

IX METAIS PESADOS EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO

Adriana M. M. Pires
Cristiano A. de Andrade
Aline R. Coscione

Metais pesados em lodo de esgoto

O lodo de esgoto é um resíduo semi-sólido resultante do tratamento dos esgotos ou águas servidas, cuja composição é predominantemente orgânica. Com a implantação de sistemas de melhoria da coleta e tratamento do esgoto nas cidades brasileiras, quantidades cada vez maiores de lodo vêm sendo geradas. Uma importante alternativa de deposição desse resíduo é sua aplicação em áreas agrícolas, com taxas e frequência orientadas por técnicas agrônômicas ou silviculturais, visando ao retorno em produtividade das plantas sem oferecer riscos à qualidade do ambiente (OLIVEIRA, 2000). O aumento da produtividade está relacionado à melhoria da fertilidade e das características físicas dos solos, em função do fornecimento de nutrientes e matéria orgânica. Uma das limitações quanto ao uso agrícola de lodo de esgoto consiste na presença de metais pesados, como cobre, zinco, cromo, chumbo, cádmio e níquel, em sua composição.

O termo metal pesado designa elementos químicos com densidade superior a 5 kg/dm^3 a 300 K, mas vem sendo gradualmente substituído por outros termos, como elementos-traço, tóxicos ou potencialmente tóxicos, uma vez que outros elementos, como arsênio e selênio, que não são contemplados por esta definição,



também são preocupantes. O principal interesse na determinação das quantidades destes elementos, bem como de antimônio, prata e cobalto, encontra-se no impacto negativo que eles podem causar ao ambiente (CETESB, 1999).

Os metais pesados ocorrem na natureza, mas suas quantidades são concentradas e, conseqüentemente, aumentadas no lodo, em função das fontes alimentadoras do sistema de tratamento de esgotos. O lodo de esgoto estritamente domiciliar possui normalmente quantidade baixa desses metais. Entretanto, a mistura de águas de lavagens de estabelecimentos comerciais, águas pluviais (águas de lavagem da atmosfera e posterior escoamento superficial) e esgotos industriais (USEPA, 1986) com o esgoto domiciliar pode resultar em altos teores dos metais no resíduo.

A *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 2005) cita as seguintes atividades como as prováveis responsáveis pela presença de metais pesados no esgoto: (i) Cd: tratamento de superfícies metálicas, plásticos, fabricação de radiadores, borracha, pigmentos, entre outros; (ii) Pb: fabricação de baterias, tintas, escoamento pluvial de vias públicas; (iii) Cu: canalizações de água quente, fabricação de fios elétricos, radiadores de automóveis e tratamento de superfícies metálicas; (iv) Cr: curtumes, fabricação de ligas especiais de aço, tratamento de superfícies metálicas; (v) Ni: fabricação de ligas de aço especiais, recobrimento de superfícies metálicas por eletrólise, hidrogenação de óleos e substâncias orgânicas, tintas e cosméticos; (vi) Zn: produtos farmacêuticos, fábrica de tintas, borracha, pilhas elétricas e galvanização e (vii) Mn: fabricação de ligas de aço, cerâmicas e porcelanas, baterias, aditivo de combustíveis, fungicidas e pesticidas.

A ingestão de metais pesados pode resultar em efeitos tóxicos e provocar o desenvolvimento de doenças crônicas e agudas nos animais e seres humanos (ATSDR, 2005). Quando esses elementos são

absorvidos pelas plantas em quantidades tóxicas, o desenvolvimento delas pode ser prejudicado ou impedido. Existe, ainda, a possibilidade de o metal ser lixiviado para o lençol freático, dependendo do metal em questão, da sua forma química e da quantidade em que esse foi introduzido no sistema, assim como das reações que esse sofrerá após sua adição ao solo e das condições adversas que acabem por causar sua mobilização.

A presença de concentrações elevadas de alguns metais pesados em lodos de esgoto resultou em ações mais restritivas quanto ao uso agrícola desses materiais em diversos países, incluindo o Brasil (EUROPEAN COMMISSION, 2002; CONAMA, 2005). Nesse sentido, a gestão mais consciente do sistema de tratamento dos esgotos, bem como o tratamento de esgotos industriais pelas próprias geradoras, têm importante papel na redução dos teores desses metais nos lodos. Assim, além dos teores de nutrientes presentes no lodo de esgoto, uma avaliação preliminar dos teores de metais pesados é essencial para indicar a possibilidade ou não de seu uso agrícola.

O teor de metais pesados em lodo de esgoto muda em função do processo de tratamento de esgotos utilizado, da variedade sazonal e do tipo e grau de industrialização da região onde são gerados os esgotos (SOMMERS *et al.*, 1976). Um exemplo de variedade sazonal pode ser verificado nos trabalhos de Karvelas *et al.* (2003), que avaliaram os teores totais de Pb, Cd, Ni, Zn, Cr e Mn, numa mesma estação de tratamento de esgoto, e obtiveram um aumento de 2 a 8 vezes na concentração total dos metais listados no período entre 1996 e 2003. O levantamento realizado por Sommers (1977), a partir da caracterização de amostras de lodos de esgoto (concentrações mínima, máxima e média de metais pesados provenientes de 150 ETEs dos EUA), demonstra

a variabilidade do teor de metais pesados nesse resíduo (Tabela 1). Levantamentos mais recentes podem ser encontrados na literatura, mas têm sido feitos de forma a atender necessidades locais específicas (VASSEUR; MOREL, 2000; HUE; RANJITH, 1994; KORGMANN; CHIANG, 2002).

Tabela 1. Teor total de metais pesados encontrados em lodo de esgoto dos EUA.

Metal	Teor total no lodo seco (mg/kg)					
	Lodo digerido anaerobicamente			Lodo digerido aerobicamente		
	Mínima	Máxima	Média	Mínima	Máxima	Média
Cd	3	3.410	16	5	2.170	16
Cr	24	28.850	1.350	10	13.600	260
Cu	85	10.100	1.000	85	2.900	970
Fe	1.000	153.000	12.000	1.000	40.000	10.000
Mn	58	7.100	280	55	1.120	340
Ni	2	3.520	85	2	1.700	31
Pb	58	19.730	540	13	15.000	300
Zn	108	27.800	1.890	108	14.900	1.800

Fonte: Sommers (1977).

