

THIAGO TELES ALVARO

Avaliação da toxicidade de Lodo de Esgoto quando acrescido em Latossolo e Chernossolo através de ensaio geoquímico e ecotoxicológicos.

Monografia de final de curso (Geologia)

UFRJ
Rio de Janeiro
2011



UFRJ

Thiago Teles Alvaro

Avaliação da toxicidade de Lodo de Esgoto quando acrescido em Latossolo e Chernossolo através de ensaio geoquímico e ecotoxicológicos.

V. 1

Monografia de graduação submetida ao Programa de graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de bacharel em Geologia.

Área de concentração:

Geologia de Engenharia e Ambiental

Orientadores:

Helena Polivanov

Ricardo Gonçalves César

Rio de Janeiro

2011

ALVARO, Thiago Teles

Avaliação da toxicidade de Lodo de Esgoto quando acrescido em Latossolo e Chernossolo através de ensaio geoquímico e ecotoxicológicos. - Rio de Janeiro: UFRJ / IGeo, 2011.

44f.: il., anexos, 30cm

Monografia (Bacharel em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Geologia, 2011.

Orientadores: Helena Polivanov, Ricardo Gonçalves César

1. Geologia. 2. Setor de Geologia de Engenharia e Ambiental – Monografia de graduação. I. Helena Polivanov. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Geologia. III.

Thiago Teles Alvaro

Avaliação da toxicidade de Lodo de Esgoto quando acrescido em Latossolo e Chernossolo através de ensaio geoquímico e ecotoxicológicos.

Monografia de graduação submetida ao Programa de graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de bacharel em Geologia.

Área de concentração:

Geologia de Engenharia e Ambiental

Orientadores:

Helena Polivanov

Ricardo Gonçalves César

Aprovado em:

Por:

Presidente: Nome, Instituição

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Ivo (*in memoriam*) e Niceia, por possibilitarem minha caminhada até aqui, com todo o apoio e carinho.

Aos professores D.Sc. Emílio V. Barroso e D.Sc. Andrea F. Borges pela paciência e disponibilidade para sanar dúvidas persistentes.

Às pesquisadoras do CETEM/RJ D.Sc. Zuleica C. Castilhos e M.Sc. Sílvia Gonçalves Egler por disponibilizarem meios para a realização dos ensaios ecotoxicológicos.

À mestranda Cristiane Moreira a quem devo infinitos agradecimentos pela ajuda crucial nos ensaios ecotoxicológicos.

Aos amigos Thais Brêda, Raquel Gelli, Helena Polivanov e Ricardo César pelo apoio, estímulo e conselhos (técnicos, científicos e de vida) os quais carrego com muito carinho e respeito.

À CNPq pela bolsa de iniciação científica oferecida durante o desenvolvimento deste projeto.

A todos que diretamente, ou indiretamente, contribuíram para a realização desta monografia.

E à orientação de D.Sc. Helena Polivanov e M.Sc. Ricardo Cesar, evidentemente sem a qual eu não seria capaz de desenvolver este trabalho, por todo a ética, atenção e tempo despendido para me ajudar.

RESUMO

O uso do rejeito sólido obtido do lodo de esgoto a partir do tratamento de esgoto sanitário vem sendo aplicado como uma técnica de regeneração e fertilização de áreas degradadas, sendo atualmente vista como uma alternativa para a disposição final desses resíduos. No entanto, os metais pesados presentes em proporções diferentes nos diversos lodos de esgoto, podem se acumular no ambiente e persistir por longo período, podendo ser prejudicial ao ecossistema. O presente trabalho visa à avaliação da toxicidade de solos tratados com LE através de ensaios geoquímicos e bioensaios agudos com micro-crustáceos e crônicos com algas clorofíceas. As doses de LE utilizadas para os solos foram estipuladas com base na recomendação para utilização em áreas de regeneração (6,66% para Latossolo; e 6,58% para Chernossolo) e uma progressão aritmética desses valores, totalizando cinco doses lodo para cada solo. Na avaliação geoquímica foram testadas apenas a dose recomendada e o dobro da mesma, já para os ensaios ecotoxicológicos foram cinco doses (dose ideal até a quintuplicada) para o ensaio agudo e três doses para crônico (dose ideal, dobrada e triplicada), estas doses não surtiram efeito com os micro-crustáceos do ensaio agudo. Foi observada maior toxicidade no Latossolo em relação ao Chernossolo, sendo estimada como dose de LE causadora de toxicidade, em 26,21% para LT e 31,11% no CH, nos ensaios agudos. Como resultado da avaliação geoquímica observou-se uma baixa toxicidade não representativa de risco nas doses mais baixas de lodo aplicadas em Latossolo e Chernossolo. Já em um ambiente de exposição contínua ou sucessiva, representados através dos ensaios crônicos, no LT a dose ideal se mostra altamente tóxica, no CH a dose considerada tóxica foi a partir de 19,74% de LE. De posse desses dados, pode-se concluir que a aplicação de LE como técnica regenerativa de solos, somente pode causar contaminações oferecendo efeitos a longo prazo, podendo ser incorporados pela biota e provocando danos à cadeia trófica.

Palavras-chave: Lodo de esgoto; Latossolo; Chernossolo; Bioensaios; Extração Sequencial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas do processamento e coleta do lodo na ETIG: (a) decantadores; (b) digestores; (c) centrífuga de desaguamento e (d) coleta no caminhão caçamba. Fonte: Alamino (2010).....	15
Figura 2 – Ponto de coleta do Latossolo em Duque de Caxias, Rodovia Washington Luis, (23K long.: 676018m e lat.: 676018m E). Imagem de 2/10/2010. Fonte: Google Earth©.....	16
Figura 3 – Detalhe do horizonte Bw do Latossolo retirado em Duque de Caxias, RJ. Alamino (2010).....	17
Figura 4 – Afloramento do ponto de coleta do horizonte B de Chernossolo, Vila Kennedy, RJ.....	17
Figura 5 – Carta de plasticidade para classificação dos solos finos, SUCS.....	18
Figura 6 – Método de fracionamento e extração seqüencial descrita por Mann & Ritchie (1993) com algumas adaptações de Gomes <i>et. al.</i> (1997; 2001).....	23
Figura 7 – Amostras utilizadas no ensaio de extração fracionada seqüencial.....	24
Figura 8 – Esquema do bioensaio agudo com <i>Daphnia similis</i>	27
Figura 9 – Esquema do bioensaio crônico com <i>Pseudokirchneriella subcaptata</i>	28
Figura 10 – Quantidade relativa dos íons adsorvidos pela estruturas cristalina dos minerais.....	30
Figura 11 – Valores relativos e absolutos de retenção dos metais por fração nas amostras de Latossolo acrescidos da dose ideal de lodo de esgoto proposta por Tsutyia (2000).....	31
Figura 12 – Valores relativos e absolutos de retenção dos metais por fração nas amostras de Latossolo acrescidos com o dobro da dose ideal de lodo de esgoto proposta por Tsutyia (2000).....	32
Figura 13 – Valores relativos e absolutos de retenção dos metais por fração nas amostras de Latossolo acrescidos com o dobro da dose ideal de lodo de esgoto proposta por Tsutyia (2000).....	33
Figura 14 – Valores relativos e absolutos de retenção dos metais por fração nas amostras de Latossolo acrescidos com o dobro da dose ideal de lodo de esgoto proposta por Tsutyia (2000).....	34
Figura 15 – Imobilidade relativa observada em Chernossolo e Latossolo tratados com LE.....	37
Figura 16 – Inibição relativa da reprodução celular observada nos solos tratados com LE.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físicas dos materiais de interesse. Fonte: Alamino (2010) e Cruz (2010).....	18
Tabela 2 – Requisitos para classificação da qualidade dos solos puros.....	19
Tabela 3 – Requisitos Mínimos de Qualidade do Lodo de Esgoto ou Produto Derivado Destinado a Agricultura.....	20
Tabela 4 – Classificação do tipo de LE de acordo com os agentes patógenos encontrados.....	20
Tabela 5 – Mineralogia dos solos estudados por DRX e percentual de argilominerais. Alamino (2010).....	21
Tabela 6 – Resultados da extração sequencial obtidos por AAS com os teores individuais de cada metal, em valores absolutos, nas frações estudadas do solo.....	29
Tabela 7 – Seqüência de disponibilidade dos metais de acordo com as frações analisadas.....	35
Tabela 8 – Determinação dos teores totais de metais pesados em latossolos acrescidos de distintas doses de lodo de esgoto, e em amostra de lodo de esgoto (100%) <i>in natura</i>	36

Lista de Siglas

LE: Lodo de Esgoto
LT: Latossolo
CH: Chernossolo
LL: Limite de Liquidez
LP: Limite de Plasticidade
IP: Índice de Plasticidade
LT D1: Latossolo acrescido de 6,66% de Lodo
LT D2: Latossolo acrescido de 13,32% de Lodo
LT D3: Latossolo acrescido de 19,98% de Lodo
LT D4: Latossolo acrescido de 26,64% de Lodo
LT D5: Latossolo acrescido de 33,3% de Lodo
CH D1: Chernossolo acrescido de 6,58% de Lodo
CH D2: Chernossolo acrescido de 13,16% de Lodo
CH D3: Chernossolo acrescido de 19,74% de Lodo
CH D4: Chernossolo acrescido de 26,32% de Lodo
CH D5: Chernossolo acrescido de 32,9% de Lodo
DRX: Difrátômetro de Raio-X
SOL: Fração Solúvel do solo
TRO: Fração Trocável do solo
MO: Fração associada à Matéria Orgânica do solo
OAI: Fração associada aos Óxidos de Alumínio do solo
OFe: Fração associada aos Óxidos de ferro do solo
RES: Fração Residual do solo
CE 50%: Dose capaz de atuar em metade da população

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SIGLAS.....	ix
1. INTRODUÇÃO	11
1.1. IMPACTOS ECOTOXICOLÓGICOS	12
1.2. OBJETIVO DA PESQUISA	12
2. ABORDAGENS PARA AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA.....	13
2.1. GEOQUÍMICA	13
2.2. ECOTOXICOLOGIA.....	13
3. MATERIAIS.....	15
3.1. LODO DE ESGOTO	15
3.2. LATOSSOLO	16
3.3. CHERNOSSOLO.....	17
3.4. CARACTERÍSTICA DOS SOLOS E LODO DE ESGOTO	18
4. METODOLOGIA	22
4.1. FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO	22
4.2. ANÁLISE QUÍMICA DE METAIS PESADOS NOS SOLOS	25
4.3. ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS.....	26
4.3.1. Bioensaio agudo com <i>Daphnia similis</i>	26
4.3.2. Bioensaio crônico com <i>Pseudokirchneriella subcaptata</i>	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE METAIS	29
5.2. ANÁLISE QUÍMICA DE METAIS PESADOS NOS SOLOS	36
5.3. BIOENSAIO AGUDO COM <i>DAPHNIA SIMILIS</i>	36
5.4. BIOENSAIO CRÔNICO COM <i>PSEUDOKIRCHNERIELLA SUBCAPTATA</i>	38
6. CONCLUSÃO	39
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
ANEXO A – Extração Sequencial.....	43
ANEXO B – Bioensaio agudo e crônico.....	44

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional alheio ao desenvolvimento industrial em taxas cada vez maiores gera uma produção de águas residuais domésticas e industriais excessiva, resultando em um grande volume de resíduos, dentre os quais o esgoto doméstico, prejudiciais ao meio ambiente e à sociedade quando não tratados adequadamente. O esgoto produzido, comumente chamado de esgoto sanitário, deve ser levado à Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) para seu tratamento. A disposição (terrestre e aquática) e/ou reaproveitamento desses materiais dependem diretamente dos seus níveis de poluição. Uma das alternativas de reutilização é a sua disposição em áreas receptivas, sendo esse tipo de reaproveitamento alvo de estudos desde a década de 80 com trabalhos de Sposito *et. al* (1982), Logan & Chaney (1983), Coker & Matthews (1983), Thorne *et. al* (1988), Berton *et. al* (1989).

O objetivo do sistema de tratamento de esgoto é remover do efluente as impurezas e o material potencialmente poluidor, devolvendo ao sistema um efluente tratado em conformidade com os padrões ambientais exigidos legalmente. Este produto é alcançado a partir de processos físicos, químicos e biológicos que concentram as impurezas do esgoto sanitário em um subproduto, o lodo de esgoto. Este material é então o concentrador dos nutrientes, da matéria orgânica, dos metais pesados, dos microrganismos e de outros elementos que podem oferecer risco ao meio ambiente, caso não sejam controlados e monitorados adequadamente.

