

ABSORPTION POTENTIAL OF HEAVY METALS AND DIOXINS IN *Brassica juncea* USING ORGANIC COMPOST AND BIOSLUDGE FROM AN EUCALYPTUS KRAFT BLEACHED PULP MILL

M. A. S. L. Guerra^{1*}, C. M. Silva^{2*}, H. A. V. Rossoni^{1*}, A. A. Rezende^{3*}, A. B. Landim^{**}, S. T. Carvalho^{**}.

^{1*}Master's Student, ^{2*}Full Professor, ^{3*}Associate Professor, ^{*}Forest Engineering Department, Federal University of Viçosa, 36570-000 - Viçosa - MG - Brazil. E-mail: <mudado@ufv.br>

^{**}Celulose Nipo-Brasileira - Cenibra, Brazil.

ABSTRACT

Bleached kraft pulp mills biosolids can have traces of heavy metals and organochlorine compounds. Although most mills use ECF (Elemental chlorine free) bleaching sequences, organochlorine compounds are still present in the pulp and in the effluent due to the use of chlorine dioxide in these bleaching stages. The present research evaluated the absorption potential of heavy metals and organochlorine compounds (PCDD and PCDF) by *Brassica juncea* when substrate of biosolids of an activated sludge plant and compost from biosolids of an activated sludge plant and bark of an Eucalyptus bleached kraft pulp mill mixed with soil were used. Thirteen different mixtures were tested: 100% of soil; 100% of sludge; 100% of compost; 75% of sludge or compost + 25% of soil; 50% of sludge or compost + 50% of soil; 25% of sludge or compost + 75% of soil; 10% of sludge or compost and 90% and 1% of sludge or compost + 99% of soil. The plants were cultivated in 0,63 dm³ vessel in greenhouses during 65 days. It was monitored the following parameters in the substrate and in the plant: Fe, Mn, Pb, Ni, Cu, Zn, Cr, Cl, C and AOX. The PCDD and PCDF content were measured only from the experiment where the *Brassica juncea* presented the best leaf growth. The heavy metal content in the soil after the biosolids application was within the Brazilian legal standards for compost soil application. Traces of PCDD e PCDF were found in the substrate in concentration less than 0.5 ng I-TEQ/kg (ppt). These values were lower than those of the C1 highest quality criteria of 17 ng I-TEQ/kg from Quebec, Canada, which was derived from a German criteria based on a best achievable approach for yard and garden clippings. As expected, it was not detected any trace of PCDD e PCDF in the leaves of *Brassica juncea*.

Keywords: Biosolids, PCDD, PCDF, heavy metals, kraft pulping

INTRODUÇÃO

A indústria de celulose Kraft branqueada gera uma grande quantidade de resíduos sólidos, que necessita de tratamento e/ou disposição final adequados.

Os principais resíduos gerados no processo são: a casca de eucalipto proveniente do descascamento das toras, o lodo primário e biológico da estação de tratamento de efluentes e os dregs que são impurezas retiradas na etapa de recuperação química do licor apresentando características alcalinas.

Uma das alternativas de tratamento e disposição que vem sendo adotada pelas empresas é a compostagem dos resíduos orgânicos. Há uma tendência na indústria de se produzir composto orgânico a partir do lodo biológico da estação de tratamento de efluentes misturado com as cascas de eucalipto. Geralmente o composto orgânico produzido vem sendo utilizado nos plantios de Eucalipto ou comercializado.

No entanto, existem dúvidas quanto à segurança ambiental no uso do composto orgânico devido ao histórico de formação dos organoclorados (Dioxinas e Furanos) no branqueamento das indústrias de celulose, embora se saiba que a formação destes compostos está associada à utilização do cloro elementar. Atualmente, a maioria das indústrias brasileiras substituiu completamente o cloro elementar pelo dióxido de cloro em seqüências denominadas ECF (Elemental Chlorine Free) favorecendo a diminuição da formação destes compostos.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a absorção pelo cultivo de mostarda lisa (*Brassica juncea*) de organoclorados (Dioxinas e Furanos) e metais pesados, presentes no lodo biológico provenientes da estação de tratamento e o composto orgânico produzido com lodo biológico e casca de eucalipto gerados pela empresa Celulose Nipo-Brasileira – CENIBRA, para que se possa fazer a utilização deste material para fins agrícolas.

MATERIAL E MÉTODOS

Instalação do experimento

O experimento foi conduzido em estufa do Departamento de Engenharia Florestal, no período de 08/10/2005 a 27/11/2005, na Universidade Federal de Viçosa (UFV).

O solo utilizado no experimento foi retirado no município de Viçosa, MG, sendo classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo. As amostras de solo retiradas foram secas ao ar e passadas por uma peneira de malha de 4,0 mm de abertura. O composto orgânico e o lodo biológico foram fornecidos pela empresa Celulose Nipo-Brasileira - CENIBRA, sendo o primeiro produzido por um processo de compostagem aeróbio em leiras estáticas a partir dos resíduos sólidos industriais (casca de eucalipto triturada e lodo biológico), já o segundo foi retirado da linha de recirculação de lodo biológico do processo de

tratamento secundário por lodos ativados da estação de tratamento de efluentes da empresa.

Condução do experimento

A semeadura do cultivar de mostarda lisa (*Brassica juncea*), foi feita em bandejas de isopor perfuradas, com aproximadamente 10 cm de profundidade, que foram preenchidas com vermiculita utilizada como substrato. O transplante das mudas foram feitos após 22 dias de semeadura, e a colheita após 51 dias do transplante. As irrigações foram feitas colocando-se 50 ml de água deionizada em cada vaso, diariamente.