No Brasil ainda não há um levantamento sistemático que considere a caracterização química do lodo de esgoto gerado em diferentes localidades e métodos de tratamento. Dessa forma, não se tem uma visão clara e abrangente da composição do lodo gerado no país, o que seria desejável, pois serviria como base para a avaliação do destino mais adequado para este resíduo, permitindo, dentre outras possibilidades, a avaliação do seu potencial para uso agrícola. Os dados disponíveis na literatura são oriundos, em sua maior parte, de trabalhos científicos realizados com lodos de esgoto gerados no estado de São Paulo. Assim, uma avaliação da variação de sua composição química só é possível por meio da compilação de dados, como feito por Oliveira (2000).

Tabela 2. Teores totais de metais em lodos de esgoto de São Paulo.

Teor (mg/kg)	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Mínimo	4	545	379	34.954	54	378	119	683
Máximo	35	2.227	2.404	170.955	820	1.331	835	4.327

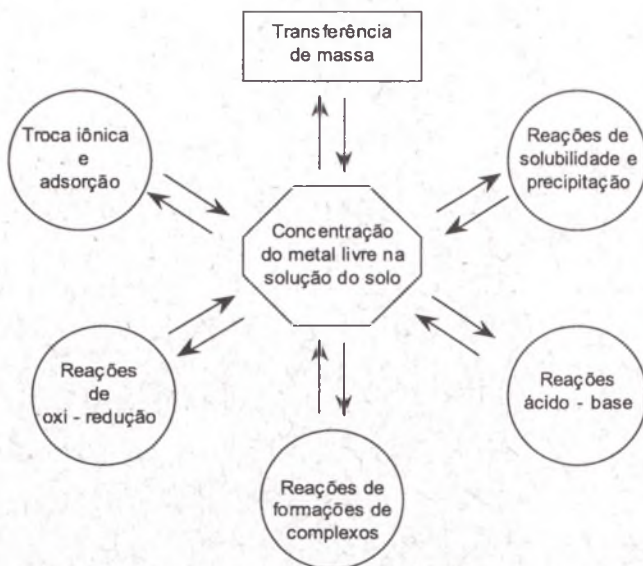
Fonte: Oliveira (2000).

A concentração total de metal no lodo de esgoto depende também do processo de estabilização da matéria orgânica. Esse processo corresponde à fase final do tratamento de esgoto, na qual o material biológico resultante é tratado para produzir um lodo com menor evolução de odores, baixa atratividade de vetores e maior facilidade de manuseio e destinação. O método de estabilização utilizado pode alterar significativamente as concentrações totais de metais no lodo de esgoto. Entre os métodos mais utilizados podem-se destacar peletização/secagem, compostagem, incineração e estabilização alcalina com calcário e outros reagentes alcalinos. No caso de compostagem e estabilização alcalina, ocorre um efeito de diluição dos metais pela adição de coadjuvantes nos processos em questão, enquanto que na incineração ocorrem perdas significativas em consequência da elevada temperatura (RICHARDS *et al.*, 1997).

Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto

A dinâmica dos metais pesados no solo é governada por uma série de reações químicas (Figura 1) que ajudam a determinar os riscos ambientais a eles associados.

Figura 1. Representação esquemática das reações que controlam o teor de metais presentes na solução do solo. Adaptado de Mattigod *et al.* (1981).



As possibilidades dos inúmeros equilíbrios existentes fazem com que os metais pesados ocorram no solo sob diversas formas (BECKETT, 1989; ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 1985):

- Solúveis: íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos na solução do solo. Nesse compartimento, os metais pesados são facilmente absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados no solo. A quantificação dos teores solúveis é realizada diretamente na solução; entretanto, existe dificuldade nesta determinação uma vez que a concentração normalmente é muito baixa. Atualmente têm sido bastante utilizados os modelos de especiação iônica que calculam a atividade e a concentração do metal em solução, como os programas Geochem e Minteq;

- Trocáveis: adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente presentes na matéria orgânica ou em minerais, como argilas. Geralmente a energia de ligação envolvida é baixa, possibilitando uma troca rápida com a fração presente na solução do solo. A capacidade de troca catiônica (CTC) é um indicativo

do potencial do solo em apresentar metais pesados na forma trocável; entretanto, deve-se considerar, dentre outros fatores, a seletividade do metal, concentração de outros cátions, pH e atividade iônica da solução;

- Adsorvidos especificamente: adsorvidos covalentemente a sítios específicos. A reação envolve alta energia de ligação, sendo que os metais são liberados de forma muito mais lenta do que na trocável;
- Ligados a materiais orgânicos insolúveis: metais pesados complexados por materiais orgânicos resistentes à degradação microbiana, ou presentes em células recentemente mortas;
- Precipitados: na forma de carbonatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos, entre outros.

As reações que envolvem as espécies químicas em solução são geralmente representadas por meio de equações de equilíbrio químico, fundamentadas em relações estequiométricas. Embora muitas vezes, simplificada, se utilize a concentração analítica dos íons em solução, a concentração efetiva ou atividade é a que realmente funciona para fins de fenômenos físico-químicos e biológicos na solução. A concentração analítica difere da atividade porque, como quaisquer outras cargas elétricas, os íons em solução estão sujeitos à Lei de Coulomb, por meio da qual pode-se calcular a força de repulsão entre íons de mesma carga e a força de atração entre íons de cargas opostas. Dessa forma, a atividade de uma espécie química iônica em solução (a_e) será igual à sua concentração analítica (c_e) multiplicada por um coeficiente de atividade (f_e):

$$a_e = c_e \cdot f_e$$

O coeficiente de atividade (f_e) pode ser calculado pela equação de Debye Hückell:

$$\log f_c = \frac{A z_c^2 \sqrt{\mu}}{1 + d B \sqrt{\mu}}$$

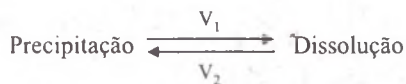
Em que: A e B são constantes cujos valores dependem da natureza do solvente e da temperatura (no caso da água a 25 °C, esses valores são 0,509 e 0,329 .10⁸, respectivamente); z_c é o número de oxidação da espécie química; d é o raio iônico efetivo da espécie química iônica hidratada; e μ é a força iônica da solução, que depende de todas as espécies químicas iônicas presentes, podendo ser calculada pelo somatório dos produtos das concentrações molares das espécies químicas pelo número de oxidação deles, dividido por dois: $\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2)$; C_1, C_2, \dots, C_n = concentrações molares das espécies químicas; e Z_1, Z_2, \dots, Z_n = número de oxidação das espécies químicas.