Neste contexto, a disposição final e o tratamento dos resíduos sólidos no Brasil, segundo IBGE (2010) com dados baseados no ano de 2008, são distribuídas da seguinte maneira: 27% dos municípios brasileiros realizam tratamento de esgoto sanitário nas ETEs e apenas 22% (1217) tem disposição conhecida do lodo de esgoto, dentre estes 13,4% o dispõem em rios, 0,1% mar, 8% terreno baldio, 37% aterro sanitário, 1,5% incineração, 14% reaproveitam e 26% dos 1217 municípios dão “outra” finalidade ao resíduo, não especificada pelo documento.

Na busca de alternativas viáveis para seu descarte, Bettiol & Camargo (2000) apontaram como disposições mais usuais a reutilização industrial, i.e., a conversão em óleo combustível, a recuperação de áreas degradadas, o uso agrícola e florestal do LE como alternativa à disposição final em aterros sanitários, bota-fora oceânicos ou a incineração.

Por ser um material rico em matéria orgânica e nutrientes, sua utilização como regenerador de solos ou fertilizante agrícola se torna uma opção extremamente interessante do ponto de vista econômico e ambiental. No entanto, a principal restrição do uso do lodo de esgoto nessas atividades diz respeito à presença de compostos orgânicos, inorgânicos e patógenos,

incluindo metais pesados, capazes de provocar sérios danos à saúde dos ecossistemas, restringindo seu uso na agricultura e demandando uma regulamentação para a sua utilização (Obbard, 2001; Bright & Healey, 2003; Cai *et al.* 2007).

Borges e Coutinho (2004) apontam que, em média, as concentrações de metais pesados no lodo são extremamente mais elevadas que as concentrações observadas na natureza. A disponibilidade e a solubilidade destes metais contidos nos lodos são controladas por fenômenos de adsorção, complexação, oxi-redução, e precipitação, podendo alcançar níveis tóxicos nos solos.

1.1. Impactos ecotoxicológicos

Alguns impactos negativos que podem ser citados devido à utilização não controlada do lodo de esgoto são: o acúmulo de metais pesados no solo, a transferência de agentes tóxicos para a biota do solo, a lixiviação de compostos resultantes da decomposição do lodo no solo, a contaminação de corpos hídricos e áreas adjacentes devido ao escoamento superficial do material e a volatilização de compostos (Cesar *et al.* 2010 e Andreoli *et al.*, 2001).

No que se refere aos metais pesados, a presença de elevadas concentrações no solo não é uma clara indicação de risco ao meio ambiente, visto que somente frações biodisponíveis poderão ser transferidas aos organismos e causar efeitos danosos. A avaliação da disponibilidade é realizada, em geral, através de ensaios químicos (extração sequencial ou especiação geoquímica), e ensaios ecotoxicológicos, com o emprego de bioindicadores de qualidade ambiental, apontando as frações disponíveis e biodisponíveis, respectivamente.

1.2. Objetivo da pesquisa

O presente trabalho visa a avaliação da disponibilidade geoquímica e ecotoxicológica de Latossolos e Chernossolos tratados com diferentes doses de LE, utilizando ensaios de extração sequencial e bioensaios com micro-crustáceos aquáticos e algas clorofíceas, simulando o transporte (lixiviação e/ou erosão) dos contaminantes para ambientes aquáticos.

2. ABORDAGENS PARA AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA

2.1. Geoquímica

Na tentativa de apontar o teor de contaminante disponível ao meio, como citado anteriormente, são utilizados ensaios de extração e especiação, aliados a análises químicas totais. Estes resultados são posteriormente comparados com a legislação vigente com o intuito de classificar o material de acordo com o grau de toxicidade. No Brasil, é recomendada a utilização de valores orientadores estimados por órgãos estaduais, a exemplo de São Paulo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), porém, na ausência de tais parâmetros estaduais utilizam-se como base os valores estipulados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (Resolução 420 do CONAMA, 2009) e até mesmo da Organização Mundial de Saúde (OMS), a exemplo de estudos ambientados no Rio de Janeiro em que não há valores de *background* pedogeoquímico para o estado, sendo então utilizados como parâmetros apenas os valores de intervenção e prevenção para o território nacional (CONAMA 420/2009) sem haver comparação com os valores de referência estaduais.

Cada vez mais esses valores são definidos com base em bioensaios, além de pesquisas em ocorrências prévias para determinado resíduo e o material em que será disposto, indicando teoricamente os teores toleráveis dos íons ali presentes.

2.2. Ecotoxicologia

A análise química do material é considerada como a base para a caracterização de qualquer resíduo. No entanto, a aplicação exclusiva desta caracterização tem sido considerada limitada e, algumas vezes, insuficiente para a avaliação correta de eventuais impactos no ambiente. Para agregar dados à caracterização química, a avaliação da toxicidade de resíduos vem sendo desenvolvida também com ensaios que envolvem o emprego de organismos bioindicadores. Este tipo de abordagem possibilita a obtenção de uma estimativa das frações de fato biodisponíveis, bem como permitem a simulação de cenários hipotéticos de risco ao ecossistema. Os referidos ensaios são comumente efetuados através da exposição do agente tóxico a um organismo-teste, durante um intervalo de tempo (agudo ou crônico) e condições controladas, respeitando as normas existentes para estes bioensaios laboratoriais.

Os testes ecotoxicológicos são amplamente utilizados para avaliação da qualidade dos recursos naturais, relacionando concentrações de xenobiontes¹ no ambiente e seus efeitos adversos à saúde dos ecossistemas. Organismos edáficos², aquáticos e plantas são largamente utilizados como organismos-teste e na estimativa das frações biodisponíveis (Fjällborg *et al.* 2006, Cesar *et. al* 2008, 2010). Micro-crustáceos aquáticos e algas clorofíceas são comumente empregados na avaliação da qualidade de águas fluviais e de sedimentos de fundo (Cesar *et. al*, 2010). Alguns autores também propõem a utilização destes organismos na avaliação do potencial tóxico de solos em situações hipotéticas de risco, onde contaminantes possam ser mobilizados (lixiviados ou erodidos) em direção a sistemas aquáticos vizinhos (Maxam *et al.* 2000, Fjällborg *et al.* 2005).

¹ Composto estranho ao ambiente original.

² Pertencente ao solo.

3. MATERIAIS

Como citado anteriormente o lodo de esgoto foi acrescido a dois solos, sendo estes Latossolo e Chernossolo, essa escolha foi baseada devido à ampla distribuição geográfica no Brasil do Latossolo, sendo largamente utilizado na agricultura do país e elevada fertilidade³ do Chernossolo, mesmo menos abundantes é muito importante para a agricultura, sobretudo na região sul do país. Outro fator para utilização destes solos foi por estes serem pedologicamente distintos, divergindo em inúmeras características.

O horizonte B selecionado para ambos os solos é justificado por este ser o horizonte diagnóstico e, principalmente, pelo fato de que usualmente em áreas degradadas e não-férteis os horizontes superficiais já foram extintos.

3.1. Lodo de Esgoto

Amostras de lodo de esgoto foram coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Ilha do Governador, localizada na Rua Domingos Mondim s/n, bairro Moneró, Rio de Janeiro – Brasil (figura 1).



Figura 1. Etapas do processamento e coleta do lodo na ETIG: (a) decantadores; (b) digestores; (c) centrífuga de desaguamento e (d) coleta no caminhão caçamba. Fonte: Alamino (2010).

³ Oferta de nutrientes.

3.2. Latossolo

Foram coletadas amostras deformadas e indeformadas de Latossolo, no km 111 da Rodovia Washington Luis, sentido Rio-Petrópolis, no município de Duque de Caxias (23K long.: 676018m e lat.: 676018m E), Rio de Janeiro – Brasil (figura 2);



Figura 2. Ponto de coleta do Latossolo em Duque de Caxias, Rodovia Washington Luis, (23K long.: 676018m e lat.: 676018m E). Imagem de 2/10/2010. Fonte: Google Earth©.

O Horizonte B do Latossolo (figura 3) foi coletado a 200 cm do topo, e sua espessura possui cerca de 250⁺ cm, de coloração vermelha (2,5 YR 5/6) apresentando pontos brancos, amarelos e vermelho amarelado. Textura argilosa, microagregado, estrutura granular, porosos, consistência macia quando secos e muito friáveis quando úmido, não pegajosos, consistência quando molhados ligeiramente plásticos.

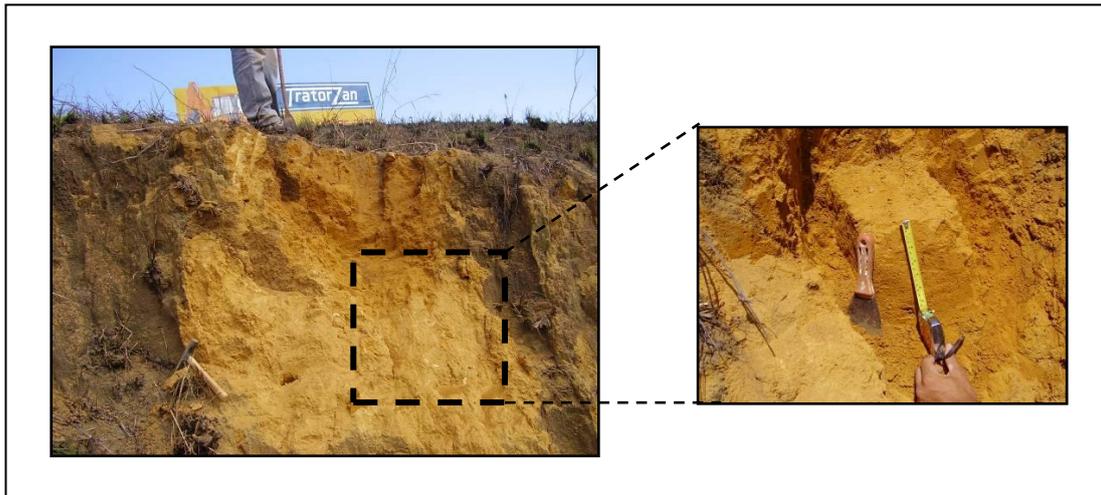


Figura 3. Detalhe do horizonte Bw do Latossolo retirado em Duque de Caxias, RJ. Alamino (2010)

3.3. Chernossolo

Foram retiradas amostras deformadas e indeformadas do Chernossolo situado na Rua Caminho Rodrigues s/n, Vila Kennedy, Rio de Janeiro – Brasil, próxima à Av. Brasil nº 34.926 (figura 4);

O Horizonte B do Chernossolo foi coletado a aproximadamente 40cm do topo e sua camada possui cerca de 80cm de espessura, de coloração bruno-forte (7,5YR 4/6) quando úmido, e bruno-escuro (7,5YR 5/4) depois de seco. Textura argilosa, plástico, pegajoso, ceroso, com blocos sub-angulares, e consistência muito dura (quando seco) e firme (quando úmido).



Figura 4. Afloramento do ponto de coleta do horizonte B de Chernossolo, Vila Kennedy, RJ.

Com relação a atividade da fração argila, a relação entre o IP e o teor de argila dos solos determina o índice de atividade proposto por Skempton (1953). Alamino (2010) e Cruz (2010) apontam a atividade das argilas do Latossolo e do Chernossolo como 0,37 e 1,42, respectivamente, demonstrando que a fração argila do Latossolo é classificada como pouco ativa enquanto a do Chernossolo é muito ativa. Esse resultado mostra que o Chernossolo, mesmo apresentando um teor de argila mais baixo do que o Latossolo, provavelmente possui em sua constituição mineralógica argilominerais 2:1.

A análise química total (AQT) objetivou determinar a composição química do Latossolos e do Chernossolos (tabela 2). A resolução CONAMA 420/09 explicita os valores de referência dos elementos presentes no solo, de tal forma que este material seja aconselhado, ou não, para uso. Alamino (2010) obteve os valores de Pb, Cu, Cr, Ni e Zn nos solos por absorção atômica e Cesar (2010) o teor de Hg em Lumes®, os teores encontrados por Alamino (2010) e Cesar (2010) são comparados com a resolução CONAMA 420 (2009) na tabela 2.

