

Artigo

Variações na Biodisponibilidade do Cobre em Solo Tratado com Lodo de Esgoto Enriquecido com o Metal**Sodré, F. F.;*** da Costa. A. C. S.; Almeida, V. C.; Lenzi, E.*Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6 (5), 1237-1248. Data de publicação na Web: 26 de agosto de 2014<http://www.uff.br/rvq>**Variations on Copper Bioavailability in Soil Treated With Copper-Enriched Sewage Sludge**

Abstract: Copper behavior and bioavailability in a red Latosol treated with Cu-enriched sewage sludge were investigated. Results showed that sewage sludge increases nutrient and organic matter concentration in the soil. In sludge-amended treatments, bioavailability to lettuce plants was reduced due formation of organic complexes. In this case, plant productivity was affected only by soil acidity. Phytotoxicity was noticed in treatments without sludge and with high amounts of copper. Metal levels in roots, instead of in plant shoots, show a good fit with bioavailable copper estimated using the Mehlich-1 solution, commonly used in routine analyses, even at high metal levels.

Keywords: Phytoavailability; Sewage sludge; Copper behaviour.

Resumo

O comportamento e a biodisponibilidade do cobre foram investigados em um Latossolo Vermelho tratado com lodo de esgoto. Nos tratamentos com lodo, observou-se aumento de nutrientes e matéria orgânica nos solos, assim como redução drástica da biodisponibilidade para plantas de alface devido à formação de metalo-complexos. Nestes tratamentos, a produtividade foi afetada somente pela acidez do solo. Foi observada fitotoxicidade nos tratamentos sem lodo, porém sob quantidades elevadas de cobre. Os níveis do metal nas raízes das plantas, em comparação ao medido na parte aérea, mostraram boa correlação com a concentração biodisponível estimada com o extrator Mehlich-1, comumente usado em análises de rotina, mesmo sob concentrações elevadas do metal.

Palavras-chave: Fitodisponibilidade; Lodo de Esgoto; Comportamento do cobre.

* Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, CEP 72919-910, Brasília-DF, Brasil.

✉ ffsodre@unb.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140081](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140081)

Variações na Biodisponibilidade do Cobre em Solo Tratado com Lodo de Esgoto Enriquecido com o Metal

Fernando F. Sodré,^{a,*} Antonio Carlos S. da Costa,^b Vitor C. Almeida,^c
Ervim Lenzi^c

^a Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, CEP 72919-910, Brasília-DF, Brasil.

^b Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Agronomia, Av. Colombo, 5790, CEP 87020-190, Maringá-PR, Brasil.

^c Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química, Av. Colombom, 5790, CEP 87020-900, Maringá-PR, Brasil.

* ffsodre@unb.br

Recebido em 7 de fevereiro de 2014. Aceito para publicação em 26 de agosto de 2014

1. Introdução

2. Material e Métodos

- 2.1. Amostragem e preparo das unidades experimentais
- 2.2. Caracterização do solo e do lodo de esgoto
- 2.3. Condução do experimento
- 2.4. Análise da planta e do solo após realização do experimento
- 2.5. Delineamento experimental e análise dos resultados

3. Resultados e Discussão

4. Conclusões

1. Introdução

Lodos de esgoto são subprodutos do tratamento municipal de esgotos domésticos e requerem destinação adequada. Embora não haja uma solução completamente satisfatória para a destinação final deste resíduo, existe interesse em sua reciclagem agrícola devido a alguns aspectos tais como o avanço tecnológico em tratamento de resíduos, o maior entendimento sobre a dinâmica de nutrientes e contaminantes no ambiente e a consolidação de estudos de

risco ambiental.¹ Em muitos países, a reciclagem agrícola do lodo é normatizada e fundamentada em resultados experimentais e avaliações de risco. No Brasil, as condições climáticas favorecem a rápida mineralização da matéria orgânica presente no lodo, o que demanda estudos locais visando o aprimoramento do manejo autossustentável.

O lodo de esgoto apresenta características atrativas para o uso agrícola em função dos teores elevados de matéria orgânica e nutrientes. Se gerenciado adequadamente, pode promover benefícios aos atributos físicos, químicos e biológicos do solo.²

Entretanto, o uso deste material tem sido limitado em função do acúmulo de metais pesados em solos e ao conseqüente aumento da disponibilidade destas espécies para plantas.

Em solos receptores, a fitodisponibilidade deve ser investigada de maneira dinâmica, uma vez que processos bióticos e abióticos afetam a absorção de metais.^{3,4} As reações que ocorrem nos solos e os mecanismos fisiológicos de cada espécie vegetal irão governar a absorção de nutrientes, incluindo os metais. Portanto, a definição da fitodisponibilidade de metais requer a compreensão dos processos que operam, não apenas no solo, mas também na interface solo-planta. Alguns estudos demonstram que a absorção de metais atinge um platô máximo em função do aumento das doses de lodo.^{5,6} Nestes estudos, a elevação dos níveis de metais está acompanhada do aumento da capacidade de complexação do solo, sendo que a fitodisponibilidade de metais pode estabilizar-se ou mesmo diminuir.