De modo geral, quanto maior a força iônica da solução, menor a atividade da espécie química e maior a diferença desta em relação à concentração analítica. No caso de soluções muito diluídas, esse efeito de campo elétrico se torna praticamente nulo, ou seja, o coeficiente de atividade se iguala à unidade e a atividade da espécie química iônica torna-se igual à concentração analítica, ou muito próximo desta. Algumas considerações feitas no presente texto admitirão a solução do solo como um meio diluído o suficiente para que os valores de atividade sejam iguais à concentração analítica, porém se deve lembrar que nem sempre isso é verdadeiro.

Reações de dissolução e precipitação

O acúmulo de um metal pesado na fase sólida do solo pode ocorrer por meio de reações de precipitação. A precipitação de minerais ocorre sob condições de supersaturação da solução do solo (mais soluto que o limite do equilíbrio), enquanto a dissolução/

solubilização ocorre quando há condições de subsaturação (SPARKS, 1995):



Apartir do equilíbrio químico determina-se a constante de equilíbrio da reação, ou, nesse caso, o chamado produto de solubilidade (K_s):

$$K_s = \frac{[A^+]^m \cdot [B^-]^n}{[A_m B_n]}$$

As atividades do sólido em estado puro e sob condições normais de temperatura e pressão e da fase aquosa infinitamente diluída são definidas como sendo iguais à unidade (1). Desse modo K_s é igual a:

$$K_s = [A^+]^m \cdot [B^-]^n$$

Por convenção, o produto de solubilidade (K_s) é igual ao produto de dissolução (K_{dis}) quando a fase sólida é pura e macrocristalina (sem imperfeições estruturais) e a fase aquosa é infinitamente diluída.

A solubilidade (S) do composto iônico $A_m B_n$ é dada por:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$

Com os produtos do lado direito da equação de equilíbrio químico calcula-se o Produto de Atividade do Íon (PAI) correspondente à fase sólida dissolvida, que é dado em termos de atividade: $PAI = (A^+)^m \cdot (B^-)^n$

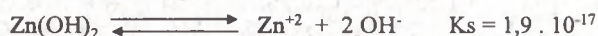
Programas de especiação iônica geralmente calculam o PAI e o

chamado valor de saturação relativa (Ω) ou índice de saturação (IS):

$$\Omega = \frac{PAI}{K_s} \qquad IS = \log \frac{PAI}{K_s}$$

Valores de Ω menores que a unidade ou IS negativos indicam condições de não saturação da solução (subsaturação), enquanto que valores de Ω maiores que a unidade ou IS positivos indicam condições de supersaturação da solução.

O pH da solução do solo influencia a solubilidade dos metais pesados em solução, uma vez que estes formam hidróxidos de baixa solubilidade a partir de reações com hidroxila, como representado na reação abaixo:



De modo geral, quanto maior o pH, menores são a solubilidade e a concentração do metal necessárias para que se atinjam condições de formação e precipitação dessas espécies químicas como hidróxidos na solução do solo, o que pode ser observado no exemplo da Tabela 3.

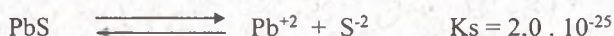
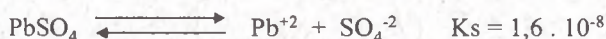
Outros ânions envolvidos na precipitação de metais são: carbonato (CO_3^{-2}), fosfatos ($H_2PO_4^-$ e HPO_4^{-2}), sulfato (SO_4^{-2}) e sulfeto (S^{-2}). São comuns reduções de fitodisponibilidade de Zn, Cd e Pb em solos que recebem elevadas adubações com fontes solúveis de fósforo. Fosfatos de chumbo, particularmente piromorfitas, constituem formas muito estáveis desse metal no solo (NRIAGU, 1974). Por esse motivo, fontes solúveis de fosfato têm sido testadas em áreas contaminadas com chumbo, de forma a diminuir sua biodisponibilidade (Hettiarachchi *et al.*, 2001; Hettiarachchi e Pierzynski, 2002).

Tabela 3. Concentrações de saturação da solução de um solo para alguns metais pesados em função do aumento do pH.

Metal	Concentração de Saturação (mmol/L)	
	pH 5,1	pH 5,9
Cu	$9,4 \times 10^{-9}$	$6,3 \times 10^{-9}$
Pb	$7,2 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-7}$
Ni	$1,0 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-9}$
Zn	$12,2 \times 10^{-6}$	$5,8 \times 10^{-6}$

Fonte: Adaptado de Davies (1980).

Sulfatos são muito solúveis para persistirem no solo, a não ser em condições climáticas mais secas, onde podem acumular-se principalmente na forma de sulfato de cálcio (Camargo *et al.*, 2001). Solos sob condições redutoras (solos alagados, p. ex.) podem ter parte do enxofre inorgânico na forma de sulfeto (S^{2-}), cuja reação com metais pesados resulta em espécies químicas de solubilidade mais baixa, quando comparada com as espécies de mesmo metal porém combinadas com sulfato (SO_4^{2-}):



Reações de oxidação e redução (oxi-redução)

Além de alterar o estado de oxidação de alguns ligantes inorgânicos, as reações de oxidação e redução também alteram o estado de oxidação dos metais pesados no solo. Reações de oxi-redução envolvem a transferência de prótons e elétrons. A espécie química que perde elétrons no processo de transferência de carga é chamada oxidada, enquanto a espécie que recebe os elétrons é denominada reduzida:



A reação acima é composta por duas semi-reações, uma vez que deve existir outra semi-reação em que o elétron é doado. A reação de oxi-redução líquida engloba duas semi-reações em que se pode calcular o valor da constante de equilíbrio:



$$K = \frac{(A_{red})^p}{(A_{ox})^m (H^+)^n (e^-)}$$

Os principais elementos químicos influenciados pelas condições redox do solo são C, N, O, S, Mn e Fe, sendo que em solos contaminados se adicionam à lista As, Se, Cr, Hg e Pb (SPOSITO, 1989).