Tabela 2. Requisitos para classificação da qualidade dos solos puros.

Elementos	CONAMA 420/2009 para qualidade dos solos		Teores obtidos em Absorção Atômica e Analisador de Hg para os solos	
	(mg/kg)		(mg/kg)	
	Prevenção	Intervenção	Latossolo	Chernossolo
Chumbo	72	180	13	5,2
Cobre	60	200	6,8	15,8
Cromo	75	150	7,2	3,1
Mercúrio	0,5	12	0,097	0,032
Níquel	30	70	2,9	1,6
Zinco	300	450	48,6	40

Para determinar a concentração dos metais presentes no lodo de esgoto foram utilizadas as referências contidas na norma US-EPA, SW-846, método 3051, com determinação por ICP-AES. A análise foi determinada pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC).

A caracterização química do lodo de esgoto quanto à presença de substâncias inorgânicas foi realizada de acordo com a Resolução CONAMA nº 375 (BRASIL, 2006a). Observa-se, na Tabela 3, que todas as concentrações estão respeitando os limites máximos especificados pela mesma.

Tabela 3. Requisitos Mínimos de Qualidade do Lodo de Esgoto ou Produto Derivado Destinado a Agricultura

Substâncias inorgânicas	CONAMA 375/06 (mg/kg)	LODO (mg/kg)
Arsênio	41	3,7
Bário	1300	138
Cádmio	39	3
Chumbo	300	139
Cobre	1500	384
Cromo	1000	31
Mercúrio	17	<1*
Molibdênio	50	9
Níquel	420	13,8
Selênio	100	<1*
Zinco	2800	392

A amostra de lodo de esgoto foi enviada ao Instituto Agronômico de Campinas (IAC) para a realização dos ensaios microbiológicos no mesmo dia em que foi coletada.

Os resultados referentes à presença de agentes patogênicos e indicadores bacteriológicos estão na Tabela 4. De acordo com a Resolução CONAMA nº375/06 (Brasil, 2006), estes resultados indicam que o lodo de esgoto está qualificado como um lodo classe B, seu uso estaria restrito a cultura de café, silvicultura ou culturas de produção de fibras e óleos com a aplicação mecanizada, em sulcos ou covas, seguidas de incorporação, respeitando as restrições previstas para o material.

Tabela 4. Classificação do tipo de LE de acordo com os agentes patogênicos encontrados.

Tipo de lodo de esgoto	Concentração de patógenos	Medido no lodo
A	Coliformes Termotolerantes <10 ³ NMP/g de ST	5.555 NMP/g de ST
	Ovos viáveis de helmintos < 0,25 ovo/g de ST	8,4 ovos/g de ST
	<i>Salmonella</i> ausência em 10 g de ST	6,44 g de ST
	Vírus < 0,25 UFP ou UFF/g de ST	
B	Coliformes Termotolerantes <10 ⁶ NMP/g de ST	5.555 NMP/g de ST
	Ovos viáveis de helmintos <10 ovos/g de ST	8,4 ovos/g de ST

ST: Sólidos Totais

NMP: Número Mais Provável

UFF: Unidade Formadora de Foco

UFP: Unidade Formadora de Placa

A mineralogia da fração argila dos solos e do lodo foi determinada por Alamino (2010) através do método de difratometria de raios-X. Foram confeccionadas lâminas a partir da fração argila orientadas pelo método do esfregaço (Theisen & Harward, 1962). A distinção entre os argilominerais e as análises semiquantitativas dos mesmos (Tabela 5) foram efetuadas a partir dos difratogramas.

Tabela 5. Mineralogia dos solos estudados por DRX e percentual de argilominerais. Alamino (2010).

Material	Minerais presentes	Percentual mineral em cada material
Lodo de esgoto	Caulinita	91
	Illita	5
	Goethita	3
	Vermiculita	1
Latossolo	Caulinita	79
	Gibbsita	13
	Goethita	8
Chernossolo	Vermiculita	73
	Caulinita	21
	Interestratificado I – S	4
	Illita	2

O percentual de cada argilomineral é importante, principalmente no que diz respeito à capacidade de adsorção de cátions metálicos do solo.

A análise dos resultados da difratometria de raios-X mostra que o lodo de esgoto é predominantemente caulínico, contendo proporções menores de illita, goethita seguida de vermiculita; o Latossolo é representado basicamente por caulinita seguido de gibbsita e goethita; e o Chernossolo é composto predominantemente por vermiculita, seguido de caulinita, interestratificado illita-esmectita e illita.

Nota-se que o Latossolo tem como argilomineral predominante a caulinita e o Chernossolo a vermiculita. A caulinita é o principal argilomineral encontrado nos solos ácidos das regiões tropicais (SANTOS, 1980) enquanto a vermiculita ocorre em solos pouco intemperizados, produto da alteração das micas.

4. METODOLOGIA

4.1. Fracionamento geoquímico

Para avaliar a disponibilidade dos metais de Cd, Cu, Zn e Ni nas amostras de Chernossolo e Latossolo acrescidas de lodo de esgoto, nas diversas frações constituintes do solo, foi utilizado o ensaio de extração seqüencial adaptado de Gomes *et. al* (1997) e os teores de cada elemento determinado por espectrofotometria de absorção atômica (AAS).

Diversos métodos de extração seqüencial são elaborados por diferentes autores, sendo cada um correspondente às frações do solo de interesse para a pesquisa. Gomes *et. al* (1997, 2001) propõe adaptações para a metodologia desenvolvida por Mann & Ritchie (1993), tais adaptações foram apontadas por Alamino (2010):

(a) diluição do extrato da forma solúvel com solução de ácido nítrico 0,05 mol/L, a fim de permitir a leitura de maior número de elementos e aumentar o tempo de conservação dos extratos;

(b) adição de solução de ácido nítrico aos extratos das frações hipoclorito de sódio e oxalato de amônio, deduzido de Shuman (1985), a fim de possibilitar a dosagem dos metais diretamente no extrato, dispensando o uso do béquer de teflon;

(c) inclusão da extração com NaOH, com base no método proposto por Kampf & Schwertmann (1982) *apud* Alamino (2010) para caracterizar as formas ligadas aos óxidos de alumínio.

Seguindo a metodologia proposta por Gomes *et. al* (1997) o ensaio de extração seqüencial se deu com a centrifugação a 9.000 rpm por 15 minutos das amostras de 2g de mistura de solo acrescido de lodo de esgoto e posterior filtragem à vácuo em papel filtro rápido, obtendo assim o material (sobrenadante filtrado) a ser lido na absorção atômica. Após cada etapa da extração o resíduo é lavado com água deionizada, centrifugado e a água de lavagem é descartada. Gomes *et. al* (1997) assinalam a divisão do solo em 5 frações e um extrator específico para cada uma destas:

- i) Solúvel (SOL): extrator cloreto de potássio;
- ii) Trocável (TRO): extrator cloreto de bário;
- iii) Ligada à matéria orgânica (MO): extrator hipoclorito de sódio;
- iv) Ligada a óxido de alumínio (OAl): extrator hidróxido de sódio;
- v) Ligada a óxido de ferro (OFe): extrator mistura de oxalato de amônia, ácido oxálico e ácido ascórbico.

Outras recomendações de Gomes *et. al* (1997) são: (i) o ajuste do pH da solução de NaClO imediatamente antes do uso, por ser instável a pH 8,5 (Shuman, 1985); (ii) a não utilização de ditionito de sódio como redutor na fração ligada aos óxidos de ferro, em razão de problemas de contaminação das amostras com Zn e precipitações dos metais nas formas de sulfetos (Shuman, 1982) e; (iii) acondicionar os extratos sob refrigeração em frascos de plástico, para evitar a adsorção dos metais.

A metodologia utilizada na extração fracionada seqüencial de metais é esquematizada e detalhada na figura 6.

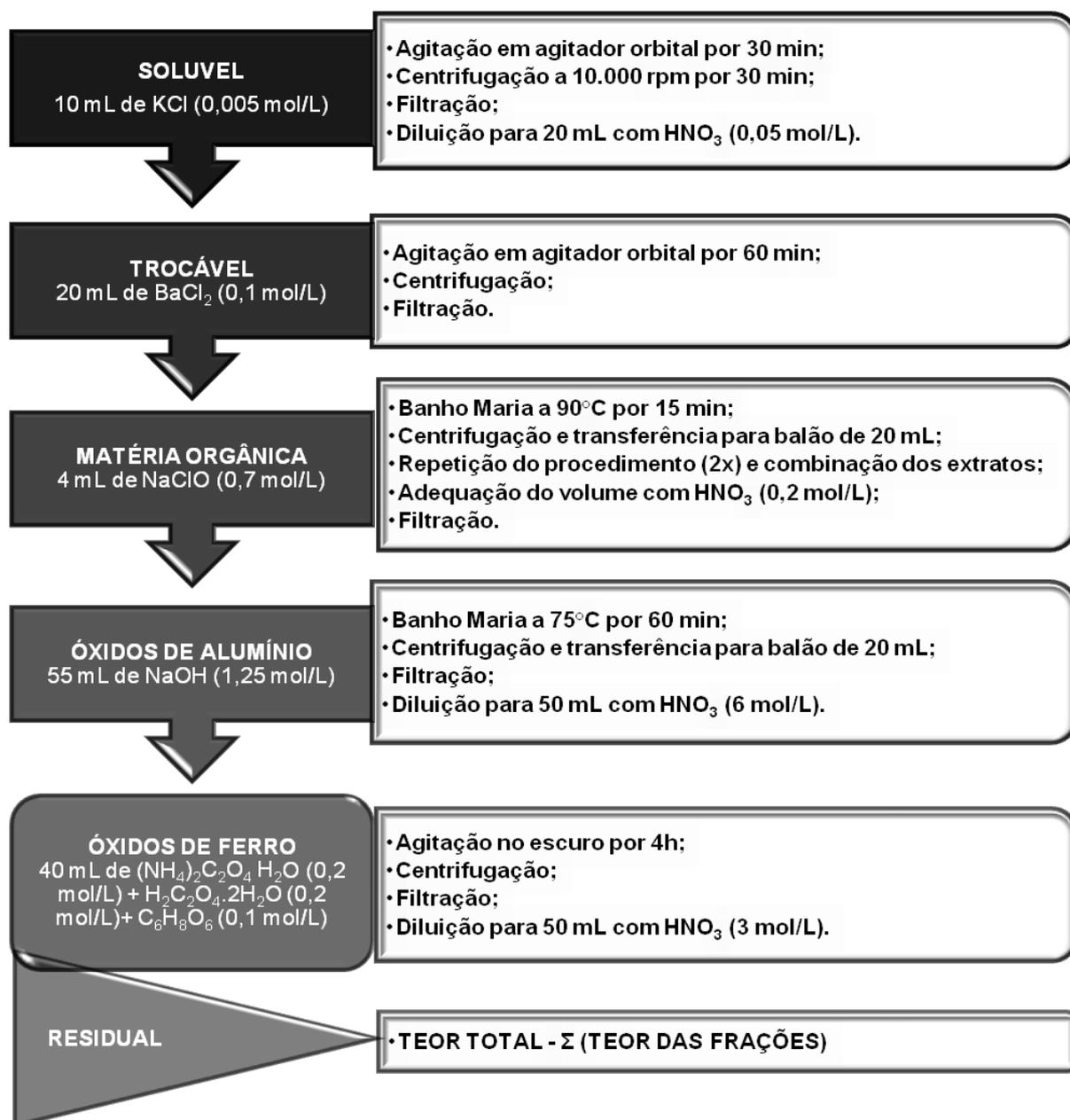


Figura 6. Método de fracionamento e extração seqüencial descrita por Mann & Ritchie (1993) com algumas adaptações de Gomes *et. al.* (1997; 2001).

O lodo de esgoto foi incorporado ao Latossolo e ao Chernossolo com base na razão descrita por Tsutya (2000), utilizando assim a taxa de aplicação considerada típica para a recuperação de áreas degradadas: 112 toneladas secas/hectare, ou 1,12 g/cm².

