## EFEITO DO LODO DE ESGOTO NA ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE COMPLEXOS ORGANO-METÁLICOS NA SOLUÇÃO DO SOLO

**D.V.** Pérez<sup>(1)\*</sup>, R.C. de Campos<sup>(2)</sup>, J.R. de Macedo<sup>(1)</sup>, N. do A. Meneguelli<sup>(1)</sup>. (1)Embrapa-Solos, R. Jardim Botânico, 1024, Rio de Janeiro (RJ), Rio de Janeiro (RJ), 22.460-000, (2)Departamento de Química, PUC-RJ; R.Marques de São Vicente, 225; Rio de Janeiro (RJ); 22453-900.

\* e-mail: daniel@cnps.embrapa.br

Nas últimas décadas, visando a despoluição dos rios, os esgotos de algumas cidades começaram a ser tratados, resultando na produção de um lodo rico em matéria orgânica e nutrientes, denominado lodo de esgoto ou biossólido, que necessita de uma adequada disposição final. Entre as diversas alternativas existentes para a utilização do lodo de esgoto, a que o destina para fins agrícolas apresenta-se como uma das mais convenientes, pois, como o lodo é rico em nutrientes e com alto teor de matéria orgânica, é amplamente recomendada sua aplicação como condicionador de solo e/ou fertilizante. No entanto, a utilização indiscriminada desse material como fertilizante pode causar alterações nas formas e nos teores de metais, tanto na fase sólida quanto na líquida do solo, com consequências ainda pouco conhecidas para nossas condições. Neste contexto, os complexos orgânicos compõem uma das principais formas em que os elementos Al, Fe e Mn ocorrem na solução do solo (Sposito, 1989). Como a diferença de massa molecular, que se reflete em tamanho, é bastante grande e ntre os dois principais componentes húmicos do solo (ácidos húmicos e fúlvicos), a sua separação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), usando coluna de separação por exclusão de tamanho, pode ser um bom modo de determinação dessas espécies metálicas. É, portanto, o objetivo do presente trabalho, estudar o impacto causado pelo uso agrícola do lodo de esgoto, de origem doméstica/industrial, na evolução das formas organo-metálicas de Al, Fe e Mn na solução do solo.

As amostras foram coletadas em um ensaio, já instalado no campo experimental da Embrapa CNPMA, localizado em Jaguariúna (SP), em Latossolo Vermelho Distroférrico (textura argilosa). As parcelas amostradas constaram de uma Testemunha Absoluta, 40 e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo de Franca-SP (base úmida), fornecido pela SABESP, e de uma outra de Mata próxima. A profundidade de coleta foi de 0-15cm, aproximadamente. Para a extração da solução do solo, utilizou-se a velocidade de centrifugação de 2.260 g por 60 minutos (Pérez et al., 2002) nas amostras frescas, ou seja, com a umidade de campo. A amostragem ocorreu no dia 20 de dezembro de 2001, início do novo plantio da cultura do milho. Vale ressaltar que, como prática cultural e experimental, aplicou-se uma nova dose de lodo e de cálcario em setembro. Para a determinação dos complexos húmicos, na solução do solo, utilizou-se a combinação da técnica de separação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com coluna de exclusão de tamanho (Superdex 75 HR 10/30) e a detecção por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. Para isso, usou-se o cromatógrafo Perkin-Elmer, modelo 1022LC Plus, acoplado com bomba da Perkin Elmer, série 200LC, e detector com arranjo de diodo (DAD) da Perkin-Elmer, modelo 235C. Após a injeção da amostra (100μL), o eluente foi separado em frações de 300 µL obtidas por intermédio de um coletor automático (LKB-RediFrac) da Pharmacia. Todas as frações foram acidificadas e mantidas em geladeira para posterior análise. A determinação dos metais, em cada fração recolhida, foi realizada em espectrômetro de absorção atômica da Analytik Jena modelo AAS ZEEnit 60 dotado de forno de grafite aquecido transversalmente. A solução do solo foi eluída no fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup> com uma solução de 0,01 mol L<sup>-1</sup> NaCl como eluente. O volume morto da coluna (6,8 mL) foi estabelecido com solução de Blue Dextran e o volume total de permeação (17,8 mL) com acetona. A linearidade da coluna foi determinada com soluções dos seguintes padrões de

calibração de massa molecular: ovalbumina, albumina, ribonuclease A, chymotrypsinogen A, Aprotinina e vitamina B12.