A maioria dos trabalhos sobre o tema aborda a fitodisponibilidade de metais em função de doses crescentes de lodo. Entretanto, existe uma carência de informações relativas ao uso de lodo contendo níveis crescentes de metais,⁷ característica esta comum em alguns lodos produzidos no Brasil.⁸ Desta maneira, estudos associados a fitodisponibilidade de metais recebem uma importância diferenciada. Tendo-se em vista esta particularidade, este trabalho buscou avaliar a fitodisponibilidade do cobre em um solo argiloso ácido tratado com lodo de esgoto enriquecido com doses crescentes do metal. Foram investigadas as relações existentes entre a concentração do cobre no solo, na presença e ausência de lodo de esgoto, e os níveis do metal na raiz e na parte aérea de plantas de alface (*Lactuca sativa* L. var. Elisa). A interação entre a planta e o cobre também foi investigada por meio da determinação das concentrações total e fitodisponível do metal, sendo a última estimada com base no extrator duplo-ácido de Mehlich-1 (M-1).

2. Material e Métodos

2.1. Amostragem e preparo das unidades experimentais

Amostras de um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) foram coletadas no município de Maringá (Estado do Paraná), a cada 20 cm, até a profundidade de 80 cm. As camadas de solo foram separadas e transportadas em sacos plásticos até casa de vegetação localizada no campus da Universidade Estadual de Maringá. Porções de cada camada foram secadas ao ar, passadas em peneira de 5 mm de malha e transferidas para as unidades experimentais de forma a reproduzir a distribuição original do solo no local de amostragem. As unidades experimentais consistiram de tubos cilíndricos de PVC com 80 cm de altura e 10 cm de diâmetro sendo que uma rede de polipropileno foi fixada na base dos tubos para dar sustentação à coluna de solo e permitir a passagem da água de percolação.

O lodo de esgoto foi coletado na estação de tratamento de esgotos ETE-1 de Maringá, que opera com reatores anaeróbicos de leito fluidizado. O material foi secado em estufa, triturado e passado em peneira de 1 mm de malha. O enriquecimento do lodo de esgoto com cobre foi realizado via úmida com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2.2. Caracterização do solo e do lodo de esgoto

Porções da camada superficial do solo (0 a 20 cm) foram passadas em peneira de nylon com 2 mm de malha e submetidas a análises físicas e químicas. O teor de matéria orgânica e os valores de pH em água, CaCl_2 e a acidez potencial ($\text{H} + \text{Al}^{3+}$) foram obtidos segundo os métodos descritos pela Embrapa.⁹ A solução de Mehlich-1 (HCl 50 mmol L^{-1} + H_2SO_4 12,5 mmol L^{-1}) foi empregada para extração de potássio, cobre, ferro e fósforo enquanto que extração de cálcio, magnésio e alumínio foi

realizada com uma solução KCl 1,0 mol L⁻¹. Os metais foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama em um equipamento Varian Spectra AA 10 Plus. O fósforo lábil foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível.¹⁰ A capacidade de troca catiônica potencial e a porcentagem de saturação de bases foram calculadas utilizando-se os teores das bases trocáveis $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + (\text{H} + \text{Al}^{3+})$.

O lodo de esgoto foi submetido à análise por refluxo de acordo com método descrito por Griepink e colaboradores.¹¹ A determinação de matéria orgânica, nutrientes e metais foi realizada empregando-se os métodos descritos para a análise das alíquotas de solo.

2.3. Condução do experimento

Com base nos resultados obtidos durante a caracterização do solo, foi realizada a correção do pH. Nos solos submetidos à calagem, foram incorporadas quantidades suficientes de CaCO_3 para elevar a porcentagem de saturação de bases a 70% nos primeiros 20 cm da coluna de solo. Após 60 dias de incubação fez-se nova análise química do solo como forma de avaliar a eficiência do procedimento.

A disposição do lodo de esgoto nas unidades experimentais foi realizada em seguida. Neste caso, quantidades equivalentes a 10 Mg ha⁻¹ do lodo bruto (base seca) e enriquecido com quantidades crescentes de cobre foram incorporados aos primeiros 10 cm da coluna de solo nas unidades experimentais.

Após 30 dias da incorporação do lodo de esgoto às unidades experimentais, uma adubação inorgânica mínima relativa a 550 kg ha⁻¹ de ureia, 700 kg ha⁻¹ de superfosfato triplo e 325 kg ha⁻¹ de K_2SO_4 foi realizada na camada superficial dos solos. Em seguida, procedeu-se o transplante de uma muda de alface, com duas semanas de idade, em cada

unidade experimental. Todos os tratamentos receberam aplicações diárias de água para se manter a umidade do solo. Depois de 45 dias, foi feita a coleta da parte aérea e das raízes das plantas.

2.4. Análise da planta e do solo após aplicação dos tratamentos

Os tecidos vegetais foram secados em estufa a 80 °C por 48 horas e a massa da parte aérea foi determinada em uma balança eletrônica digital com precisão de 0,001 g. O material seco foi moído e levado à estufa por mais 8 h para eliminar qualquer umidade adquirida durante o processo de moagem. As concentrações de cobre nos tecidos vegetais foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica após digestão nitro-perclórica. Alíquotas da camada superficial do solo foram novamente submetidas à determinação de cobre após extração com a solução M-1 (cobre fitodisponível) e após digestão com HNO_3 , HClO_4 e HF (cobre total) em tubos de teflon sob chapa de aquecimento.