Para adequar a taxa proposta ao ensaio geoquímico, transformou-se a medida de área proposta por Tsutya (2000) para volume, considerando a profundidade de 1m em Latossolo e em Chernossolo. E a fim de manter a proporcionalidade de aplicação no campo, para a determinação da proporção lodo:solo em laboratório, foram realizados cálculos com base nas massas específicas dos solos e na quantidade de lodo a ser aplicado por área. Chegaram-se então as razões de 1g de lodo para cada 16,7g de Latossolo no campo; e 1g de lodo para cada 17,5g de Chernossolo, Alamino (2010).

Foram utilizadas no ensaio 4 amostras (Figura 7), 2 Latossolo e 2 Chernossolo, sendo 1 na razão ideal lodo:solo proposta por Tsutya (2000) nas áreas de regeneração e outra com o dobro desta razão.

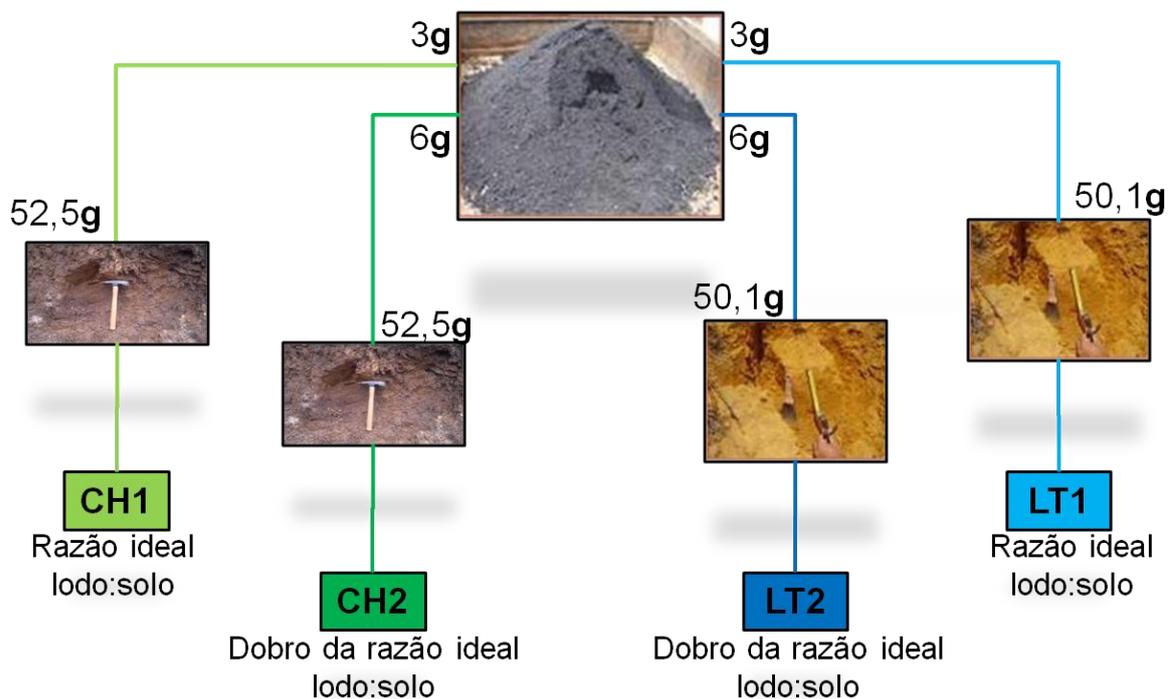


Figura 7. Amostras utilizadas no ensaio de extração fracionada sequencial, de onde foram retirados 2g de cada para realização da extração sequencial.

O resultado obtido em cada fração está relacionado com os diferentes suportes geoquímicos aos quais os metais podem estar associados ao solo:

- (a) Os metais extraídos na Fração 1 (Solúvel - SOL) correspondem àqueles na solução do solo, prontamente disponíveis para serem lixiviados;
- (b) Na Fração 2 (Trocável - TRO) sais neutros são comumente escolhidos para extrair os metais retidos por forças eletrostáticas (adsorção não específica) presentes nas cargas negativas das argilas por meio de reações de troca. O cátion trocador utilizado foi o Ba^{+2} ;
- (c) Os metais presentes na Fração 3 (Ligados a Matéria Orgânica - MO) são aqueles associados à matéria orgânica. Diferentes formas de matéria orgânica, como detritos, organismos vivos e coberturas de partículas, podem conter metais traço através de processos de sorção, complexação ou de bioacumulação;
- (d) Na Fração 4 (Ligados aos Óxidos de Alumínio - OAl) o hidróxido de sódio foi utilizado para retirar os metais ligados aos óxidos de alumínio, muito importantes nos solos tropicais;
- (e) Na Fração 5 (Ligados aos Óxidos de Ferro - OFe) os extratores oxalato de amônio e ácido oxálico foram empregados para a extração dos metais ligados, principalmente, aos óxidos de Fe e Mn amorfos, por meio de reações de complexação; já o ácido ascórbico extrai preferencialmente os adsorvidos aos óxidos de Fe mais cristalinos (Shuman, 1985);
- (f) Por fim, a fração 6 (Residual - RES) contém minerais primários e secundários, os quais podem reter metais traço em sua estrutura cristalina, oriundos do substrato geológico natural. Não se espera que estes sejam liberados em um intervalo razoável de tempo nas condições normais da natureza. Os metais desta fração são quimicamente estáveis e biologicamente inativos.

4.2. Análise química de metais pesados nos solos

A seleção dos metais para esta análise foi baseada nos resultados obtidos por Cesar *et al.* (2010), que indicou a abundância de alguns metais tóxicos para essa mesma amostra de LE. Dessa forma, foram selecionados o Cu, Zn, Pb, Hg, Ni e Cr.

O método adotado para a determinação de Hg total foi baseado na pirólise da amostra, sendo a determinação analítica efetuada por absorção atômica (LUMEX RA 915+). A

quantificação dos teores totais dos demais elementos foi realizada a partir de 1 grama de amostra, solubilizada com 40 mL de uma solução composta de ácido fluorídrico (HF), ácido clorídrico (HCl) e ácido perclórico (HClO₄) (2:1:1), em béquer de vidro. A solução obtida foi então aquecida até secar em chapa a 120 °C, sendo retomada com ácido nítrico 5% (HNO₃) para medição na Absorção Atômica (Varian, modelo Spectra 55b). Antes de serem submetidos a esses procedimentos, os oligoquetas foram previamente congelados e liofilizados. Dessa forma, os resultados foram emitidos em peso seco.

A contaminação dos solos acrescidos de LE foi avaliada por comparação com os valores estipulados CONAMA (2009) relativos à qualidade dos solos.

4.3. Ensaios ecotoxicológicos

Micro-crustáceos da espécie *Daphnia similis* e algas da espécie *Pseudokirchneriella subcaptata* são usualmente empregadas em bioensaios em decorrência da viabilidade de cultivo em laboratório, curto ciclo de vida e sua ampla ocorrência em sistemas fluviais. Outro fator que favorece a escolha destes organismos é sua reprodução por partenogênese⁴, possibilitando a obtenção de populações mais homogêneas (Zagatto & Bertoletti 2006) para utilização em testes ecotoxicológicos.

Os ensaios de ecotoxicologia aquática tem como objetivo simular cenários em que haja lixiviação e/ou erosão do solo contaminado por lodo de esgoto até um corpo de água adjacente à área.

4.3.1. Bioensaio agudo com *Daphnia similis*

O bioensaio agudo com *Daphnia similis* foi baseado na exposição de fêmeas de seis a 24 horas de idade a elutriatos⁵ de misturas de diferentes proporções solo:LE, por um período de 48 horas (ABNT NBR 12713/2004). As referidas proporções foram definidas com bases em trabalhos prévios (Cesar *et al.* 2008, Cesar *et al.* 2010b) executados com essas amostras de solo e de LE. Sendo assim, foram estudadas as doses ideais para o uso agrícola do LE (6,66% para o Latossolo, e 6,58% para o Chernossolo), com bases nas recomendações de Tsutiya (2000). As

⁴ Ou Telitoquia. Reprodução embrionária sem fecundação por machos, em que fêmeas procriam indivíduos geneticamente idênticos a mãe.

⁵ Sobrenadante obtido a partir da exposição do composto a ser estudado ao meio de cultura do organismo utilizado para o bioensaio, sendo o elutriato obtido pela centrifugação da solução e posterior separação do sobrenadante.

demais doses seguiram uma progressão aritmética desses valores iniciais, sendo obtidas quatro novas amostras (Latossolo: 13,32 - 19,98 - 26,64 - 33,33%; e Chernossolo: 13,16 - 19,74 - 26,32 - 32,90%) D2, D3, D4 e D5 respectivamente, para cada solo (figura 8).

O procedimento adotado para a preparação dos elutriatos está fundamentado nas recomendações de Baun et al. (2002), que propõe a agitação orbital (180 rpm) de uma mistura composta de solo:água (1:8) durante um período de 24 horas. Após essa etapa, a mistura é centrifugada (9000 rpm), sendo o sobrenadante filtrado e posteriormente congelado para a avaliação ecotoxicológica. Os elutriatos foram preparados com o emprego do meio cultivo de *D. similis*, meio M. S., conforme ABNT NBR 12713/2004 (figura 8).

O emprego de elutriatos na avaliação ecotoxicológica de solos tratados com LE é amplamente conhecido na literatura científica, e os resultados gerados consistem em bons parâmetros para futuras comparações (Maxam *et al.* 2000, Fjällborg *et al.* 2005, Carbonell *et al.* 2009). A estimativa da concentração de LE capaz de provocar efeitos adversos aos microcrustáceos foi realizada com o auxílio do *software* TRIMMED®.

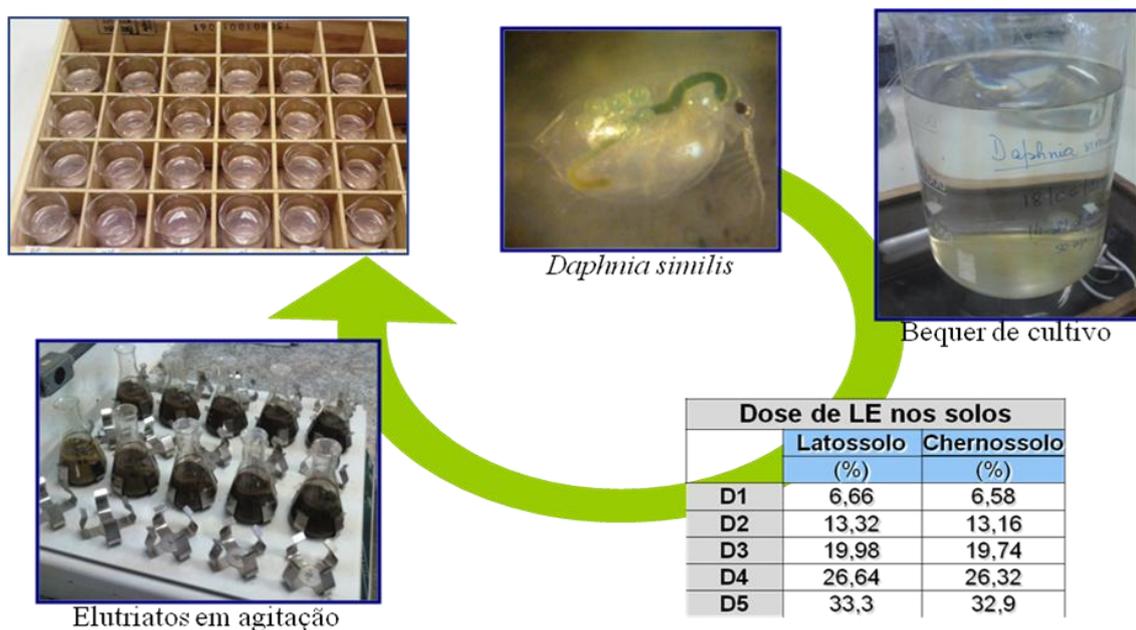


Figura 8. Esquema do bioensaio agudo com *Daphnia similis*

4.3.2. Bioensaio crônico com *Pseudokirchneriella subcaptata*

O bioensaio crônico (figura 9) com algas da espécie *P. subcaptata* foi baseado na avaliação do crescimento da população de células expostas a elutriatos de diferentes proporções solo:LE. Os testes foram realizados sob temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, iluminação contínua de 3500 lux ($\pm 10\%$) e velocidade de agitação de $\approx 135\text{rpm}$. As doses de LE empregadas nos ensaios foram estabelecidas com base nos testes agudos com *D. similis* e, dessa forma, foram testadas somente as doses que não causaram imobilidade aos micro-crustáceos. Os elutriatos foram preparados com o meio de cultura utilizado no cultivo das algas, meio L. C. Oligo (ABNT NBR 13373/2005).

