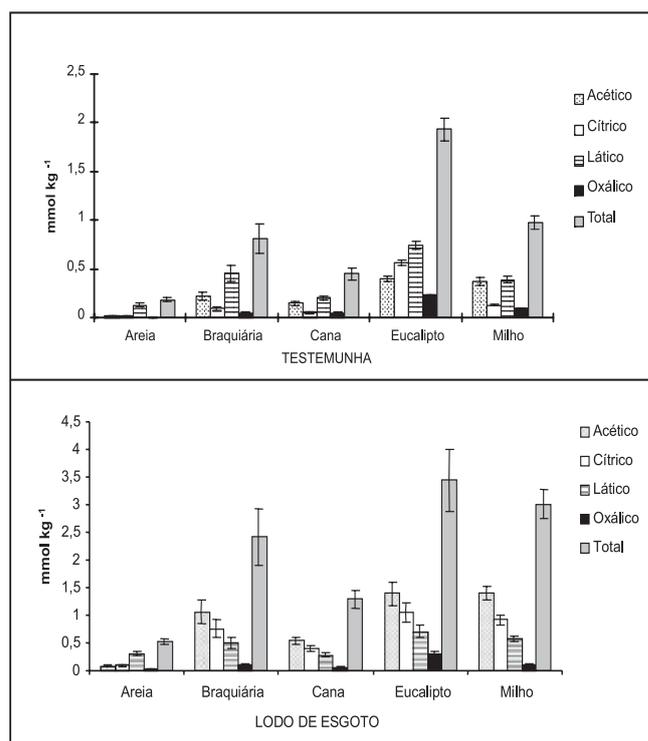


Fig. 1. Composição de ácidos orgânicos na rizosfera de diferentes espécies vegetais na presença ou ausência de lodo de esgoto.

Para os tratamentos com lodo de esgoto, as proporções entre os ácidos foram mantidas, mesmo quando foram consideradas as diferentes espécies. Em média, as porcentagens de cada ácido em relação ao total determinado foram: 43,21; 31,13; 20,41 e 5,25; respectivamente para acético, cítrico, lático e oxálico. Koo (2001) também não encontrou variações na composição de ácidos orgânicos exsudados por milho, trigo, colza, capim do Sudão, grão de bico e beterraba, sendo que os ácidos acético, lático, butírico e oxálico foram responsáveis por 72 a 88% do total de ácidos orgânicos coletados. Cieslinski et al. (1998) avaliaram a composição de ácidos orgânicos na rizosfera de trigo de grão duro cultivado em três diferentes solos. Os ácidos oxálico, fumárico, succínico, málico, tartárico, cítrico, acético, propiônico e butírico foram identificados, com predominância dos ácidos acético e succínico.

Método de Extração

Para se desenvolver um método de extração de teores fitodisponíveis de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto utilizando-se ácidos orgânicos como extratores, foram realizados vários testes preliminares avaliando a razão solo:solução, tempo de agitação e concentração da solução extratora com o intuito de determinar o melhor procedimento de extração. A razão solo:solução foi escolhida visando à obtenção de maiores concentrações de metais pesados no extrato, haja vista as limitações que geralmente ocorrem na determinação analítica relacionadas à presença de metais pesados em concentrações abaixo dos limites de detecção dos instrumentos utilizados. O tempo de agitação foi escolhido baseado no tempo necessário para que o equilíbrio entre os metais em solução e os presentes na fase sólida fosse estabelecido. Quanto à concentração de ácidos orgânicos da solução extratora, primeiramente testaram-se concentrações próximas ao obtido no estudo anterior. Entretanto, os extratos obtidos utilizando estas concentrações apresentavam, na maioria dos casos, teores de metais pesados abaixo dos limites de detecção do instrumento analítico utilizado. Portanto, decidiu-se adotar uma concentração de ácidos orgânicos maior do que a encontrada na rizosfera. Para tal, considerou-se que a concentração de ácido acético seria igual a 1 mol L⁻¹. A partir desta consideração, foram calculadas as concentrações dos demais ácidos, respeitando-se a proporção encontrada anteriormente, resultando na seguinte composição da solução de ácidos orgânicos: acético (43% = 1,00 mol L⁻¹), cítrico (31% = 0,72 mol L⁻¹), láctico (21% = 0,49 mol L⁻¹) e oxálico (5% = 0,12 mol L⁻¹). A solução foi preparada com água deionizada contendo 0,4% de clorofórmio para inibir a atividade microbiana.