2.5. Delineamento experimental e análise dos resultados

O experimento foi delineado em blocos ao acaso e os tratamentos foram realizados em quadruplicata. A distribuição dos tratamentos em função das variáveis é mostrada na Tabela 1. As variáveis do experimento foram a calagem, a utilização de lodo de esgoto e a aplicação de doses crescentes de cobre, tanto nas unidades experimentais que receberam o lodo de esgoto quanto naquelas sem adição do resíduo (NN). Nos tratamentos NN, doses mais elevadas de cobre foram empregadas como forma de avaliar a fitotoxicidade do metal no solo *in natura*. Todos os dados obtidos foram submetidos à análise de variância. Os testes de médias foram realizados pelo método de Tukey como forma de detectar diferenças significativas ao

nível de 5%. Para as análises dos teores de cobre nos tecidos vegetais e no solo foram ajustadas curvas de regressão.

Tabela 1. Distribuição dos tratamentos em função das variáveis estudadas

Tratamentos ⁽¹⁾	Variáveis		
	Calagem	Lodo de esgoto	m_{Cu} (mg) ⁽²⁾
SS1	Sim	Sim	0
SS2	Sim	Sim	10
SS3	Sim	Sim	20
SS4	Sim	Sim	40
NS1	Não	Sim	0
NS2	Não	Sim	10
NS3	Não	Sim	20
NS4	Não	Sim	40
NN1	Não	Não	0
NN2	Não	Não	40
NN3	Não	Não	80
NN4	Não	Não	160

(1) Nos tratamentos NN a incorporação do metal foi realizada diretamente na camada superficial do solo (10 cm).

(2) massa de cobre incorporada via $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 2 mostra algumas características químicas do solo LVdf nos diferentes tratamentos. Pode-se observar que a calagem foi eficiente para a correção do pH do solo nos tratamentos SS. Nota-se também que houve aumento significativo ($P < 0,001$) da porcentagem de saturação de bases e da CTC nestes tratamentos e, igualmente, diminuição dos teores e da fitotoxicidade do alumínio. A presença de lodo de esgoto (47%

de MO) nos tratamentos SS e NS foi o principal aspecto responsável pelo aumento de matéria orgânica nos solos. Dados semelhantes foram observados por Bezerra e colaboradores.² Os níveis de cobre fitodisponível, estimados com extrator M-1, aumentaram em função das doses de cobre nos tratamentos. Obviamente, esta elevação foi maior nos tratamentos NN que também apresentaram diminuição de fósforo lábil evidenciando interação antagônica referente à disponibilidade de cobre e fósforo para plantas.

Tabela 2. Principais características do solo LVdf após calagem e incorporação de lodo de esgoto nas unidades experimentais

Tratamentos	pH água	Al ³⁺	P	Cu ²⁺	MO	V%	CTC
		µg g ⁻¹			%		µmol _c g ⁻¹
SS1	6,05 b	nd a	13,5 e	20,1 a	3,10 b	64,2 c	118 b
SS2	6,04 b	nd a	14,5 e	29,4 ab	3,05 b	65,9 c	119 b
SS3	6,05 b	nd a	14,9 e	40,0 b	2,97 b	63,2 c	118 b
SS4	6,03 b	nd a	12,1 de	63,3 cd	3,08 b	63,5 c	115 b
NS1	5,21 a	49 b	12,6 e	19,1 a	3,20 b	36,3 b	101 a
NS2	5,22 a	54 b	13,5 e	28,6 ab	3,19 b	33,6 ab	101 a
NS3	5,28 a	53 b	12,4 de	35,2 b	3,15 b	33,6 ab	101 a
NS4	5,22 a	54 b	10,7 d	58,7 c	3,18 b	33,1 ab	104 ab
NN1	5,20 a	90 c	8,41 c	17,8 a	2,28 a	33,9 ab	94 a
NN2	5,21 a	79 d	4,29 b	75,2 d	2,37 a	35,1 ab	99 a
NN3	5,15 a	78 d	2,72 ab	105 e	2,36 a	31,3 ab	98 a
NN4	5,09 a	89 c	2,15 a	160 f	2,14 a	29,7 a	99 a
<i>P</i>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

SS: com calagem e lodo, NS: sem calagem e com lodo, NN: sem calagem e lodo. nd: não detectado; MO: Matéria orgânica = carbono orgânico x 1,724; V%: Porcentagem de saturação de bases, $V\% = \frac{100(Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+)}{CTC}$; CTC: Capacidade de troca catiônica em termos de carga, $CTC = H + Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ e K^+ . Valores seguidos de letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