Após 96 horas de exposição, procedeu-se com contagem celular de modo a verificar possíveis anomalias na reprodução dos organismos.

As biomassas iniciais são subtraídas daquelas obtidas após 96 horas, e o resultado é expresso em porcentagem de redução de crescimento (ABNT NBR 13373/2005).

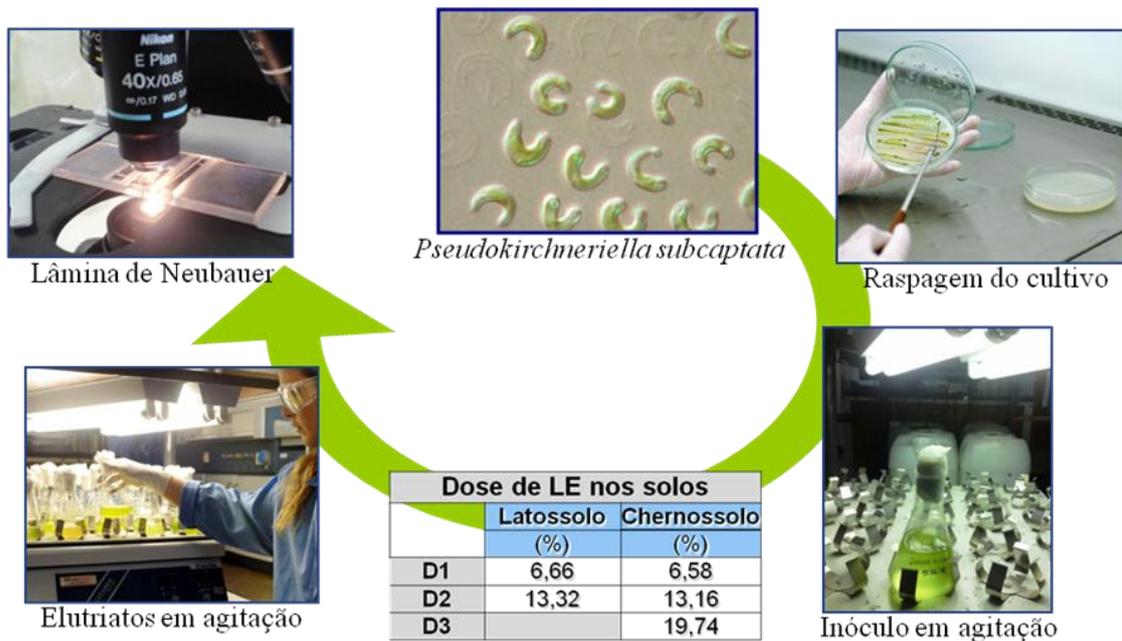


Figura 9. Esquema do bioensaio crônico com *Pseudokirchneriella subcaptata*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Fracionamento Geoquímico de Metais

Após o ensaio de extração e análise na absorção atômica, observou-se que as massas retidas nas 5 frações estudadas são pequenas e grande parte dos metais permanecem retidos na fração residual do solo, exceto o Níquel, ou seja, ligados à estrutura cristalina dos minerais, estando indisponíveis à solução do solo ou movimentação pelo perfil, reduzindo a absorção desses elementos pela biota e os possíveis riscos de contaminação do lençol freático. Dos metais analisados apenas o níquel se mostra mais disponível em ambos os solos (tabela 6).

Tabela 6. Resultados da extração seqüencial obtidos por AAS com os teores individuais de cada metal, em valores absolutos, nas frações estudadas do solo.

LATOSSOLO & DOSE IDEAL LODO (mg/Kg)					CHERNOSSOLO & DOSE IDEAL LODO (mg/Kg)				
	Cd	Cu	Ni	Zn		Cd	Cu	Ni	Zn
SOL	0,000	0,000	1,660	0,070	SOL	0,000	0,000	1,820	0,000
TRO	0,000	0,110	0,000	1,090	TRO	0,000	0,140	0,000	0,750
MO	0,000	0,000	0,500	0,070	MO	0,000	0,770	1,260	0,240
OAI	0,000	0,225	0,300	38,750	OAI	0,000	0,200	2,825	77,750
OFe	0,125	4,475	4,350	114,000	OFe	0,200	3,675	2,600	16,750
Σ	0,125	4,810	6,810	153,980	Σ	0,200	4,785	8,505	95,490
TOT	3,00	384,00	13,80	620,00	TOT	3,00	384,00	13,80	620,00
RES	2,875	379,190	6,990	466,020	RES	2,800	379,215	5,295	524,510

LATOSSOLO & 2X DOSE LODO (mg/Kg)					CHERNOSSOLO & 2X DOSE LODO (mg/Kg)				
	Cd	Cu	Ni	Zn		Cd	Cu	Ni	Zn
SOL	0,000	0,000	1,440	0,130	SOL	0,000	0,000	1,940	0,000
TRO	0,000	0,040	0,000	1,390	TRO	0,000	0,150	0,000	1,460
MO	0,000	2,150	0,450	0,180	MO	0,000	2,100	1,040	0,470
OAI	0,000	2,075	0,625	42,500	OAI	0,000	2,200	0,925	45,250
OFe	0,025	2,450	2,450	52,750	OFe	0,150	2,675	2,850	33,500
Σ	0,025	6,715	4,965	96,950	Σ	0,150	7,125	6,755	80,680
TOT	3,00	384,00	13,80	620,00	TOT	3,00	384,00	13,80	620,00
RES	2,975	377,285	8,835	523,050	RES	2,850	376,875	7,045	539,320

Relativamente fica evidenciada a elevada retenção dos íons de Cd, Cu e Zn na fração residual, como pode ser observado na figura 10, a qual continha mais de 70% de Zinco e mais de 90% de Cádmio e Cobre.

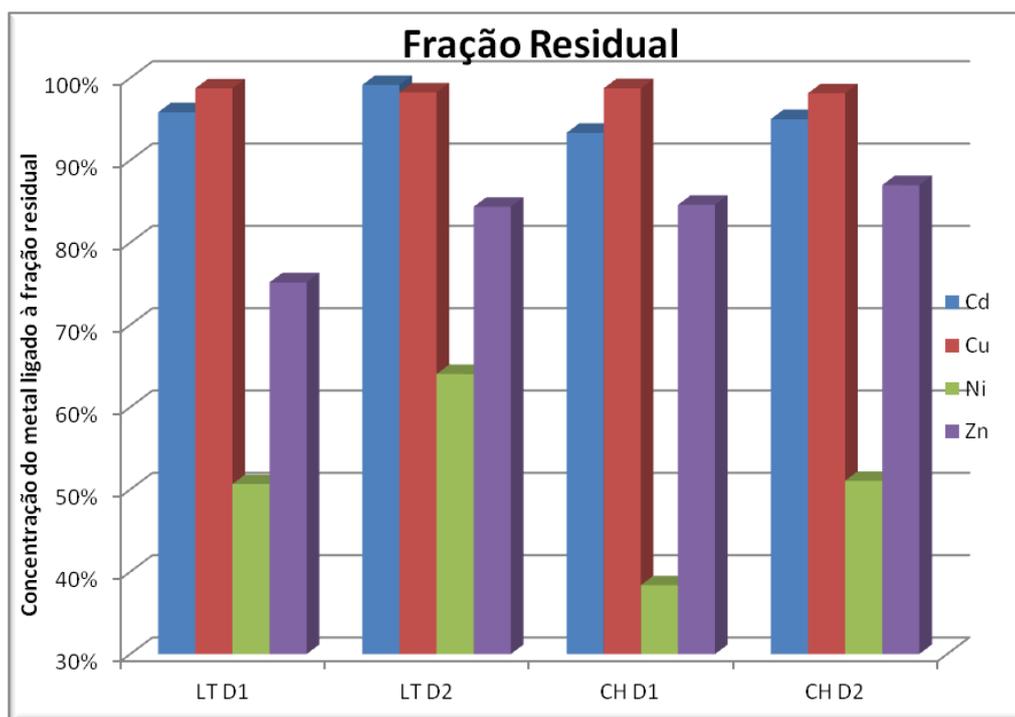


Figura 10. Quantidade relativa dos íons adsorvidos pela estruturas cristalina dos minerais.

Em um primeiro momento, geoquimicamente, o Ni é tido como o mais disponível para a contaminação do meio, por estar menos associado à fração residual do solo (média de 50,85% das 4 amostras). Porém em pequenas concentrações este metal não é preocupante, pois é essencial (a exemplo do zinco) para diversos organismos, como microcrustáceos aquáticos, algas marinhas e microrganismos diversos.

Analisando as frações do solo, podemos observar também que a óxido de ferro (OFe) reteve, ao menos, uma pequena quantidade dos metais em todas as amostras e a fração associada aos óxidos de alumínio (OAl) tem maior afinidade com os íons de níquel e zinco. O zinco, assim como o níquel, também está associado à fração residual em menor proporção (média de 84,5%) em comparação ao cádmio (95,4%) e cobre (98,5%) para ambos os solos e doses. Contudo por estar retido em sua maioria às frações de óxidos de ferro e alumínio este metal também se encontra dificilmente disponível para contaminação do meio, visto que sua ligação com estes minerais é relativamente forte, quando comparada às demais frações do solo.

Em contra partida a fração do solo em que os íons permanecem em solução (SOL), geoquimicamente a mais disponível, apenas reteve os metais zinco e níquel, como dito anteriormente estes são essenciais à biota, que em pequenas concentrações não geram toxicidade alarmante.

Já as fração de matéria orgânica (MO) retem os metais na dose duplicada de lodo adicionada ao Latossolo (LT D2) e em ambas as doses no Chernossolo (CH D1 e CH D2), sendo

observado no CH um aumento nos valores da fração MO, como descrito abaixo e visualizado nas figuras 11 a 14.

Ao analisar o fracionamento realizado na amostra de Latossolo acrescido de dose ideal de lodo de esgoto (LT D1 - figura 11) verifica-se que os íons de Cd estavam associados às frações potencialmente menos biodisponíveis (OFe e RES). A disponibilidade geoquímica do Cu parece aumentar apenas na fração TRO e na fração OAl, também tendo seu predomínio na fração OFe. Os teores de Ni e Zn ficaram relativamente elevados para todas as frações geoquímicas estudadas (com exceção a fração trocável para o Ni e solúvel para o Zn).

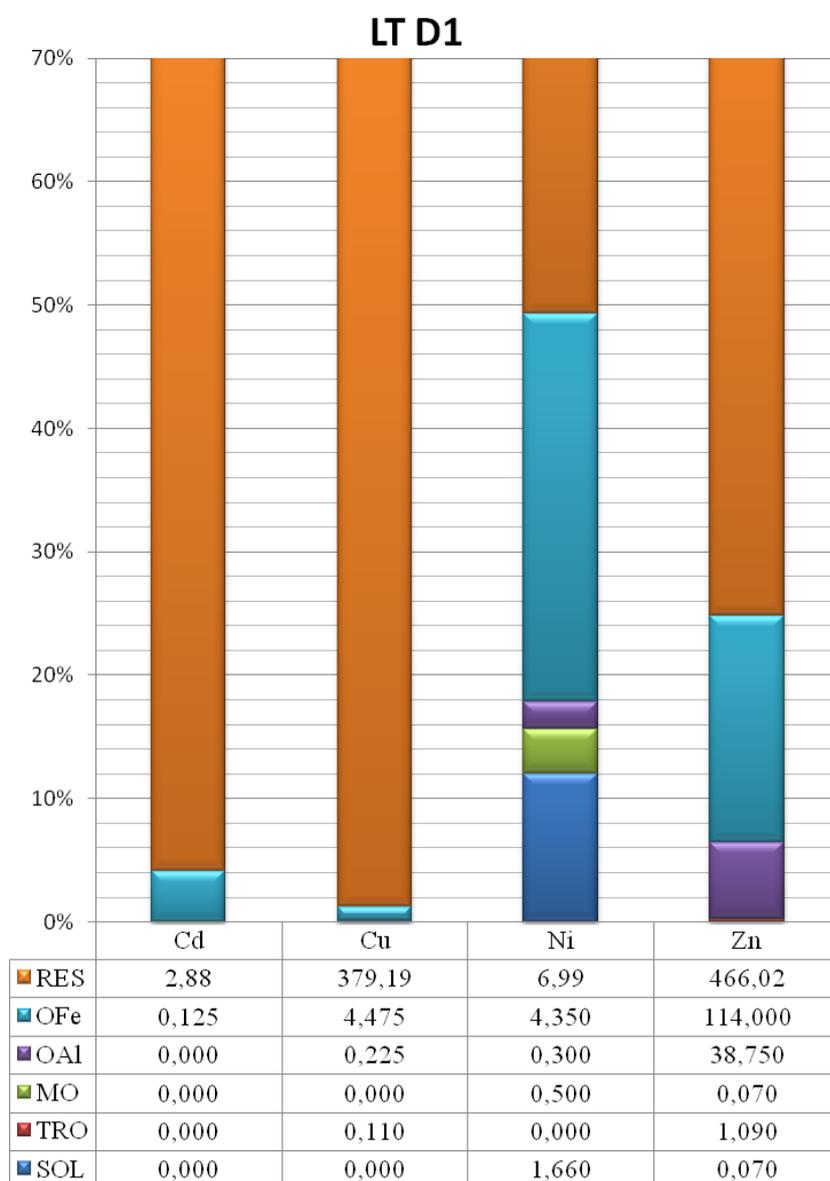


Figura 11. Valores relativos (gráfico em %) e absolutos (tabela em mg/kg) de retenção dos metais por fração nas amostras de Latossolo acrescidos da dose ideal de lodo de esgoto proposta por Tsutyia (2000).