O estado de oxidação do Cr é um importante fator na mobilidade e biodisponibilidade do referido elemento no solo. O cromo trivalente (Cr^{+3}) é relativamente imóvel no solo, enquanto o cromo hexavalente (Cr^{+6}) é muito móvel e tóxico. A oxidação de Cr^{+3} para Cr^{+6} pode ocorrer na presença de óxidos de ferro e manganês e sob condições levemente ácidas; a redução pode ocorrer na presença de sulfeto e Fe^{+2} (condições anaeróbicas) ou ainda sob condições aeróbicas em que a matéria orgânica em decomposição é a principal doadora de elétrons para a redução do Cr^{+6} a Cr^{+3} (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1985).

Reações de adsorção e complexação

A retenção e/ou acúmulo de metais na fase sólida do solo pode também ocorrer por meio do que se denomina adsorção, cujos mecanismos podem ser divididos basicamente em dois: (i) adsorção não específica ou de esfera externa; e (ii) adsorção específica ou de esfera interna.

A adsorção não específica ocorre por meio de forças eletrostáticas entre cátions metálicos na solução do solo e a superfície dos colóides carregada com cargas negativas. Esse tipo de adsorção é de baixa

energia, ou seja, os metais encontram-se em equilíbrio dinâmico com a solução do solo. O cátion adsorvido não especificamente mantém sua água de solvatação, enquanto na adsorção de esfera interna há perda da água de solvatação. Nos complexos de esfera externa, provavelmente o principal fator determinante da seletividade de imobilização na superfície dos colóides é a valência do cátion (SPOSITO, 1989).

A ocorrência de adsorção de esfera interna se deve a um aumento da afinidade entre a superfície adsorvente e os cátions livres em solução. Os principais fatores que interferem nessa afinidade são a relação valência/raio iônico do cátion (Z/R) e a polaridade do cátion quando submetido a um campo elétrico. Nos dois casos o raio iônico desempenha papéis fundamentais, uma vez que um maior raio iônico implica um menor campo elétrico capaz de segurar a água de solvatação em face à competição pela complexação pelo grupo funcional da superfície coloidal, além do maior raio iônico permitir ampla expansão da configuração eletrônica e maior tendência de distorção (polaridade) mediante um campo elétrico, o que é pré-requisito para a ocorrência de ligações covalentes como as que existem nos complexos de esfera interna.

A adsorção não específica é altamente dependente do balanço de cargas (cargas positivas e negativas) na superfície coloidal, uma vez que se fundamenta na atração eletrostática. No caso da adsorção específica, esta se mostra pouco dependente da carga superficial do colóide, embora o aumento das cargas negativas dos colóides implique facilidade de aproximação e reação entre os cátions metálicos e os grupos funcionais dos colóides. O pH é o principal fator determinante do balanço de cargas em solos tropicais, sendo sua elevação associada ao aumento das cargas negativas e sua redução ao aumento das cargas positivas.

Um tipo de reação muito semelhante à adsorção de esfera interna em partículas minerais é a reação entre ligantes orgânicos e metais livres, para a qual se reserva o nome de complexação. Tanto

a formação de complexos entre metais e ligantes orgânicos como entre metais e ligantes inorgânicos pode ser entendida por meio da classificação entre ácidos e bases de Lewis e o conceito de duros e moles (Tabela 4):

- Ácidos de Lewis: átomos, moléculas ou íons que possuem um orbital vago para acomodar um par de elétrons. Os ácidos duros são aceptores de elétrons altamente carregados com carga positiva e de pequeno tamanho, não facilmente excitados por outros elétrons, sem polaridade e associados a bases duras por meio de ligações iônicas, e os ácidos moles são aceptores de elétrons com pequena carga elétrica, facilmente excitados por outros elétrons, capazes de distorções mediante campo elétrico (polaridade) e reagem com bases moles por meio de ligações covalentes;

- Bases de Lewis: átomos, moléculas ou íons que possuem pelo menos um par de elétrons na camada de valência, os quais podem ser compartilhados em ligação covalente. As bases duras são os doadores de elétrons com baixa polaridade, altamente eletronegativos e com baixo estado de oxidação, e as bases moles são os doadores de elétrons com alta polaridade, baixa eletronegatividade e com forte tendência para oxidação.

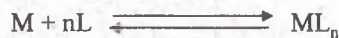
Tabela 4. Classificação em ácidos e bases de Lewis (conceito de duros e moles).

Ácidos de Lewis	Bases de Lewis
Ácidos duros	Bases duras
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ⁺² , Mg ⁺² , Ca ⁺² , Sr ⁺² , Fe ⁺³ , Al ⁺³ , Se ⁺³	H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , PO ₄ ⁻³ , SO ₄ ⁻² , Cl ⁻ , CO ₃ ⁻² , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , ligantes orgânicos com grupos funcionais carboxílicos e/ou fenólicos
Ácidos de transição	Bases de transição
Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Pb ⁺² , Cr ⁺³ , Mn ⁺²	Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , N ₂
Ácidos moles	Bases moles
Ag ⁺ , Au ⁺ , Cu ⁺ , Zn ⁺ , Cd ⁺² , Hg ⁺² , Pb ⁺² , Sn ⁺²	I ⁻ , CN ⁻ , CO, ligantes orgânicos com grupos funcionais contendo N e/ou S

Fonte: Adaptado de Sparks (1995).

Nota-se, pelas informações contidas na Tabela 5, que os metais pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, comumente encontrados em lodos de esgoto, são ácidos moles ou de transição, no caso do Cr e do Pb. Dessa forma, os metais Cd, Cu, Ni e Zn na forma livre na solução tendem a ser complexados (ligações covalentes) pelos ligantes orgânicos que possuem grupos funcionais com N e/ou S. A reação desses metais com os grupos carboxílicos e fenólicos das moléculas orgânicas deve ser predominantemente de origem eletrostática (adsorção não específica). No caso do Cr e do Pb, estes apresentam afinidade pelos três tipos de bases, competindo com os ácidos duros pelos sítios eletrostáticos e com os ácidos moles na formação de complexos por meio de ligações covalentes.

A estabilidade do complexo metal-ligante (M-L) é dada pela constante de estabilidade:



$$K = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Na Tabela 5 são mostrados os valores da constante de estabilidade de alguns metais com o EDTA, um ligante orgânico atualmente estudado para uso em remediação de áreas contaminadas com metais pesados, justamente por sua facilidade em complexar essas espécies químicas.