A variação dos teores de cobre fitodisponível em função da concentração total do metal nos solos é mostrada na Figura 1. Nos tratamentos SS e NS observa-se uma relação linear entre os diferentes teores de cobre, enquanto que nos tratamentos NN nota-se um aumento exponencial. Em solos, metais tendem a entrar em equilíbrio na interface sólido-líquido, que pode ser alcançado quando a capacidade de retenção é ultrapassada. A relação exponencial nos tratamentos NN evidencia esta situação de equilíbrio. De fato, dentre os solos derivados do basalto na região de Maringá, o solo LVdf apresenta a mais baixa capacidade de

adsorção/complexação frente ao cobre e, igualmente, a menor estabilidade dos complexos formados.¹²

Nos tratamentos SS e NS a capacidade de adsorção/complexação parece não ter sido alcançada. A disposição dos dados para SS e NS (Figura 1) sugere que o pH exerceu influência moderada na complexação do cobre. Assim, acredita-se que ligações eletrostáticas pH-dependentes pouco influenciaram o fenômeno de complexação/adsorção, o qual foi governado por ligações covalentes e/ou coordenativas com a possível formação de complexos de esfera interna.^{13,14}

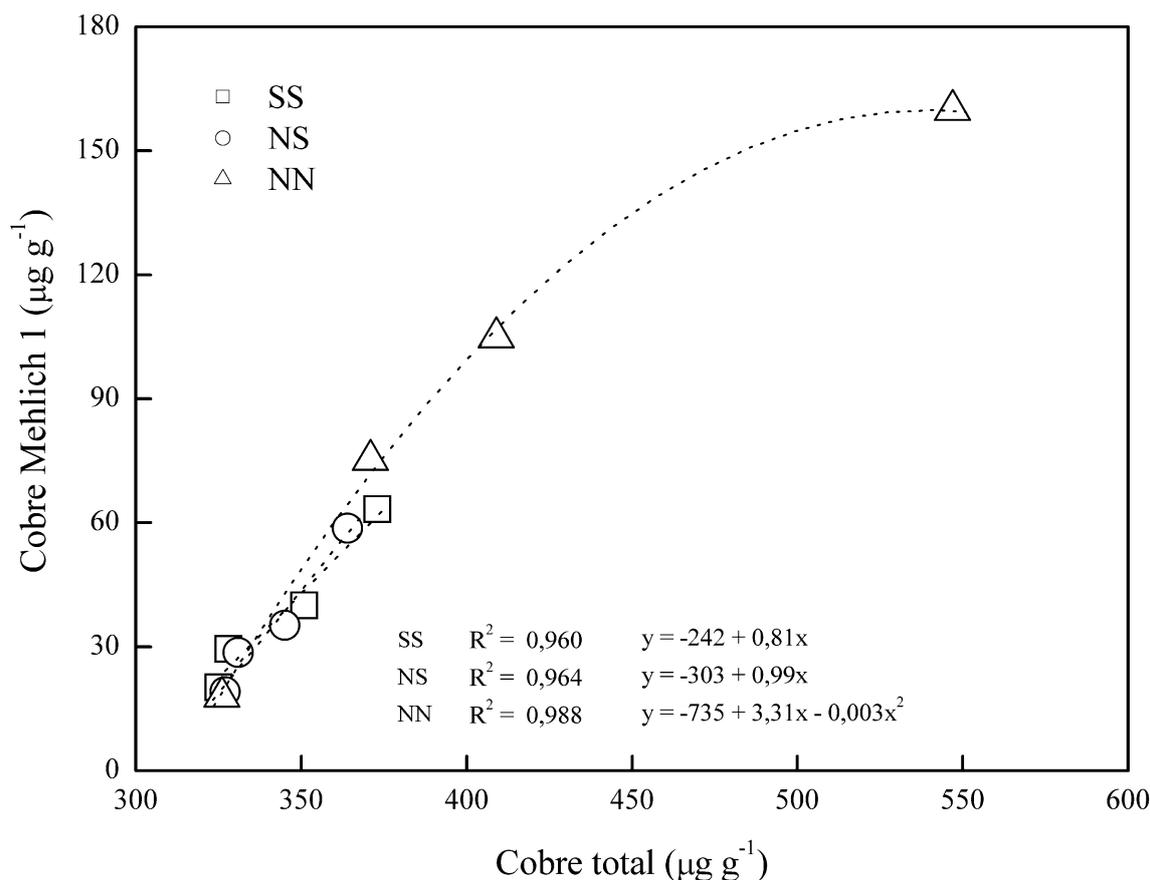


Figura 1. Concentração de cobre extraído com a solução M-1 em função dos teores totais do metal no solo. Regressões significativas ao nível de 95% ($\alpha = 0,05$) pelo Teste F

Apesar de apresentar baixa capacidade de retenção, o solo LVdf possui teores elevados de óxidos de Fe que exercem papel essencial na complexação de metais em latossolos.¹² Acredita-se que a adição de lodo de esgoto contribuiu para o aumento da capacidade de retenção de nos tratamentos SS e NS por meio do recobrimento de partículas de óxidos de Fe com matéria orgânica. Este mecanismo também explica a complexação do cobre independentemente do pH. Zachara e colaboradores¹⁵ observaram que substâncias húmicas de elevada massa molar são prontamente adsorvidas na superfície de minerais em detrimento a estruturas orgânicas mais simples. Au e colaboradores¹⁶ verificaram que a carga superficial da hematita é aumentada em função deste recobrimento, sendo que as partículas recobertas fornecem cargas negativas em

uma extensa faixa de pH do solo. Sabe-se também que a variação na carga superficial de minerais implica em diferentes perfis de adsorção/complexação de metais no ambiente.