Na Figura 12 tem-se o resultado do fracionamento da amostra de Latossolo acrescido de dose duplicada de lodo de esgoto (LT D2). Ni e Zn ficaram associados à todas as frações (com exceção a fração trocável para o Ni). Porém Cu ficou disponível apenas a partir da fração trocável e Cd nas frações OFe e Res.

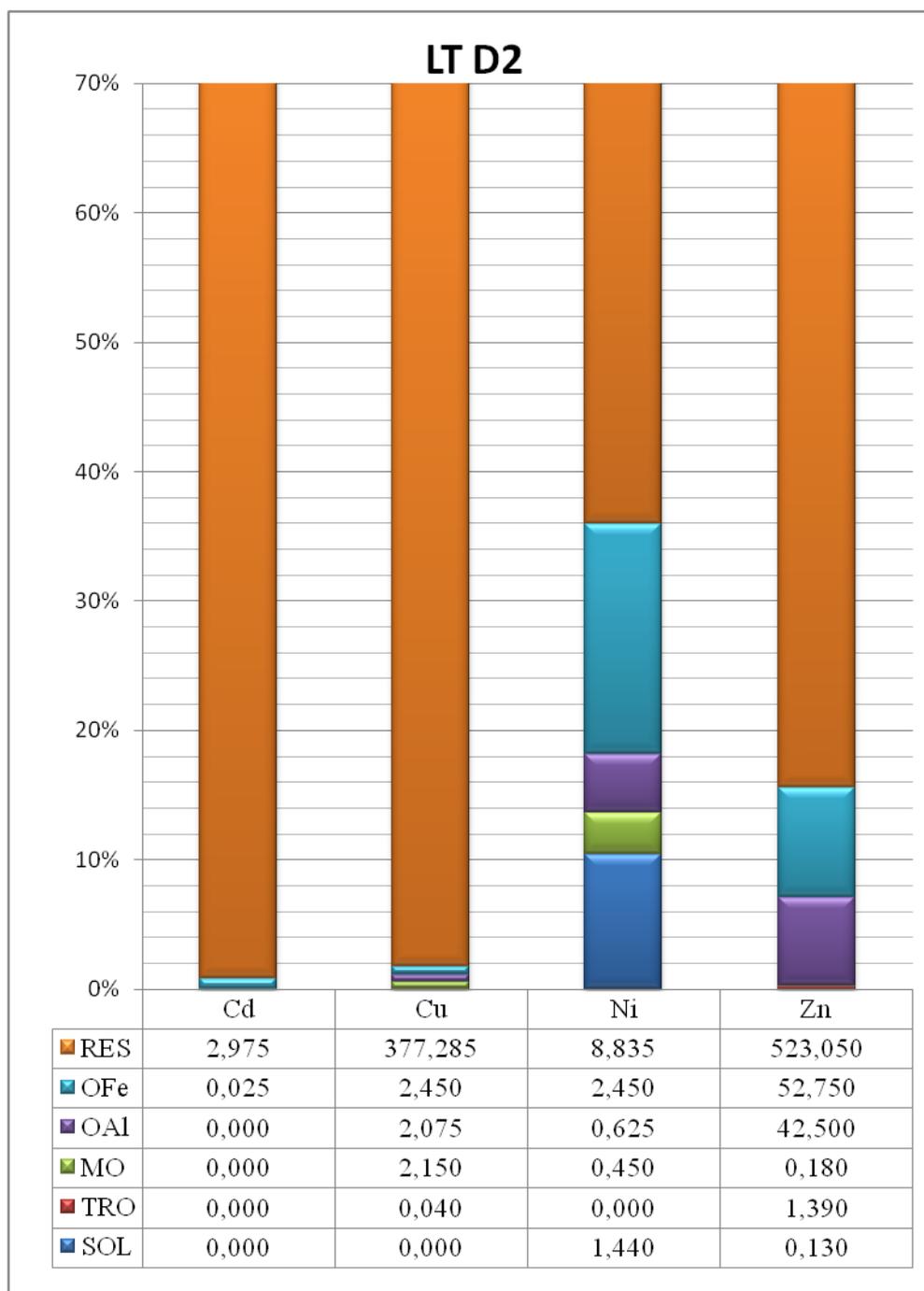


Figura 12. Valores relativos (gráfico em %) e absolutos (tabela em mg/kg) de retenção dos metais por fração nas amostras de Latossolo acrescidos com o dobro da dose ideal de lodo de esgoto proposta por Tsutyia (2000).

Os resultados do fracionamento das amostras de Chernossolo acrescida de dose ideal de lodo de esgoto (CH D1) e acrescida de dose dupla de lodo de esgoto (CH D2) são ilustrados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

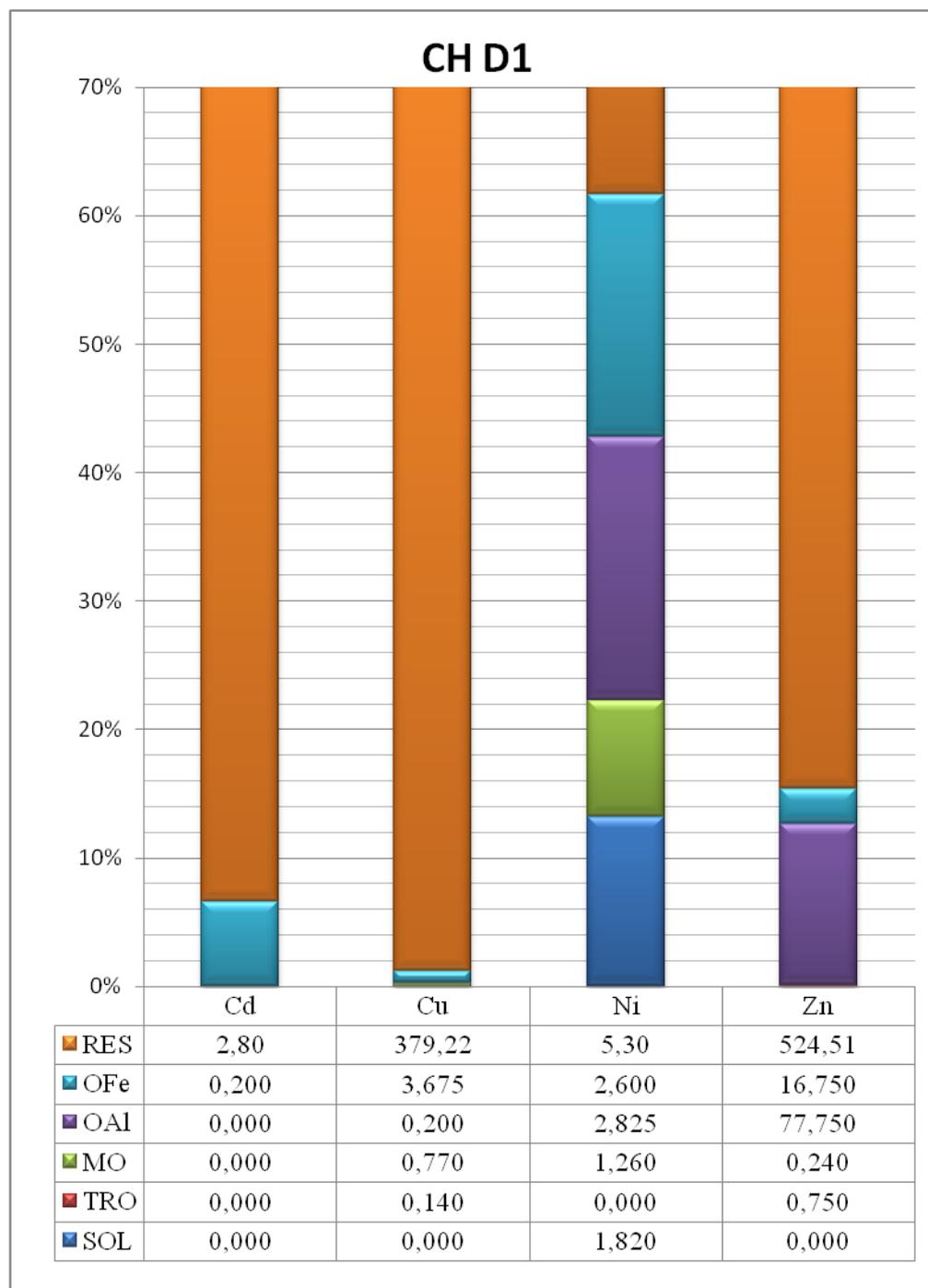


Figura 13. Valores relativos (gráfico em %) e absolutos (tabela em mg/kg) de retenção dos metais por fração nas amostras de Latossolo acrescidos com o dobro da dose ideal de lodo de esgoto proposta por Tsutyia (2000).

Dentro das frações analisadas, para ambas as amostras de Chernossolo, Cd se mostrou retido apenas nas frações OFe, o Cu e o Zn não ficaram disponíveis por solução e o Ni não ficou retido na fração trocável. Assim sendo o Cd tem restrita migração pelo perfil do solo, baixo risco de se disponibilizar para a biota e, por conseqüência, oferece baixo/nulo risco de se tornar disponível ao meio, porém o cádmio mesmo em baixas concentrações é altamente tóxico, o que eleva seu risco exponencialmente.