Schnitzer e Hansen (1970) calcularam constantes de estabilidade para complexos entre metais e ácidos fúlvicos e encontraram a seguinte ordem decrescente de estabilidade: $Fe^{+3} > Al^{+3} > Cu^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Pb^{+2} > Ca^{+2} > Zn^{+2} > Mn^{+2} > Mg^{+2}$. Os autores reportam ainda que os valores das constantes a pH 5,0 foram superiores àqueles encontrados a pH 3,5; o que foi atribuído à maior dissociação de grupos funcionais, particularmente grupos carboxílicos, com o aumento do pH.

Tabela 5. Constantes de estabilidade ou de formação (K) para complexos de alguns metais e o ácido etileno diamino tetra-acético (EDTA).

Espécie	K	Espécie	K
Ag ⁺	2,0 x 10 ⁷	Cu ⁺²	6,3 x 10 ¹⁸
Mg ⁺²	4,9 x 10 ⁸	Zn ⁺²	3,2 x 10 ¹⁶
Ca ⁺²	5,0 x 10 ¹⁰	Cd ⁺²	2,9 x 10 ¹⁶
Sr ⁺²	4,3 x 10 ⁸	Hg ⁺²	6,3 x 10 ²¹
Ba ⁺²	5,8 x 10 ⁷	Pb ⁺²	1,1 x 10 ¹⁸
Mn ⁺²	6,2 x 10 ¹³	Al ⁺³	1,3 x 10 ¹⁶
Fe ⁺²	2,1 x 10 ¹⁴	Fe ⁺³	1,0 x 10 ²⁵
Co ⁺²	2,0 x 10 ¹⁶	V ⁺³	8,0 x 10 ²⁵
Ni ⁺²	4,2 x 10 ¹⁸	Th ⁺³	2,0 x 10 ²³

Fonte: Adaptado de Schwarzenback (1957).

É oportuno lembrar que a dinâmica das reações no ambiente é muito grande, de maneira que poderá ocorrer no sistema uma coexistência entre as formas de metais pesados, bem como alterações constantes nestas, por diferentes vias e em diversos níveis de energia.

Fitodisponibilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto

Teor fitodisponível pode ser definido como a quantidade de metal pesado que pode ser absorvida pela planta, criando, assim, um potencial de toxicidade ou fornecendo a quantidade necessária para sua sobrevivência (Adaptado de Parametrix, 1995). É importante diferenciar fitodisponibilidade de biodisponibilidade. No primeiro caso o termo se refere exclusivamente às plantas, e no segundo a qualquer organismo vivo. Portanto, os teores fitodisponíveis podem ser considerados biodisponíveis, mas nem sempre os teores biodisponíveis são fitodisponíveis.

O fator chave que controla a fitodisponibilidade é o equilíbrio entre os metais na fase sólida e os metais na fase solúvel do solo. Quanto maior for a porcentagem de metais pesados presentes na fase sólida do solo (em relação ao teor total), menor será a disponibilidade desses para serem absorvidos pelas plantas. A capacidade do solo em manter os metais pesados na fase sólida varia entre os diferentes tipos de solos, como consequência das diferentes propriedades que esses podem apresentar, destacando-se: pH da solução do solo, matéria orgânica e cálcio dissolvidos e, na fase sólida, teor de óxidos e de matéria orgânica. A forma em que o metal se encontra no solo pode, ainda, ser alterada devido a processos que ocorrem na rizosfera e/ou processos antropogênicos (alcalinização, salinização ou adição de matéria orgânica ao solo).

Absorção de metais pesados pelas plantas

A absorção dos metais pesados pelas plantas ocorre a partir do contato do metal com as raízes, que se dá pela interceptação, fluxo de massa ou difusão. A interceptação apresenta pouca importância quando comparada aos outros dois processos, podendo-se, de forma geral, dizer que o movimento dos metais para a raiz é decorrente de fluxo de massa e difusão. Quando a quantidade de metais pesados fornecida por fluxo de massa é inferior à absorvida pelas plantas, a concentração em solução próxima das raízes diminui. Com isso, ocorre o processo de difusão em direção às raízes em função do gradiente de concentração gerado (BARBER, 1995).

É interessante determinar qual o papel de cada um dos dois processos na absorção. Se o movimento por difusão for mais efetivo, fatores que reduzam a mobilidade difusiva do contaminante, como a complexação, devem reduzir também a absorção pelas plantas (McLAUGHLIN, 1998). Se o fluxo de massa é predominante, o aumento da taxa de transpiração da planta pode resultar em maior absorção do

contaminante, como a encontrada para Pb por Blaylock *et al.* (1997). As vias de movimentação na planta são apoplásticas ou simplásticas (TAIZ; ZEIGER, 1998). No caso do apoplasto, muitas vezes o metal fica retido nas cargas negativas superficiais presentes nas paredes dos poros, não sendo realmente absorvido (REID *et al.*, 1996). Com isso, a quantidade total de metais pesados absorvida pelas plantas e/ou acumulada nas raízes pode ser superestimada.

Ainda existe controvérsia a respeito dos mecanismos de absorção dos metais pesados e vários modelos já foram desenvolvidos no sentido de explicá-los (BARBER, 1995). Welch e Norvell (1999) especulam que a entrada de metais divalentes ocorra através de um canal de Ca^{2+} ou Mg^{2+} localizado em proteínas intrínsecas da membrana. Kochian (1994) sugere que, em dicotiledôneas, a redutase férrica estaria presente na membrana plasmática e seria a responsável pela abertura do canal de Ca^{2+} , permitindo a absorção do próprio ferro e de outros íons divalentes. Existe, ainda, a possibilidade de competição iônica em termos de absorção radicular, o que evidenciaria a pouca especificidade dos transportadores (REID *et al.*, 1996; CATALDO *et al.*, 1983). Nesse caso, sugere-se que o raio iônico efetivo do metal pesado seria um parâmetro fundamental na competição, conforme o verificado para Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Existem evidências de que complexos metálicos podem ser transportados através da membrana celular. Agentes complexantes liberados por raízes tiveram o carbono marcado (^{14}C) e, na presença de Zn, foi constatado que ocorreu transporte do complexo (fitometalóforo) para dentro de raízes de milho (von WIREN *et al.*, 1996). A carga do complexo metálico parece estar diretamente relacionada com sua maior ou menor absorção.

A complexação dos metais pesados aumenta a absorção destes pelas plantas (VASSIL *et al.*, 1998; BLAYLOCK *et al.*, 1997). O aumento pode estar relacionado com a manutenção dos metais em solução ou

com maiores limitações na difusão do metal livre, em comparação aos complexos, para atingir os sítios de absorção, tendo em vista a forte ligação entre os metais e superfícies sólidas aliada ao alto grau de tortuosidade dos poros do solo (HUANG *et al.*, 1997; BARBER, 1995).