A Figura 2 mostra a produção de matéria seca das plantas. Observa-se uma diferença significativa entre os tratamentos SS e NS. Esta diferença é explicada pela elevação do teor de Ca^{2+} (calagem) e redução do Al^{3+} . A adição de cobre no lodo de esgoto não alterou a produtividade das plantas, enquanto que nos tratamentos NN observou-se redução da massa seca em função das doses elevadas de cobre incorporadas ao solo. Neste caso, a toxicidade do Al^{3+} e a diminuição nos níveis de fósforo lábil foram os principais responsáveis pela redução da produtividade.

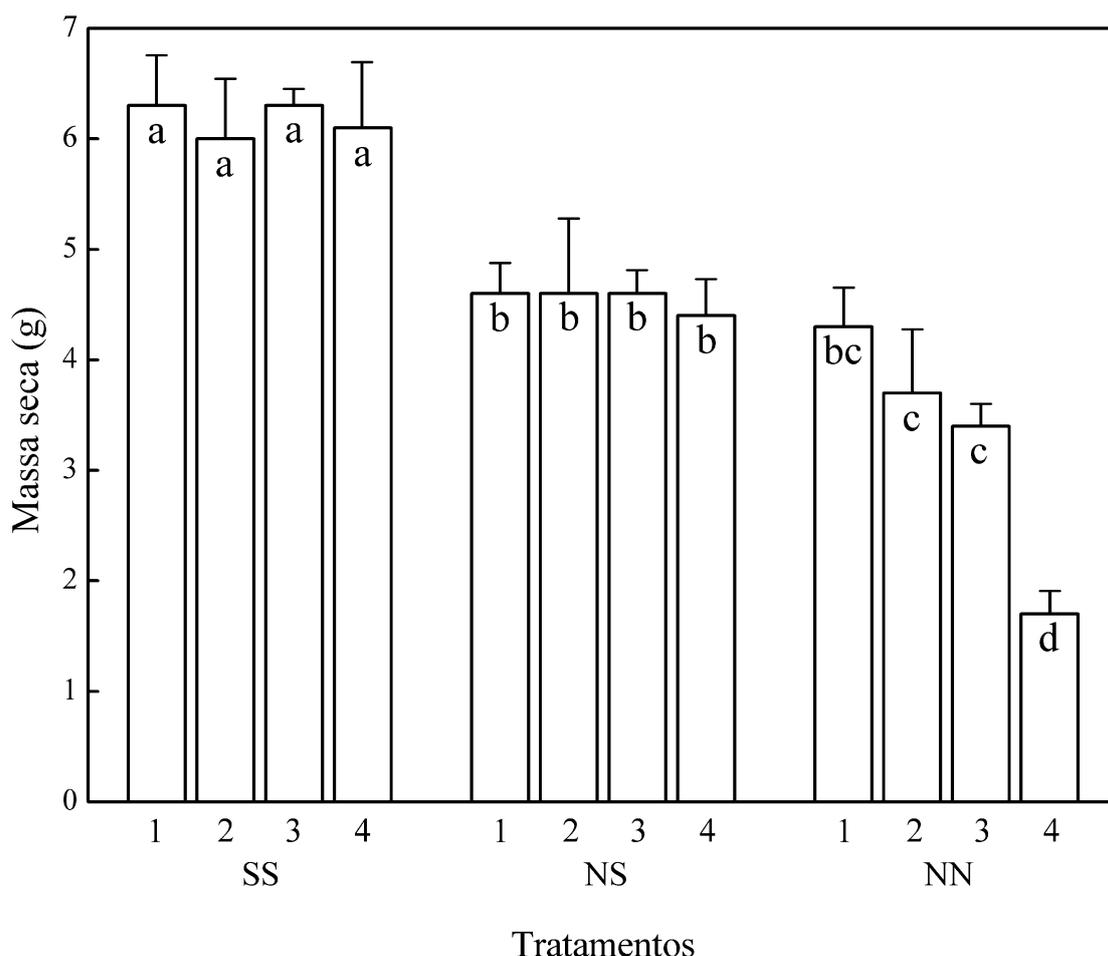


Figura 2. Massa seca da parte aérea das plantas. Médias seguidas de letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a 95% de confiança

Os níveis de cobre determinados na parte aérea e nas raízes e das plantas são mostrados na Figura 3 em função dos teores fitodisponíveis de cobre no solo. Nos tratamentos SS e NS os níveis de cobre na parte aérea se mantiveram entre 12 e 14 $\mu\text{g g}^{-1}$, faixa considerada aceitável para plantas de alface. Nas raízes foram determinadas concentrações na faixa de 40 a 65 $\mu\text{g g}^{-1}$. É usual a ocorrência de níveis mais elevados de cobre nas raízes. Entretanto, a absorção e a translocação dependem da concentração no solo e do tipo de espécie vegetal.¹⁷