Há uma grande similaridade entre os cromatogramas, da eluição em NaCl, dos quatro tipos de manejo estudados: mata, plantio convencional (Absoluta), 40 e 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto. Somente um "ombro", formado no tempo de retenção de 11,6 minutos, aproximadamente, aparece nos solos cultivados, mas não na mata (Figura 1). Com respeito aos metais, verificou-se que o cultivo convencional do milho (Absoluta) levou a uma maior incidência de picos de Mn e Al não associados a picos de UV, quando comparado à amostra da mata (Tabela 1). A exceção foi o Fe. Contudo, deve se considerar que o solo em questão apresenta presença marcante de óxidos de ferro que se associam muito facilmente a compostos orgânicos. A solução do solo das duas amostras que sofreram a aplicação das diferentes doses de lodo para cultivo apresentou um comportamento singular, provavelmente relacionado ao volume e tipo de lodo usado. A tendência da amostra 40 t ha<sup>-1</sup> foi apresentar grande concentração de Fe e Mn e, em menor proporção, Al, associada aos picos de UV obtidos em tempos de retenção mais próximos ao volume morto da coluna. Já a tendência da amostra 80 t ha<sup>-1</sup> foi apresentar maiores concentrações desses metais em tempos de retenção maiores. O lodo é um material no qual o processo de humificação já se desenvolveu a ponto de produzir substâncias húmicas, em que predominam os compostos de menor massa molecular, principalmente os ácidos fúlvicos. Quando aplicado ao solo, passa a sofrer novo processo de decomposição que, aparentemente, pode culminar com o processo de agregação capitaneado, provavelmente, por pontes com os metais. Tal ocorrência foi observada para a amostra de 40 t ha<sup>-1</sup>. Contudo, a amostra de 80 t ha<sup>-1</sup> representa uma elevada quantidade de material orgânico adicionada ao solo e, provavelmente, não houve tempo suficiente para a sua transformação. Por essa razão, é provável que os compostos orgânicos, presentes na solução desse solo e eluídos em coluna de exclusão, ainda guardem uma certa semelhança com o que se espera do lodo, ou seja, que os metais estejam ligados aos compostos de menor massa molecular.

Os resultados, assim obtidos pela especiação em coluna de exclusão e eluição em NaCl  $0.01~{\rm mol~L^{-1}}$ , foram coerentes com as formas de manejo de solo estudadas.

Tabela 1. Percentual de Mn, Fe e Al associados a picos de absorvância (UV), eluídos em NaCl, em função do manejo do solo.

Amostra	Mn	Fe	Al
Mata	11% (7,0)	ND	16%
	28% (intermediários)	25%	37%
	22% (16,5)	35%	19%
Absoluta	ND (6,8)	2%	10%
	17% (intermediários)	75%	25%
	ND (16,7)	6%	16%
40 t ha <sup>-1</sup>	51% (6,9)	81%	20%
	23% (intermediários)	7%	37%
	ND(16,1+17,3)	3%	15%
80 t ha <sup>-1</sup>	ND (6,8)	5%	11%
	20% (intermediários)	47%	24%
	73% (15,8 + 17,5)	35%	45%

ND significa não detectado. Em parênteses encontram se os tempos de retenção (min).

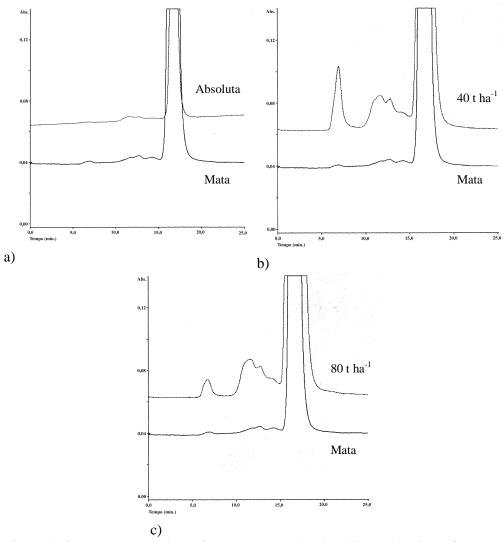


Figura 1. Cromatogramas de exclusão por tamanho da solução do solo, referentes as amostras coletadas em Latossolo Vermelho sob mata e sob cultivo de milho convencional-Absoluta (a) ou com aplicação de: (b) 40 e (c) 80 t ha<sup>-1</sup> de lodo, eluídas em NaCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

## CITAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

PÉREZ, D.V.; CAMPOS, R.C. de; NOVAES, H.B. Soil Solution Charge Balance for Defining the Speed and Time of Centrifugation of Two Brazilian Soils. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 33(13/14): 2021-2036. 2002.

SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1989. p.3-21.