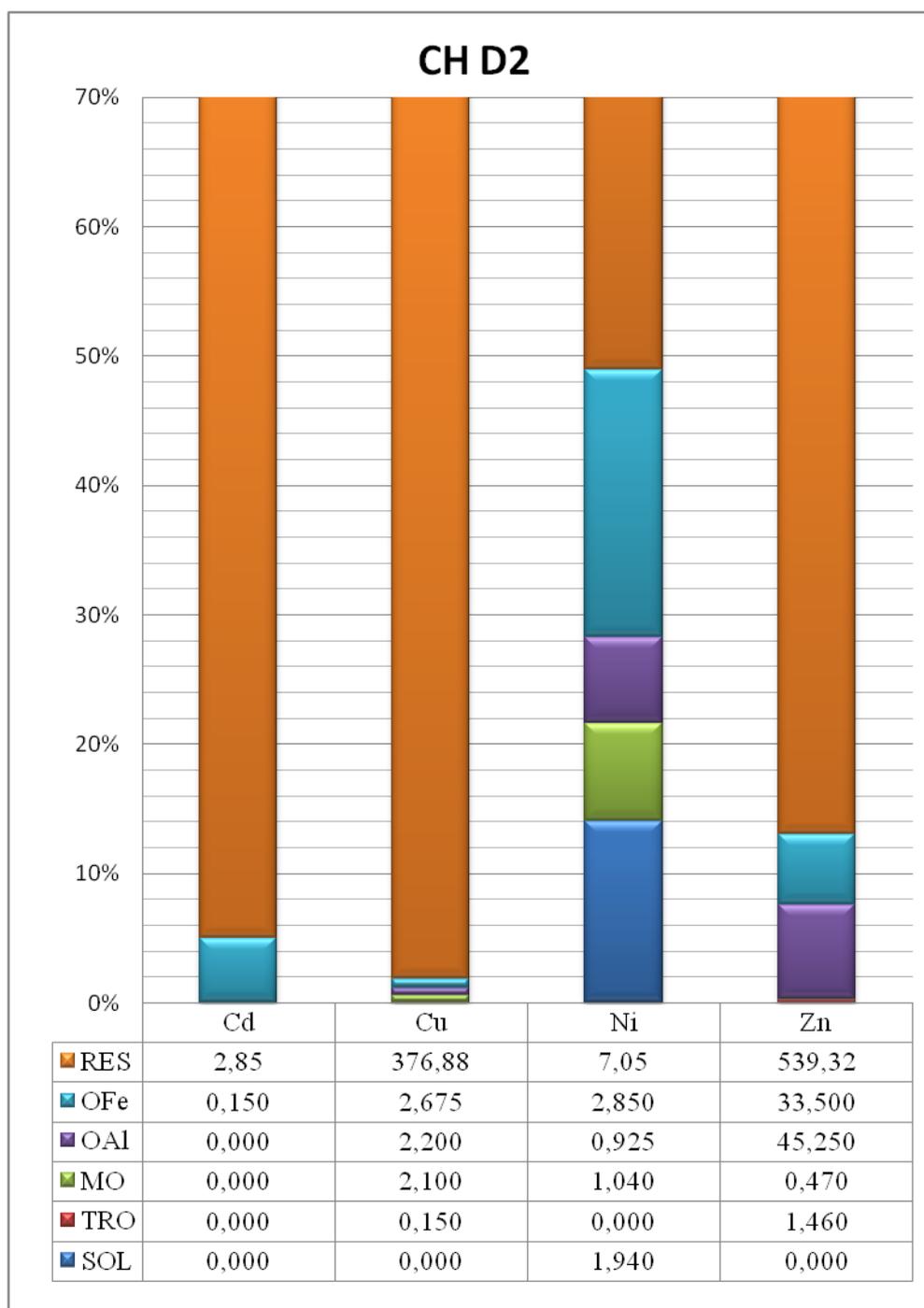


Figura 14. Valores relativos (gráfico em %) e absolutos (tabela em mg/kg) de retenção dos metais por fração nas amostras de Latossolo acrescidos com o dobro da dose ideal de lodo de esgoto proposta por Tsutyia (2000).

Nas amostras de Latossolo (figuras 11 e 12) percebe-se que a dosagem administrada influenciou a extração dos metais das amostras analisadas. Durante a Extração, cerca de 42% das amostras condicionadas com a dosagem dupla de lodo de esgoto continha maiores concentrações de metais durante o fracionamento, contra 33% (25% continham valores iguais).

Cerca de 56% das amostras tiveram maiores valores extraídos na dosagem dupla de lodo de esgoto.

Em suma, de posse dos resultados encontrados nas extrações foi possível ordenar os metais de acordo com a seqüência de disponibilidade dos teores extraíveis em cada amostra de solo estudada (Tabela 7).

Tabela 7. Seqüência de disponibilidade dos metais de acordo com as frações analisadas

Amostra de Solo	Fração	Metais
LT D1	SOL	Ni > Zn
	TRO	Zn > Cu
	MO	Ni > Zn
	OAl	Zn >> Ni > Cu
	OFe	Zn >> Cu > Ni > Cd
	RES	Zn > Cu >> Ni > Cd
LT D2	SOL	Ni > Zn
	TRO	Zn > Cu
	MO	Cu > Ni > Zn
	OAl	Zn > Cu > Ni
	OFe	Zn >> Cu = Ni > Cd
	RES	Zn > Cu >> Ni > Cd
CH D1	SOL	Ni
	TRO	Zn > Cu
	MO	Ni > Cu > Zn
	OAl	Zn > Ni > Cu
	OFe	Zn > Cu > Ni > Cd
	RES	Zn > Cu >> Ni > Cd
CH D2	SOL	Ni
	TRO	Zn > Cu
	MO	Cu > Ni > Zn
	OAl	Zn > Cu > Ni
	OFe	Zn > Ni > Cu > Cd
	RES	Zn > Cu >> Ni > Cd

Tendo como a base a avaliação geoquímica da toxicidade constata-se que ambos os solos acrescidos da dose ideal e o dobro da mesma se mostram fracamente tóxicos, visto que as concentrações do metal mais nocivo (não-essencial) à biota, o cádmio, estão associadas à fração residual do solo em mais de 90%, quando não, estão retidos nos óxidos de ferro, ou seja seu risco de contaminação da biota é baixo, porém altamente tóxico já em pequenas concentrações.

Dentre as frações analisadas a maior proporção de metais disponíveis está na fração ligada aos óxidos e hidróxidos de ferro (média de 9% em 16 amostras), seguida da fração ligada a óxidos e hidróxidos de alumínio (4,25%) e solúvel (3,1%); após veio a fração MO (1,6%) e por fim a TRO (0,05%).

5.2. Análise química de metais pesados nos solos

As amostras de Latossolo e Chernossolo tratadas com LE nas doses ideais quadruplicadas e quintuplicadas apresentaram valores de Hg e Cu acima dos limites de prevenção para a ocorrência potencial de efeitos adversos à saúde da biota terrestre (CONAMA, 2009). Por outro lado, é importante destacar que estes valores não foram estabelecidos com base em testes ecotoxicológicos com organismos-testes e materiais tipicamente brasileiros ou tropicais, tornando extremamente importante a execução dos estudos geoquímicos e ecotoxicológicos.

Tabela 8. Determinação dos teores totais de metais pesados em latossolos acrescidos de distintas doses de lodo de esgoto, e em amostra de lodo de esgoto (100%) in natura

CONAMA 420 (2009) Qualidade solos (mg/kg)		Elemento	Teores obtidos em Absorção Atômica e Analisador de Hg para os solos acrescidos de Lodo de Esgoto (mg/kg)									
Prevenção	Intervenção		LT					CH				
			Dose de LE (%)									
			6,66	13,32	19,98	26,64	33,3	6,58	13,16	19,74	26,32	32,9
72	180	Pb	20,66	28,32	35,98	43,64	51,3	13,28	21,36	29,44	37,52	45,6
60	200	Cu	19,67	32,53	45,4	58,27	71,14	27,92	40,04	52,16	64,28	76,4
75	150	Cr	9,39	11,58	13,77	15,96	18,16	5,53	7,97	10,4	12,84	15,27
0,5	12	Hg	0,21	0,32	0,44	0,55	0,66	0,15	0,26	0,38	0,5	0,61
30	70	Ni	4,25	5,6	6,96	8,31	9,66	3,02	4,44	5,86	7,29	8,71
300	450	Zn	93,05	137,5	181,95	226,4	270,84	84,48	128,96	173,44	217,92	262,4

5.3. Bioensaio agudo com *Daphnia similis*

Os resultados referentes aos bioensaios com *D. similis* (figura 15) revelaram que a dose de LE recomendada para uso em áreas degradadas não causou imobilidade aos organismos testados, em ambas as classes de solos. Por outro lado, o elutriado da amostra de LE *in natura* provocou a imobilidade de 100% dos organismos. Testes estatísticos de regressão linear indicaram relações positivas entre o número de micro-crustáceos imóveis e aumento da dose de LE (Latossolo: $p = 0,007$; Chernossolo: $p = 0,03$), sugerindo a existência de níveis significativos de toxicidade em cenários de acumulações de LE em decorrência de aplicações sucessivas no

solo. Neste contexto, o material tóxico poderia sofrer lixiviação e/ou erosão em direção a algum sistema fluvial circunvizinho, prejudicando a saúde da fauna aquática.

Níveis maiores de toxicidade foram observados para as amostras de Latossolo (CE50 = 26,21 %; intervalo de 95% de confiança = 18,50 a 37,14%), em detrimento ao Chernossolo (CE50 = 31,11%; intervalo de 95% de confiança = 25,59 a 37,83%). Cesar *et al.* (2010), ao avaliar a ecotoxicidade aguda dessas amostras utilizando oligoquetas, também observou comportamento semelhante, sugerindo que as propriedades dos solos estudados desempenharam papel importante nos mecanismos de biodisponibilidade.

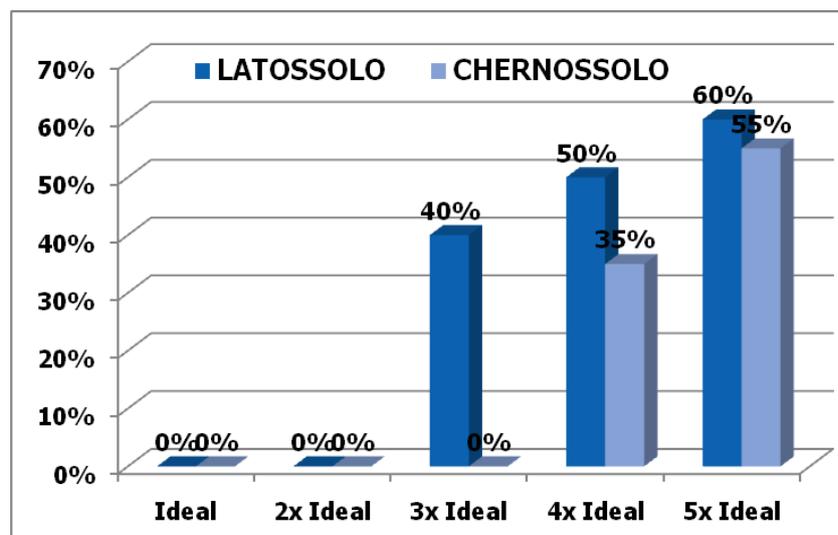


Figura 15. Imobilidade relativa observada em Chernossolo e Latossolo tratados com LE.

Comparando os resultados do ensaio de extração seqüencial com a avaliação ecotoxicológica, que simula a lixiviação e/ou erosão dos solos acrescidos de lodo de esgoto, fica evidente a baixa toxicidade das doses D1 e D2. O que já era esperado pois o Ni (quimicamente mais disponível) é essencial e benéfico à microcrustáceos aquáticos e algas em baixas concentrações, o que era encontrado nas doses ideal e duplicada (D1 e D2, respectivamente), assim como o Zn e o Cu, estes os únicos associados à fração solúvel, também são essenciais em pequenas quantidades e menos tóxicos que Cd e Ni.

A toxicidade que foi observada nas doses maiores (D3, D4 e D5) pode ter ocorrido pela maior concentração destes metais nas frações solúvel e associada à matéria orgânica.

5.4. Bioensaio crônico com *Pseudokirchneriella subcaptata*

As doses testadas com os bioensaios crônicos utilizando *P. subcaptata* foram 6,66 e 13,32%, para o Latossolo, e 6,58, 13,16 e 19,74%, para o Chernossolo (de acordo com o teste agudo com *D. similis*). Todas as doses testadas com o Latossolo (mesmo aquela recomendada para o uso agrícola, 6,66%) indicaram a ocorrência de efeitos adversos às algas (figura 16), com inibição significativa da reprodução em relação ao controle (> 50%), sugerindo elevados níveis de ecotoxicidade crônica associada às doses estudadas. Para o elutriato da amostra de LE *in natura*, o número de células ao final do ensaio foi menor do que o inoculo inicial (inibição negativa), indicando altos níveis de toxicidade. No Chernossolo, somente a maior dose testada (19,74%) foi capaz de inibir significativamente a reprodução dos organismos (60,1%), sugerindo a ocorrência de efeitos adversos em cenários de acumulações e aplicações sucessivas de LE no solo.