No tratamento NN existe uma elevação considerável de cobre nos tecidos vegetais em função do aumento dos teores do metal fitodisponível (M-1). Na parte aérea observa-se uma relação polinomial crescente entre os

dois parâmetros, enquanto que nas raízes nota-se uma correlação exponencial ($R^2 = 0,991$) tendendo à linearidade ($R^2 = 0,935$). Este comportamento indica que, sob doses baixas de cobre, o metal permaneceu imobilizado no sistema radicular das plantas sendo gradualmente acumulado. Neste caso, a concentração de cobre nas raízes foi relativamente proporcional à quantidade do metal fitodisponível no solo. Quando a concentração de cobre fitodisponível tornou-se maior que 120 $\mu\text{g g}^{-1}$, o sistema radicular se mostrou incapaz de reter o metal que foi translocado para o restante do vegetal. As raízes da planta, portanto, exerceram papel essencial no mecanismo de absorção do cobre, governando sua translocação para a parte aérea.¹⁸

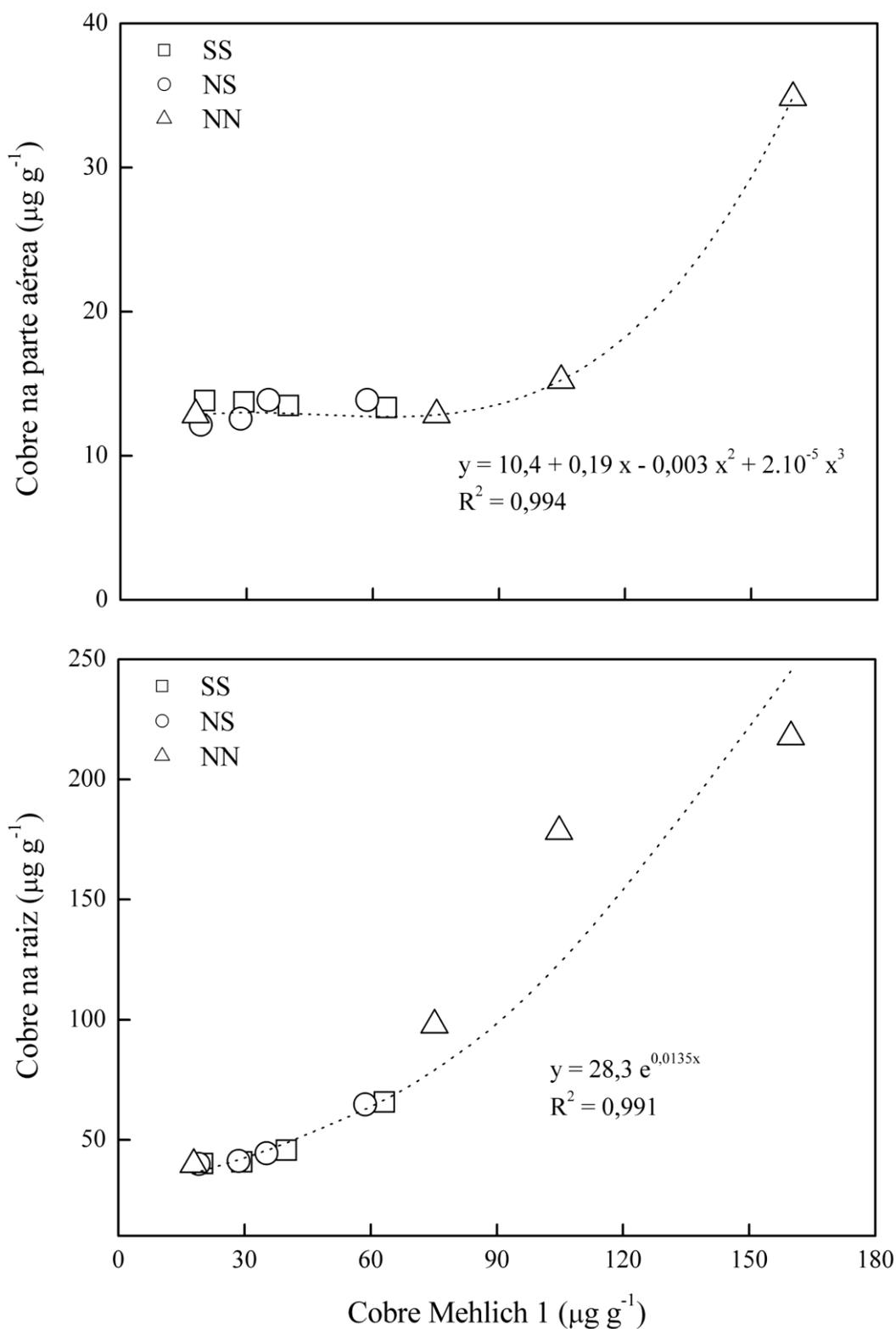


Figura 3. Concentrações de cobre na raiz e na parte aérea das plantas-teste em função do teor do metal no solo extraído a partir da solução de Mehlich 1. Regressões significativas ao nível de 99,5% ($\alpha = 0,005$) pelo Teste F