Métodos de avaliação da fitodisponibilidade de metais pesados

Geralmente se sugere que a estimativa do teor fitodisponível seja feita se utilizando a concentração de metal presente na solução do solo. Esta concentração é um parâmetro de difícil determinação, principalmente em função de as condições originais se alterarem no processo de coleta da solução. Além disso, a concentração do metal pesado em solução geralmente é baixa, exigindo o uso de instrumentos analíticos com maior precisão e menores limites de detecção.

A especiação das formas químicas em que os metais pesados se encontram na solução também pode ser utilizada na avaliação da fitodisponibilidade. Entretanto, a determinação de cada espécie química solúvel do metal é analiticamente muito difícil, em função das concentrações muito baixas. Atualmente modelos de especiação iônica, como Geochem e Minteq, têm sido utilizados para estimar essas concentrações. Outra dificuldade no estudo da composição real da solução consiste na dinâmica dos processos que ocorrem no solo, particularmente na rizosfera. Microorganismos e raízes estão constantemente alterando o equilíbrio estabelecido entre as diferentes formas de metal presentes na fase sólida e na solução do solo.

Lindsay (1974) citou a necessidade de que procedimentos de extração adotados empiricamente fossem substituídos por métodos fundamentados na idéia de que a absorção de íons da solução do solo deve ser controlada, ou pelo menos mediada, pelo próprio sistema radicular, ao liberar componentes específicos que se ligam a

estes íons por reações de complexação.

Atualmente, a fitodisponibilidade de metais pesados originários de lodo de esgoto ainda é avaliada diretamente pelas concentrações do metal absorvido pela planta. Existem muitos métodos sendo estudados, como DTPA, Mehlich 3, entre outros, mas ainda não existe um consenso sobre qual deve ser utilizado. As principais dificuldades remetem à variação da eficiência dos extratores testados em função da concentração do metal no lodo de esgoto, do processo de obtenção do resíduo, 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.

Vários métodos de extração têm sido testados, envolvendo diferentes tipos de soluções. Uma das opções estudadas é o uso de soluções salinas, como nitrato de amônio, cloreto de cálcio, cloreto de potássio, acetato de amônio, entre outros. O fundamento empregado ao se utilizarem essas soluções é o de simular a força iônica do solo; no entanto, essa é bastante variável, o que dificulta a padronização da solução extratora. Outra opção é o uso de soluções de ácidos fortes, como Mehlich-1 ou solução 0,1 mol/L de HCl. Essas soluções podem extrair metais em formas pouco ou não disponíveis, mas mesmo assim, em algumas situações, podem ser obtidas boas correlações com a quantidade absorvida pelas plantas (Barretto, 1995). Avaliando métodos de extração para teores disponíveis de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn para cana-de-açúcar cultivada em três diferentes solos tratados com lodo de esgoto, Bertoncini (1997) concluiu que o extrator HCl 0,1 mol/L foi mais eficiente que o DTPA (pH 7,3) e o Mehlich-3 para todos os metais, com exceção do Cu.

Soluções extratoras contendo agentes quelantes, como DTPA e EDTA, também são usadas para avaliar a fitodisponibilidade de metais pesados. Em alguns casos, como o do Mehlich-3, a solução combina ácidos e quelantes. Seu uso se justifica pelo fato de esses agentes extraírem parte dos metais ligados à matéria orgânica e a ligantes orgânicos livres. O DTPA (pH 7,3), desenvolvido por Lindsay e Norvell (1978), pode ser considerado como o mais utilizado em estudos de fitodisponibilidade de metais pesados. Mesmo tendo sido desenvolvido para estimar teores fitodisponíveis de micronutrientes em solos alcalinos, ou com pH próximo à neutralidade, o DTPA mostrou-se eficiente também para solos ácidos. Entretanto, a eficiência é baixa quando são considerados metais com maior potencial de fitotoxicidade, como Cd, Cr, Ni e Pb (ABREU *et al.*, 1995). Resultado semelhante foi encontrado por Berton *et al.* (1997), que avaliaram a eficiência do DTPA em prever a disponibilidade de Cu, Ni e Zn para plantas de milho em latossolos tratados com lodo de esgoto. O extrator foi eficiente apenas para estimar a fitodisponibilidade de Cu e Zn.

Para solos alcalinos, altas correlações têm sido encontradas para diferentes extratores. Em solos tratados por 5 anos consecutivos com lodo de esgoto, Xiu *et al.* (1991) observaram alta correlação entre os teores de Cd, Cu, Ni e Zn extraídos por DTPA, HCl e Mehlich-3 e os absorvidos por plantas de milho e sorgo.

Para as condições de acidez da maioria dos solos brasileiros, os resultados encontrados geralmente são pouco conclusivos na previsão da fitodisponibilidade (ANJOS; MATTIAZZO, 2001; OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001; ANDRADE; MATTIAZZO, 2000). Presume-se que essas baixas correlações se devam ao fato de que os extratores não simulam as reações que ocorrem próximas às raízes (BERTON, 2000).

Fitodisponibilidade em solos tratados com lodo de esgoto

Como já discutido, as plantas absorvem os metais pesados na forma solúvel e essa é a principal via de entrada desses na cadeia alimentar. Portanto, os processos de solubilização são os mais importantes ao se avaliar a fitodisponibilidade dos metais pesados, e, conseqüentemente, o risco ambiental de adicioná-los aos solos agrícolas.

A troca iônica é um processo regulador da concentração de metais pesados trocáveis. Entretanto, a influência desse processo na solubilização dos metais é limitada, uma vez que a troca iônica apresenta caráter não seletivo, ocorrendo competição entre os metais traço e elementos presentes em maiores concentrações na solução do solo, como Ca (LATERREL *et al.*, 1978). No caso de solos tratados com lodo de esgoto, é interessante considerar que esse resíduo apresenta em sua composição outros íons, além dos metais pesados, destacando-se o cálcio. É comum a adição de cal virgem em alguns sistemas de tratamento de esgotos para melhorar a eficiência da prensagem (junto com cloreto férrico) e para auxiliar na estabilização do material (estabilização alcalina).