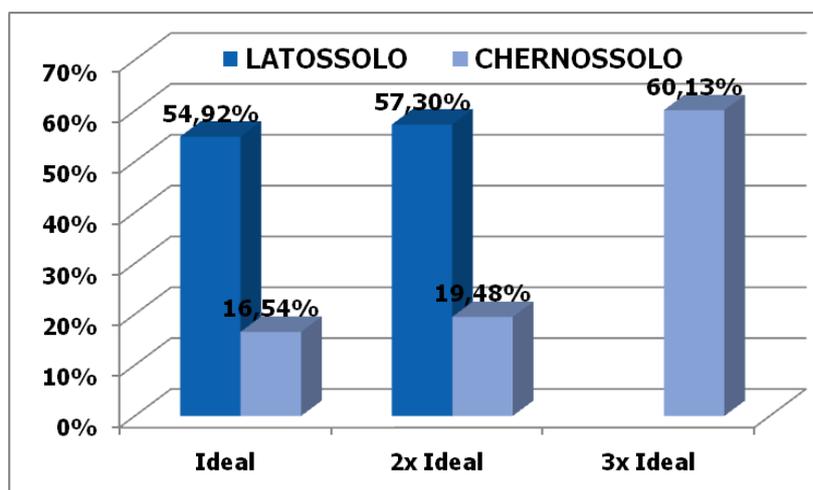


Figura 16. Inibição relativa da reprodução celular observada nos solos tratados com LE

Ainda, é importante destacar que as algas clorofíceas representam um nível trófico inferior aos micro-crustáceos e, dessa forma, danos à saúde desses organismos podem comprometer seriamente a saúde do ecossistema aquático-fluvial

Outro fator evidenciado pelas duas avaliações: a menor toxicidade do Chernossolo (CE50 = 31,11%) quando comparado ao Latossolo (CE50 = 26,21 %), sugere duas hipóteses:

i) pelo viés ecotoxicológico a maior oferta de nutrientes à biota advinda do Chernossolo, em relação ao Latossolo, rico em óxidos de ferro e alumínio.

ii) pela abordagem geoquímica a presença de argilominerais 2:1 expansíveis (Ilita e I-S) no Chernossolo, com elevada capacidade de troca catiônica são capazes de fixar em sua estrutura os metais em solução, ficando estáveis e inativos biologicamente, não oferecendo risco potencial à biota.

6. CONCLUSÃO

Após a análise dos resultados o presente trabalho conclui-se que a utilização do lodo de esgoto em Latossolos e Chernossolos com doses inferiores ao dobro da dose recomendada por Tsutiya (2000) não é capaz de oferecer risco imediato nas condições geoquímicas estudadas.

A disponibilidade dos metais Zn, Cu e Cd, nas doses menores (D1 e D2), é comprovadamente mínima, sendo a baixa concentração de cádmio encontrada sempre associada aos óxidos e hidróxidos de ferro, inviabilizando sua migração pelo perfil do solo e sua biodisponibilidade nas condições geoquímicas estudadas.

Através dos bioensaios agudos com microcrustáceos o comportamento do material se manteve condizente com as análises químicas efetuadas não caracterizando risco de toxicidade instantânea em ambientes aquáticos em que o material seja lixiviado e/ou erodido, quando a concentração de lodo estiver abaixo do dobro da dose recomendada para uso agrícola, apresentando apenas toxicidade crônica, ou seja, quando o contaminante for utilizado por longos períodos.

Ficou evidente após as análises realizadas que o Chernossolo se mostra menos influenciado pela adição de lodo de esgoto, em comparação ao Latossolo, o qual os organismos testados no primeiro se mostraram mais resistentes à contaminação em ambos os ensaios.

Ressalta-se que estes resultados referem-se às condições ambientais atuais, portanto, caso haja alguma alteração geoquímica no ambiente essas análises e conclusão devem ser revistas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 7181**: Solo. Análise granulométrica. 1984a.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR-6459**. Solo. Determinação do limite de liquidez. 1984b.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR-7180**. Solo. Determinação do limite de plasticidade. 1984c.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 12713**: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia sp.* (Crustácea, Cladocera). 2004.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 13373**: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). 2005.
- ALAMINO, Renata C.J. **A utilização de lodo de esgoto como alternativa sustentável na recuperação de solos degradados: Viabilidade, avaliação e biodisponibilidade de metais**. Rio de Janeiro: UFRJ / IGeo, 2009. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia, 2010.
- ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNANDES, F., Eds. **Lodo de esgotos: Tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: DESA/UFMG; Sanepar, v.6, 484 p. 2001.
- BERTON, R. S.; CAMARGO, O. A. ; VALADARES, J. M. A. S. **Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo a cinco solos paulistas**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.13, p.187-192. 1989.
- BORGES, M. R. & COUTINHO, E. L. M. **Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II – Disponibilidade**. Revista Brasileira Ci. Solo, 28:557-568, 2004.
- BRIGHT, D. A.& HEALEY, N. **Contaminant risks from biosolids land application: contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Greater Vancouver, British Columbia**. Environmental Pollution, 126: 39-49. 2003.
- CAI, Q., MO, C., WU, Q., ZENG, Q., KATSOYAIANNIS, A. **Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China**. Chemosphere, 68, 1751-1762. 2007.
- COKER, E. G. & MATTHEWS, P. J. **Metals in sewage sludge and their potencial effects in agriculture**. Water Science Technology, v. 15, p. 209-225, 1983.
- CESAR, R. G.; EGLER, S. G.; ALAMINO, R.; POLIVANOV, H.; SILVA, R. C.; CASTILHOS, Z. C.; ARAÚJO, P. C. **Avaliação do Potencial Tóxico de Latossolos e Chernossolos Acrescidos de Lodo de Esgoto Utilizando Bioensaios com Oligoquetas da Espécie *Eisenia andrei***. Anuário do Instituto de Geociências (Rio de Janeiro), 31, p. 53-60, 2008.
- CESAR, Ricardo G, ALVARO, Thiago T, SILVA, Marianna, COLONESE, Juan P, MOREIRA, Cristiane, EGLER, Silvia G, BIDONE, Edison, CASTILHOS, Zuleica C, POLIVANOV, Helena. **Avaliação ecotoxicológica de solos brasileiros tratados com lodo de esgoto utilizando bioensaios com organismos aquáticos e edáficos**. Revista Geoquímica brasiliense. 2010a.

- CESAR, R. G.; EGLER, S. G.; SILVA, M. B.; COLONESE, J.; BIDONE, E. D.; CASTILHOS, Z. C.; POLIVANOV, H. **Bioavailability of heavy metals in sewage sludge-amended soils: an ecotoxicological approach using bioassays with earthworms.** Environmental Geochemistry and Health. 2010b.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 375/06.** “*Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências.*”. 12p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>. 2009.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420/09.** “*Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.*”. 12p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. 2009.
- CRUZ, Bruno L. A.. **Disponibilidade do metal zinco em Latossolo e Chernossolo tratados com lodo de esgoto.** Rio de Janeiro: UFRJ / IGeo, 2010. Trabalho de conclusão de curso em Geologia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências. 2010.
- FJÄLLBORG, B.; AHLBERG, G.; NILSSON, E.; DAVE, G. **Identification of metal toxicity in sewage sludge leachate.** Environment International, 31: 25-31. 2005.
- FJÄLLBORG, B.; LI, B.; NILSSON, E.; DAVE, G. **Toxicity identification evaluation of five metals performed with two organisms (*Daphnia magna* and *Lactuca sativa*).** Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v.50: 196-204. 2006.
- GOMES, P. C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em Latossolo vermelho-amarelo.** (Tese de Doutorado). Viçosa, Universidade Federal de Viçosa. p.178. 1997.
- GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. **Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils.** Soil Science of America Journal, v.65, p.843-852. 2001.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2008.** Disponível em: www.ibge.gov.br. 2010
- LAMBE, T. William, WHITMAN, Robert V., **Soil Mechanics.** John Wiley & Sons Inc. Singapore. 1969.
- LOGAN, T. J.; CHANEY, R. L. **Utilization of municipal wastewater and sludge on land metals.** In: A. L. PAGE (Ed.). Utilization of municipal wastewater and sludge on land. Riverside: University of California, p. 325-336. 1983.
- MANN, S. S.; RITCHIE, G. S. P. **The influence of pH on the forms of cadmium in four west Australian soils.** Australian Journal of Soil Research, v.31, p.255-270. 1993.
- MAXAM, G.; RILA, J.; DOTT, W.; EISENTRAEGER, A. **Use of bioassays for assessment of water-extractable ecotoxic potential of soils.** Ecotoxicology and Environmental Safety, 45: 240-246. 2000.
- OBBERD, J.P. **Ecotoxicological assessment of heavy metals in sewage sludge-amended soils.** Applied Geochemistry, 15: 1405-1411. 2001.
- SHUMAN, L. M. **Separating soil iron and manganese oxide fractions for microelement analysis.** Soil Science Society of America Journal, v.46, p.1099-1102. 1982.

- SHUMAN, L. M. **Fractionation method for soil microelements**. Soil Science, v.140, p.11-12. 1985.
- SKEMPTON, A.W. **The colloidal “Activity” of clays**. Proceedings of the 3rd International Conference of Soil Mechanics and Foundation Engineering. (1) 57-60. 1953.
- SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. **Trace metal chemistry in arid-zone field soil 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.
- THORNE, M. E.; ZAMORA, B. A. ; KENNEDY, A. C. **Sewage sludge and mycorrhizal effects on secar bluebunch wheatgrass in mine spoil**. Journal of Environmental Quality, v.27, p.1228-1233. 1988.
- TSUTIYA, M. T. **Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos**. In: W. BETTIOL & O. A. CAMARGO (Ed.). Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, v.1, p. 69 -105. 2000.

ANEXO A
Resultados da Extração Sequencial

LATOSSOLO & DOSE IDEAL LODO (mg/L)				
	Cd	Cu	Ni	Zn
SOL	0	0	0,166	0,007
TRO	0	0,011	0	0,109
MO	0	0	0,05	0,007
OAI	0	0,009	0,012	1,55
OFe	0,005	0,179	0,174	4,56
Σ	0,005	0,199	0,402	6,233
TOT	2,24	286,37	10,29	462,37
RES	2,235	286,17	9,888	456,14

CHERNOSSOLO & DOSE IDEAL LODO (mg/L)				
	Cd	Cu	Ni	Zn
SOL	0	0	0,182	0
TRO	0	0,014	0	0,075
MO	0	0,077	0,126	0,024
OAI	0	0,008	0,113	3,11
OFe	0,008	0,147	0,104	0,67
Σ	0,008	0,246	0,525	3,879
TOT	2,24	286,37	10,29	462,37
RES	2,232	286,12	9,765	458,49

LATOSSOLO & 2X DOSE LODO (mg/L)				
	Cd	Cu	Ni	Zn
SOL	0	0	0,144	0,013
TRO	0	0,004	0	0,139
MO	0	0,215	0,045	0,018
OAI	0	0,083	0,025	1,7
OFe	0,001	0,098	0,098	2,11
Σ	0,001	0,4	0,312	3,98
TOT	2,24	286,37	10,29	462,37
RES	2,239	285,97	9,978	458,39

CHERNOSSOLO & 2X DOSE LODO (mg/L)				
	Cd	Cu	Ni	Zn
SOL	0	0	0,194	0
TRO	0	0,015	0	0,146
MO	0	0,21	0,104	0,047
OAI	0	0,088	0,037	1,81
OFe	0,006	0,107	0,114	1,34
Σ	0,006	0,42	0,449	3,343
TOT	2,24	286,37	10,29	462,37
RES	2,234	285,95	9,841	459,03

ANEXO B
Resultados dos Bioensaios agudo e crônico

Grau de imobilidade de *Daphnia similis* expostas a elutriatos de latossolos e chernossolos tratados com de lodo de esgoto

LATOSSOLO			CHERNOSSOLO		
Lodo de esgoto (%)	Fêmeas imóveis	% de fêmeas imóveis	Lodo de esgoto (%)	Fêmeas imóveis	% de fêmeas imóveis
0,0	0	0	0,0	0	0
6,66	0	0	6,58	0	0
13,32	0	0	13,16	0	0
19,98	8	40	19,74	0	0
26,64	10	50	26,32	7	35
33,33	12	60	32,90	11	55

Inibição da reprodução celular em indivíduos de *Pseudokirchneriella subcaptata* expostos a elutriatos de latossolos e chernossolo tratados com lodo de esgoto.

LATOSSOLO			CHERNOSSOLO		
Lodo de esgoto (%)	Número de células	Inibição da reprodução (%)	Lodo de esgoto (%)	Número de células	Inibição da reprodução (%)
0,0	11145250	0	0,0	11145250	0
6,66	5024800	54,92	6,58	9301500	16,54
13,32	4759000	57,30	13,16	8974000	19,48
-	-	-	19,74	4444000	60,13