Para elementos químicos metálicos que se acumulam na parte aérea de vegetais, existe uma expectativa de que a concentração do metal no tecido vegetal apresente uma correlação razoável com a concentração fitodisponível obtida via diferentes extratores químicos.¹⁹ De maneira análoga, o acúmulo de metais nas raízes nem sempre leva a uma correlação significativa entre os dois parâmetros.^{4,20} Entretanto, neste trabalho, a concentração de cobre na parte aérea não refletiu a verdadeira fitodisponibilidade do metal.¹⁹ Alguns trabalhos descritos na literatura têm sugerido a avaliação da disponibilidade de metais para plantas em função dos níveis determinados no sistema radicular como alternativa à concentração dos metais na parte aérea.^{21,22} Entretanto, protocolos de amostragem e limpeza dos tecidos vegetais ainda precisam ser desenvolvidos e validados para este fim.

Além da interação antagônica com o fósforo, outros fenômenos bioquímicos, mediados pela presença de concentrações elevadas de cobre, podem causar efeitos fitotóxicos. Dentre estes fenômenos destacam-se a complexação de metais por bioligantes, tais como fitoquelatinas e ácidos orgânicos, o estresse oxidativo e a compartimentação de metais nos vacúolos celulares.²³ Em trabalho recente, Kopittke e colaboradores²⁴ observaram que doses elevadas de cobre em solução provocaram a redução de 50% da massa úmida das raízes e da parte aérea de plantas-teste (*Urochloa mosambicensis*). Mostraram também que depósitos do metal nos vacúolos foram os principais responsáveis pela diminuição da massa do sistema radicular e pela ocorrência de alterações morfológicas nas raízes. Neste trabalho, análises manuais durante a amostragem dos tecidos vegetais evidenciaram a presença de raízes finas, curtas e quebradiças nos tratamentos NN3 e NN4. Neste caso, é possível que o acúmulo de cobre nas raízes tenha provocado também alterações morfológicas no tecido vegetal, uma vez que houve, nos tratamentos supramencionados, redução significativa ($P < 0,01$) da produtividade (Figura 2).

O conhecimento da dinâmica de metais no sistema solo-planta tem sido considerado o principal aspecto na definição de normas e de valores máximos permitidos para inúmeras espécies metálicas. Com base no comportamento do metal no solo e nas plantas de alface, os resultados mostrados neste trabalho indicam que a reciclagem agrícola de lodo de esgoto, em solos similares ao LVdf, constitui alternativa viável mesmo quando os níveis de cobre no lodo mostrarem-se elevados. Entretanto, é importante mencionar que estudos assessórios envolvendo a mobilidade de metais em solos são igualmente importantes para o estabelecimento de normas e condutas a serem seguidas.

A Agência Americana de Proteção do Ambiente preconiza que a lixiviação de metais em solos tratados com lodo é baixa devido à formação de metalo-complexos orgânicos estáveis.²⁵ Entretanto, outros autores mostram que a mobilidade de metais como o cobre aumenta anos depois da aplicação do lodo.^{26,27} McBride e colaboradores²⁷ observaram que 40% do total de cobre se perdeu para o meio 15 anos após a aplicação de lodo de esgoto devido a formação de complexos orgânicos hidrofílicos. Han e Thompson²⁸ mostraram que a quantidade de sítios de complexação em compostos hidrofílicos é maior que nos demais compostos orgânicos presentes em lodos de estações de tratamento anaeróbico. Todos estes aspectos evidenciam a necessidade de se considerar a variável tempo em estudos de reciclagem agrícola de lodos de esgoto.

4. Conclusões

A utilização de lodo de esgoto enriquecido com cobre em um solo característico do território brasileiro contribuiu para o aumento de matéria orgânica nos solos. Consequentemente, o cobre adicionado permaneceu retido no solo contendo lodo,

provavelmente, por meio de interações não-dependentes do pH. A produtividade de plantas de alface não foi alterada pela adição do lodo enriquecido com cobre considerando-se, neste caso, o tipo de solo estudado e as doses de metal utilizadas. Na ausência de lodo de esgoto, doses elevadas de cobre reduziram a produtividade e prejudicam o desenvolvimento dos tecidos vegetais. Observou-se ainda correlação significativa entre a concentração de cobre fitodisponível e os níveis do metal determinados nas raízes das plantas de alface. Apesar dos resultados satisfatórios, é importante mencionar que estudos acessórios envolvendo a mobilidade do cobre em solos contendo teores elevados de matéria orgânica devem ser realizados. Finalmente, a reciclagem agrícola de lodo de esgoto em solos similares ao LVdf constitui alternativa viável desde que aspectos ambientais e temporais sejam considerados.

Agradecimentos

Ao CNPq e à D. Galli pelo apoio técnico.