Com base nos resultados obtidos nos testes preliminares, a seguinte marcha analítica foi desenvolvida:

- Adicionar 20 mL de solução extratora (descrita acima) a 5 g de amostra de solo tratado com lodo de esgoto;
- Agitar a suspensão por seis horas (agitador horizontal – velocidade mínima);
- Filtrar o extrato usando papel de filtro Whatman nº 1;
- Quantificar os metais pesados no extrato, de preferência utilizando-se espectrofotômetro de emissão atômica por indução de plasma (ICP-AES) ou de absorção atômica com forno de grafite.

Para testar a eficiência do método, foram utilizadas amostras de três experimentos desenvolvidos em diferentes tipos de solos, tratados com diferentes tipos de lodo de esgoto e cultivados com diferentes espécies vegetais. A escolha de

experimentos com características variáveis é importante para testar o extrator em situações diversas. O experimento 1 foi realizado no município de Pariqueira-Açu, SP, em Latossolo Amarelo distrófico típico cultivado com bananeira e tratado com lodo de esgoto proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Bichoró (SP) em uma única aplicação, em blocos casualizados, nas doses correspondentes a 0, 74, 147 e 294 Mg ha⁻¹ do material sem secar (81,9% de umidade). O experimento 2 foi realizado no município de Ubatuba, SP, em Neossolo Quartzarênico cultivado com pupunheira e tratado com lodo de esgoto proveniente da ETE de Bertioga (SP) em uma única aplicação, em blocos casualizados, nas doses 0, 42, 84 e 168 Mg ha⁻¹ do material sem secar (48,4% de umidade). O experimento 3 foi realizado no município de Campinas, SP, em Latossolo Vermelho distrófico cultivado com café e tratado com lodo de esgoto proveniente da ETE de Jundiá (SP) em uma única aplicação, em blocos casualizados, nas doses 0, 30, 60 e 120 Mg ha⁻¹ do material sem secar (65,8% de umidade).

O solo de cada experimento foi amostrado antes do plantio, após a adição de lodo de esgoto, para que fosse realizada a extração de metais pesados utilizando-se a solução de ácidos orgânicos. Folhas diagnósticas de cada espécie vegetal foram amostradas, secas em estufa (60°C), moídas, peneiradas em malha de 2 mm e submetidas à digestão nítrico-perclórica em microondas. A quantificação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos extratos provenientes das amostras de solo e de planta foi feita por espectrofotometria de emissão atômica por indução de plasma (ICP-AES).

A eficiência do método foi avaliada a partir da análise dos coeficientes de correlação (teste F) entre os teores de metais pesados extraídos dos solos pela solução de ácidos orgânicos e os teores encontrados nas folhas diagnósticas das culturas estudadas.

A eficiência do extrator em avaliar os teores fitodisponíveis de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nos experimentos estudados foi constatada pela significância das correlações (Tabela 1). Ordenando-se de forma decrescente os coeficientes de correlação de cada metal pesado em cada experimento, tem-se: banana: Pb > Ni > Zn > Cu; pupunha: Pb > Zn > Cu e café: Pb > Zn > Cd > Ni > Cu. Deve-se destacar os altos coeficientes de correlação obtidos em relação ao Pb, Ni e Cd, uma vez que a maioria dos extratores utilizados atualmente tem baixa eficiência para estes metais pesados devido à baixa concentração extraída e limitações analíticas (Andrade, 1999; Anjos & Mattiazzo, 2001).

Tabela 1. Coeficientes de correlação entre teores de metais pesados extraídos de solos tratados com lodo de esgoto por solução de ácidos orgânicos e teores de metais pesados no tecido vegetal de plantas cultivadas nestes solos.

	SOLO				
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Experimento 1	nd	$\hat{y} = 5,34 + 0,199^{**}x$	$\hat{y} = - 0,11 + 111,54^{**}x$	$\hat{y} = - 5,31 + 2,6884^{**}x$	$\hat{y} = - 111,48 + 6,4253^{**}x$
Bananeira		r = 0,83	r = 0,91	r = 0,93	r = 0,87
Experimento 2	nd	$\hat{y} = 2,02 + 2,466^{**}x$	nd	$\hat{y} = - 0,48 + 0,5888^{**}x$	$\hat{y} = - 15,00 + 1,719^{**}x$
Pupunheira		r = 0,78		r = 0,83	r = 0,80
Experimento 3	$\hat{y} = - 0,11 + 0,9572^{**}x$	$\hat{y} = 4,45 + 0,292^{**}x$	$\hat{y} = 0,23 + 2,815^{**}x$	$\hat{y} = - 0,69 + 0,8113^{**}x$	$\hat{y} = 9,91 + 0,0756^{**}x$
Cafeeiro	r = 0,89	r = 0,80	r = 0,87	r = 0,93	r = 0,89