A adição de cal também é importante em relação à precipitação de metais pesados na forma de hidróxidos. Além disso, é importante lembrar que, para a maioria das culturas, o pH ideal para cultivo encontra-se entre 5,5 e 6,0; quanto maior o pH, menores são a solubilidade e a concentração do metal necessárias para que ocorra a precipitação.

É difícil se estabelecer a real contribuição da matéria orgânica na solubilização dos metais pesados. Muitos pontos envolvendo os processos que ocorrem no solo entre a matéria orgânica e estes metais ainda não foram esclarecidos. Por exemplo, existe controvérsia em relação à ligação que ocorre entre metais pesados e ácidos húmicos, sendo considerada de caráter trocável por alguns e específico por outros. Além disso, materiais

orgânicos podem formar complexos solúveis ou insolúveis com os metais, influenciando diretamente na sua disponibilidade (STEVENSON, 1982). Outro ponto interessante é de que a capacidade da matéria orgânica em reter os metais pesados é variável em função de sua composição (BERTONCINI, 2002), ou seja, essa capacidade pode variar de um lodo de esgoto para outro.

A adsorção específica é considerada um dos principais processos reguladores da atividade e concentração dos metais pesados em solução e está ligada aos atributos do solo e do resíduo, como presença de óxidos de Fe e de Al (ALLOWAY, 1995; BECKETT, 1989).

Portanto, a quantidade de metal fitodisponível está ligada a atributos do solo, da planta e do lodo de esgoto. No caso do resíduo pode-se destacar o teor de óxidos de Fe e de Al, silicatos, fosfatos, carbonatos, cálcio, composição da matéria orgânica, entre outros. Esses atributos são variáveis em função da origem dos esgotos, do tipo de tratamento adotado e da época de geração dos esgotos.

Alguns autores acreditam que a fitodisponibilidade diminuirá com o tempo, à medida que ocorre o processo de oclusão nas superfícies dos precipitados (BROWN *et al.*, 1998). Corey *et al.* (1987) citam que a concentração de Cd no tecido vegetal de plantas cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto aumentou até atingir um patamar e manteve-se próxima a esse patamar, mesmo com a continuidade da aplicação de lodo ao solo. Os autores consideram que a adsorção específica do Cd em óxidos de Fe, de Al e de Mn e a formação de complexos com substâncias húmicas presentes no resíduo foram os processos responsáveis por esse comportamento.

Dessa maneira, considera-se que grande parte dos elementos-traço presentes em lodos de esgoto se encontra adsorvida especificamente em partículas minerais e matéria orgânica originários do próprio resíduo, e tende a permanecer em forma não fitodisponível após sua adição ao

solo (BERTONCINI, 2002; CANDELARIA, 1995). Por outro lado, outros autores acreditam que a fitodisponibilidade pode aumentar em função do tempo. Nesse caso, considera-se que a matéria orgânica é a responsável por manter os metais pesados em formas não disponíveis, e, com a sua decomposição, esses metais serão liberados (McBRIDE, 1995). Os estudos ainda não comprovam qual teoria está correta a longo prazo; entretanto, a maioria dos resultados já obtidos permite estimar que, de maneira geral, menos de 1% do total de elementos-traço originários de lodo de esgoto é absorvido pelas plantas (PETRUZZELLI *et al.*, 1989; CHANG *et al.*, 1997).

Referências

ABREU, C.A. de; ABREU, M.F. de; RAIJ, B. van; SANTOS, W.R. *Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.19, p.463-468, 1995.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2ed. Glasgow: Blackie A&P, 1995. 368p.

ANDRADE, C.A.; MATTIAZZO, M.E. *Nitratos e metais pesados no solo e nas árvores após a aplicação de biossólido (lodo de esgoto) em plantações florestais de Eucalyptus grandis. Scientia Forestalis*, 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 biossólidos e cultivados com milho. Scientia Agricola*, v.58, p.337-344, 2001.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Control. *Toxicological Profile Information Sheet*. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>>. Acesso em: 05 jul. 2005.

BARBER, S.A. **Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach**. New York: John Wiley, 1995. 414p.

BARRETO, M.C. de. **Degradação da carga orgânica de diferentes resíduos e seus efeitos em alguns atributos químicos e físicos do solo**. Piracicaba, 1995. 106p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, USP, Piracicaba.

BECKETT, P.H.T. *The use of extractants in studies on trace metals in soils*,

sewage sludges and sludge-treated soils. **Advances in Agronomy**, v.9, p.143-176, 1989.

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. cap. 16, p.259-268.

BERTON, R.S.; VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A.; BATAGLIA, O.C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO_3 na produção de matéria seca e absorção Zn, Cu e Ni pelo milho em três latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.685-691, 1997.

BERTONCINI, E.I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com bioossólido: extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas**. 2002. 195p. Tese (Dotorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP, Piracicaba.

BERTONCINI, E.I. **Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**. 1997. 102 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP, Piracicaba.

BLAYLOCK, M.J.; SALT, D.E.; DUSHENKOV, S.; ZAKHAROVA, O.; GUSSMAN, C.; KAPULNIK, Y.; ENSLEY, B.D.; RASKIN, I. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. **Environmental Science and Technology**, v.31, p.860-865, 1997.

BROWN, S. L.; CHANEY, R. L.; ANGLE, J. S.; RYAN, J. A. The phytoavailability of cadmium to lettuce in long-term biosolids-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, p.1071-1078, 1998.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPQ; FAPESP; POTAFOS, 2001. 599p.

CANDELARIA, L.M. **Interactions of citric acid and synthetic hydroxy-aluminum montmorillonite**. 1995. 123p. Thesis (Ph. D.) - University of California, Riverside.

CATALDO, D.A.; GARLAND, T.R.; WILDUNG, R.E. Cadmium uptake kinetics in intact soybean plants. **Plant Physiology**, v.73, p.844-848, 1983.

CETESB. **Aplicação de bioossólido em áreas agrícolas – critérios para projeto e operação**. São Paulo: CETESB, 1999. 35p. (Manual Técnico P4.230).

CHANG, A.C.; HYUN, H.; PAGE, A.L. Cadmium uptake for swiss chard grown on composted sludge treated field plots: Plateau or time bomb? **Journal of Environmental Quality**, v.26, p.11-19, 1997.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (Conama).

CT Saúde, Saneamento Ambiental e Gestão de Resíduos. GT regulamentação do uso agrícola do lodo de esgoto. Disponível em: <<http://www.mma.gov.Br/port/conamal>>. Acesso em: 07 jul. 2005.