Referências Bibliográficas

- ¹ Wei, Y.; Liu, Y. Effects of sewage sludge compost application on crops and cropland in a 3-year field study. *Chemosphere* **2005**, *59*, 1257. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ² Bezerra, F. B.; de Oliveira, M. A. C. L.; Perez, D. V.; de Andrade, A. G.; Meneguelli, N. A. Lodo de esgoto em revegetação de área degradada. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* **2006**, *41*, 469. [[CrossRef](#)]
- ³ Basta, N. T.; Ryan J. A.; Chaney, R. L. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality* **2005**, *34*, 49. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴ Menzies, N. W.; Donn, M. J.; Kopittke, P. M. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental Pollution* **2007**, *145*, 121. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵ 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* **1998**, *27*, 1071. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Hamon, R. E.; Holm, P. E.; Lorenz, S. E.; McGrath, S. P.; Christensen, T. H. Metal uptake by plants from sludge-amended soils: caution is required in the plateau interpretation. *Plant and Soil* **1999**, *216*, 53. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Fuentes, D.; Disante, K. B.; Valdecantos, A.; Cortina, J.; Vallejo, V. R. Response of *Pinus halepensis* Mill. seedlings to biosolids enriched with Cu, Ni and Zn in three Mediterranean forest soils. *Environmental Pollution* **2007**, *145*, 316. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸ Almeida, V. C.; Lenzi, E.; Favero, L. O. B.; Luchese, E. B. Avaliação do teor de alguns metais e de nutrientes de lodos de estações de tratamento de esgoto de Maringá. *Acta Scientiarum* **1998**, *20*, 419. [[Link](#)]
- ⁹ EMBRAPA. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. 2a. ed. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Brasília, 2009.
- ¹⁰ Palácio, S. M.; Luchese, E. B.; Lenzi, E. Comparação dos extratores Mehlich-1 e Bray-1 com o coletor a base de óxido de ferro na avaliação do fósforo no solo. *Acta Scientiarum* **2000**, *22*, 1151. [[Link](#)]
- ¹¹ Griepink, B.; Muntau, H.; Colinet, E. Certification of the contents of some heavy metals (Cd, Co, Cu, Mn, Hg, Ni, Pb and Zn) in three types of sewage sludge. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1984**, *318*, 490. [[CrossRef](#)]
- ¹² Sodré, F. F.; Lenzi, E.; da Costa, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova* **2001**, *24*, 324. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Silveira, M. L. A.; Alleoni, L. R. F.; Guilherme, L. R. G. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola* **2003**, *60*, 793. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Silveira, M. L.; Chang, A. C.; Alleoni, L. R. F.; O'Connor, G. A.; Berton, R. Metal-Associated

- Forms and Speciation in Biosolids-Amended Oxisols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **2007**, *38*, 851. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Zachara, J. M.; Resch, C. T.; Smith, S. C. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1994**, *58*, 553. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Au, K.-K.; Penisson, A. C.; Yang, S.; O'melia, C. R. Natural organic matter at oxide/water interfaces: complexation and conformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1999**, *63*, 2903. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Gharbi, F.; Rejeb, S.; Ghorbal, M. H.; Morel, J. L. Plant response to copper toxicity as affected by plant species and soil type. *Journal of Plant Nutrition* **2005**, *28*, 379. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Kabata-Pendias, A.; *Trace elements in soils and plants*, 3a. ed., CRC Press: Boca Raton, 2000.
- ¹⁹ Badilla-Ohlbaum, R.; Ginocchio, R.; Rodriguez, P. H.; Céspedes, A.; González, S.; Allen, H. E.; Lagos, G. E. Relationship between soil copper content and copper content of selected crop plants in central Chile. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2001**, *20*, 2749. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Ali, N. A.; Bernal, M. P.; Ater, M. Tolerance and bioaccumulation of copper in *Phragmites australis* and *Zea mays*. *Plant and Soil* **2002**, *239*, 103. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Rooney, C. P.; McLaren, R. G.; Cresswell, R. J. Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot. *Water, Air, & Soil Pollution* **1999**, *116*, 535. [[CrossRef](#)]
- ²² Chaignon, V.; Hinsinger, P. A biotest for evaluating copper bioavailability to plants in a contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* **2003**, *32*, 824. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²³ Larcher, W.; *Ecofisiologia vegetal*, 1a. ed., Rima Artes e Textos: São Carlos, 2000.
- ²⁴ Kopittke, P. M.; Asher, C. J.; Blamey, F. P. C.; Menzies, N. W. Toxic effects of Cu^{2+} on growth, nutrition, root morphology, and distribution of Cu in roots of Sabi grass. *Science of the Total Environment* **2009**, *407*, 4616. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁵ USEPA. *Technical support document for land application of sewage sludge*. U.S. Environmental Protection Agency: Washington, 1992.
- ²⁶ Egiarte, G.; Pinto, M.; Ruíz-Romera, E.; Camps Arbestain, M. Monitoring heavy metal concentrations in leachates from a forest soil subjected to repeated applications of sewage sludge. *Environmental Pollution* **2008**, *156*, 840. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁷ McBride, M. B.; Richards, B. K.; Steenhuis, T.; Russo, J. J.; Sauvé, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science* **1997**, *162*, 487. [[Link](#)]
- ²⁸ Han, N.; Thompson, M. L. Copper-binding ability of dissolved organic matter derived from anaerobically digested biosolids. *Journal of Environmental Quality* **1999**, *28*, 939. [[CrossRef](#)]