** Significativo a 1% pelo teste F.

nd: não detectado

A maioria dos extratores comumente utilizados tem sua eficiência alterada em função da variação do tipo de solo e clima, lodo de esgoto, metal pesado e planta avaliada (Mattiazzo et al., 2001). Portanto, o fato das correlações terem sido significativas nos experimentos avaliados, independentemente destas variáveis, parece ser uma vantagem do método de extração proposto e deve ser mais investigada.

Acredita-se que o fato do método estar baseado em reações que ocorrem na rizosfera foi importante na obtenção dos resultados positivos do presente estudo. O extrator utilizado é composto por ácidos orgânicos presentes na rizosfera, considerados fitodisponibilizadores de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto (Mench & Martin, 1991). Com isso, a extração em laboratório assemelha-se mais com a que ocorre na rizosfera. O presente trabalho apenas sugere e testa preliminarmente o método, sendo que avaliações com o maior número possível de espécies vegetais, tipos de solo e lodo de esgoto ainda são necessárias.

Conclusão

O método proposto de extração de teores fitodisponíveis de metais pesados presentes em solos tratados com lodo de esgoto foi eficiente nas condições avaliadas.

Agradecimentos

À FAPESP pelos recursos concedidos.

Referências

- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2.ed. Glasgow: Blackie A&P, 1995. 368p.
- ANDRADE, C.A.; MATTIAZZO, M.E. Nitratos e metais pesados no solo e nas árvores após aplicação de biofósforo (lodo de esgoto) em plantações florestais de *Eucalyptus grandis*. **Scientia Florestalis**, v.58, p.59-72, 2000.
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com biofósforo e cultivados com milho. **Scientia Agricola**, v.58, p.337-344, 2001.
- BERTON, R.S. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p.259-268.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E. et al.(Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. 599p.
- CIESLINSKI, G.; REES, K.C.J. van; SZMIGIELSKA, A.M.; KRISHNAMURTI, G.S.R.; HUANG, P.M. Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. **Plant and Soil**, v.203, p.109-117, 1998.

KOO, B.J. **Assessing bioavailability of metals in biosolid treated soils: root exudates and their effects on solubility of metals.** 2001. 261 p. Ph.D. Thesis (Environmental Sciences) –University of California, Riverside.

KRISHNAMURTI, G.S.R.; CIESLINSKI, G.; HUANG, P.M.; REES, K.C.J. van Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic acids: implication in cadmium availability. **Journal of Environmental Quality**, v.26, p.271-277, 1997.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants.** London: Academic Press, 1995. 889p.

MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura.** Jaboticabal: CNPQ; FAPESP; POTAFOS, 2001. 599p.

MENCH, M.; MARTIN, M. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L., and *Nicotiana rustica* L. **Plant and Soil**, v.132, p.187-196, 1991.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana de açúcar. **Scientia Agricola**, v.58, p.581-593, 2001.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 40 CFR Parts 257, 403 and 503. Final rules: Standards for the use of sewage sludge. **Federal Register**, v.58, n.32, p.9248-9415, 1993.

Comunicado Técnico, 28

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento



Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Meio Ambiente
Endereço: Rodovia SP-340 - Km 127,5
Tanquinho Velho - Caixa Postal 69
Cep.13820-000 - Jaguariúna, SP
Fone: (19) 3867-8700
Fax: (19) 3867-8740
E-mail: sac@cnpma.embrapa.br

1ª edição

Comitê de editoração

Presidente: *Ladislau Araújo Skorupa*
Secretário-Executivo: *Sandro Freitas Nunes*
Membros: *Cláudio César de Almeida Buschinelli; Heloisa Ferreira Filizola; Manoel Dornelas de Souza; Maria Conceição Peres Young Pessoa; Marta Camargo de Assis; Osvaldo Machado R. Cabral*

Expediente

Normalização Bibliográfica: *Maria Amélia de Toledo*
Editoração Eletrônica: *Silvana Cristina Teixeira*