COREY, R. B.; KING, L. D.; LUE-HING, C.; FANNING, D. S.; STREET, J. J.; WALKER, J. M. *Effects of sludge properties on accumulation of trace elements by crops*. In: PAGE, A. L. (Ed.). **Land application of sludge**. Ann Arbor: Lewis Publ., 1987. p.25-51.

DAVIES, B.E. **Applied soil trace elements**. New York: John Wiley & Sons, 1980. 482p.

EUROPEAN COMMISSION. DG ENV. E3. Project ENV.E3/ETU/2000/0058. **Heavy metals in waste: Final report**. Geneva, 2002.

HETTIARACHCHI, G.M.; PIERZYNSKI, G.M.; RANSOM, M.D. *In situ stabilization of soil lead using phosphorus*. **Journal of Environmental Quality**, v.30, p.1214-1221, 2001.

HETTIARACHCHI, G.M.; PIERZYNSKI, G.M. *In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth*. **Journal of Environmental Quality**, v.31, p.564-572, 2002.

HUANG, J.W.; CHEN, J.; BERTI, W.R.; CUNNINGHAM, S.D. *Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction*. **Environmental Science and Technology**, v.31, p.800-805, 1997.

HUE, N.V.; RANDIJTH, S.A. *Sewage sludges in Hawaii: chemical composition and reactions with soils and plants*. **Water, air and soil pollution**, v.72, p. 265-283, 1994.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1985. 315p.

KÁRVELAS, M.; KATSOYIANNIS, A.; SAMARA, C. *Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process*. **Chemosphere**, v.53, p.1201-12110, 2003.

KOCHIAN, L.V. *Zinc Absorption from hydroponic solutions by plant roots*. In: ROBSON, A.D. (Ed.). **Zinc in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer, 1994. 224p.

KORGMANN, U.; CHIANG, H.N.C. *Selected nutrients and heavy metals in sewage sludge from New Jersey POTWs*. **Journal of the American Water Resources Association**, v.38, n.3, p.681-691, 2002.

LATERREL, J.J.; DOWDY, R.H.; LARSON, W.E. *Correlations of extractable metals and metal uptake of snap beans grown on soil amended with sewage sludge*. **Journal of Environmental Quality**, v.7, p. 435-440, 1978.

LINDSAY, W.L. *The role of chelation in micronutrient availability*. In: CARSON, E.W. (Ed.). **The plant root and its environment**. Virginia: University Press of Virginia, 1974.

LINDSAY, W. L.; NORWELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, v.42, p.421-428, 1978.

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.

MATTIGOD, S.V.; SPOSITO, G.; PAGE, A.L. Factors affecting the solubility of trace metals in soils. In: DOWDY, R.H.; RYAN, I.A.; VOLT, V.V.; BAKER, D.E. **Chemistry in the soil environment**. Madison: ASA, 1981. p.203-221. (ASA, Special Publications 40).

McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, v.24, p.5-18, 1995.

McLAUGHLIN, M.J.; SMOLDERS, E.; MERCKX, R. Soil-root interface: Physicochemical processes. In: HUANG, P.M. (Ed.). **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science Society of America, 1998.

NRIAGU, J.O. Lead orthophosphates – VI Formation and stability in the environment. *Geochim. Cosmochimica Acta*, v.38, p.887-898, 1974.

OLIVEIRA, F. C. Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num latossolo vermelho-amarelo cultivado com cana de açúcar. 2000. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP, Piracicaba.

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.

PARAMETRIX. Persistence, bioaccumulation and toxicity of metals and metal compounds. Ottawa: Canada International Council of Metals in the Environment, 1995. 93p.

PETRUZZELLI, G.; LUBRANO, L.; GUIDI, G. Uptake by corn and chemical extractability of heavy metals from a four-year compost treated soil. **Plant and Soil**, v.116, p.23-27, 1989.

REID, R.; BROOKES, J.D.; TESTER, M.A.; SMITH, FA. The mechanism of zinc uptake in plants. **Planta**. v.198, p.39-45, 1996.

RICHARDS, B.K.; PEVERLY, J.H.; STEENHUIS, T.S.; LIEBOWITZ, B.N. Effects of processing mode on trace elements in dewatered sludge products. **Journal of Environmental Quality**. v.26, p.782-788, 1997.

SCHNITZER, M.; HANSEN, E.H. Organo-metallic interactions in soils: 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. **Soil Science**. v.109, p.333-340, 1970.

SCHWARZENBACK, G. **Complexometric titrations**. New York: Interscience Publishers, 1957. p.8.

SOMMERS, L.E.; NELSON, D.W.; YOST, K.J. Variable nature of chemical composition of sewage sludges. **Journal of Environmental Quality**. v.5, n.3, p.303-306, 1976.

SOMMERS, L.E. Chemical composition of sewage sludges and analysis of their potential as fertilizers. **Journal of Environmental Quality**. v.6, n.2, p.225-232, 1977.

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

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reaction**. New York: John Wiley, 1982. 496p.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant physiology**. Massachusetts: Sinauer Associates, 1998. 690p.

USEPA. **Report to Congress on the discharge of hazardous wastes to publicly owned treatment works (The Domestic Sewage Survey)**. Washington, DC: Office of Water Regulation and Standards, 1986. (EPA-530, SW 86 004).

VASSEUR, P.; MOREL, J.L. **Environmental contamination by trace elements**. Consequences for plants and ecosystems. *Comptes Rendus de l'Academie d'Agriculture de France*, V.86, P.39-48, 2000.

VASSIL, A.D.; KAPULNIK, Y.; RASKIN, I.; SALT, D.E. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard. **Plant Physiology**. v.117, p. 447-453, 1998.

WELCH, R.M.; NORVELL, W.A. Mechanisms of cadmium uptake, translocation and deposition in plants. In: McLAUGHLIN, M.J.; SINGH, B.R. (Ed.). **Cadmium in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer, 1999. p.221-253.

WIREN, N. von; MARSCHNER, H.; ROMHELD, V. Roots of iron-efficient maize also absorb phyto siderophore-chelated zinc. **Plant Physiology**. v.111, p.1119-1125, 1996.

XIU, H.; TAYLOR, R.W.; SHUFORD, J.W.; TADESSE, W.; ADRIANO, D.C. Comparison of extractants for available sludge-borne metals: a residual study. **Water, Air and Soil Pollution**. v.57/58, p.913-922, 1991.