Amostragem das plantas

As plantas foram colhidas após 51 dias do transplante, cortadas rentes à superfície dos substratos. A matéria seca foi obtida após secagem em estufa de circulação forçada de ar à temperatura de 60°C, até atingir peso constante. Posteriormente foram moídas em moinho tipo Wiley, com peneira de 20 mesh.

A extração das plantas foi feita via úmida contidos em 0,5 g de amostra com ácido nítrico p.a. (65%) e ácido perclórico p.a. (70%), onde foram determinados: Fe, Mn, Pb, Ni, Cu, Zn e Cr por espectrofotometria de plasma (EMBRAPA, 1999).

Amostragem e Análise dos substratos

Os substratos foram secos em uma estufa à 105°C, e posteriormente moídos. Para a extração dos substratos utilizou-se as metodologias apresentados em EMBRAPA – CNPS (1997), para todos os parâmetros mencionados.

O carbono orgânico foi determinado pelo Método Walkley & Black que utiliza o dicromato em meio ácido como oxidante dos compostos orgânicos contidos em amostra de 0,1g de TSFA. A extração de Zn, Mn, Fe e Cu trocáveis utilizou a solução extratora Mehlich-1 (HCL 0,05 mol.L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol.L⁻¹). Já a extração do Cr, Ni, e Pb foi feita com extrator Mehlich modificado (HCL 0,05 mol.L⁻¹ + H₂SO₄ 0,025 mol.L⁻¹) e a sua leitura foi feita por espectrofotometria de absorção atômica.

As concentrações de Cl⁻ foram determinadas no extrato de saturação por titulação com nitrato de prata (AgNO₃) em presença de dicromato de potássio (K₂CrO₄) como indicador. As concentrações de AOX foi determinada segundo a Norma SCAN – W 9:89. As amostras foram submetidas a pré-tratamento ácido e o conteúdo de haletos foi determinado por pirólise da amostra devidamente filtrada com carvão ativo.

Análise de Dioxinas e Furanos

Para as análises de dioxinas e furanos dos substratos, foram retiradas amostras acondicionado-as em frascos âmbar previamente lavados com ácido acético (10%), com o objetivo de eliminar interferentes a base de cloro. Após este procedimento as amostras foram enviadas para o laboratório especializado em caixas de isopor, mantendo a temperatura das amostras

abaixo de 4°C. Para as análises foliar, as amostras foram mantidas em sacos zipados de polipropileno (PP).

Tratamento estatístico dos resultados

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 13 tratamentos e três repetições. A unidade experimental consistiu de vasos de polietileno rígido com capacidade de 0,63 dm³. Os tratamentos foram constituídos de: 100% solo; 100% de lodo; 100% de composto orgânico; 75% de lodo ou composto orgânico + 25% de solo; 50% de lodo ou composto orgânico + 50% de solo; 25% de lodo ou composto orgânico + 75% de solo; 10% de lodo ou composto orgânico + 90% de solo e 1% de lodo ou composto orgânico + 99% de solo.

Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância e em casos de significância, para comparação das médias, usou-se o teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Estudou-se a correlação linear entre os parâmetros de Carbono Orgânico, Cl⁻ e AOX (halógenos orgânicos adsorvíveis em carbono ativado).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Metais Pesados

De acordo com as concentrações de metais pesados (Tabela 1), pode-se observar que as mesmas encontram-se relativamente inferiores aos limites máximos, propostos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2002) que são de 500 mg Pb.kg⁻¹, 500 mg Cu.kg⁻¹, 1.500 mg Zn.kg⁻¹, 300 mg Cr.kg⁻¹, 100 mg Ni.kg⁻¹, para sua aplicação na agricultura. Entretanto, deve-se considerar que a mobilidade destes metais no solo dependerá da forma química sob a qual o metal se apresenta e das características do solo como pH, teor de matéria orgânica, CTC e percentagem de argila, que têm importância fundamental na mobilidade de cátions metálicos (Lopes, et al., 2005), onde esses elementos estarão disponíveis para serem absorvidos pelas plantas.

Os metais Pb e Ni não foram possíveis de serem quantificados nos extratos obtidos. Isso significa que o extrator utilizado, não removeu estes metais em quantidades que pudesse ser medida pelo equipamento de absorção atômica. Já o Cr, não foi quantificado nos tratamentos com adição de lodo biológico, e o Cu nos tratamentos com 1 e 10% de lodo biológico (Tabela 1).

Os maiores valores encontrados de Fe nos substratos foram de 167,97 mg.kg⁻¹ no tratamento com 75% de lodo biológico e 119,92 mg.kg⁻¹ no tratamento com 100% com composto orgânico. Para os teores de Mn disponíveis no substrato, o maior valor encontrado foi 149,62 mg.kg⁻¹ para o tratamento com 100% de composto orgânico e 124,73 mg.kg⁻¹ para 100% com lodo biológico. Os valores de Cu encontrados nos tratamentos com adição de composto orgânico, não foram superiores ao tratamento com 100% de solo apresentando 0,37 mg.kg⁻¹, mas para os tratamentos

com adição de lodo biológico o tratamento com 75% de lodo biológico apresentou 0,87 mg.kg⁻¹. Em relação aos valores encontrados de Zn o tratamento com 100% de lodo biológico apresentou 7,59 mg.kg⁻¹ sendo este o maior valor encontrado e para os substrato com composto orgânico o tratamento com 100% de composto apresentou 4,83 mg.kg⁻¹. O Cr apresentou o maior valor para o tratamento com 100% de composto sendo 0,87 mg.kg⁻¹, e para os tratamentos com lodo biológico este elemento não foi detectado (Tabela 1).

Os valores disponíveis encontrados estão muito abaixo dos níveis informados por Zeitouni (2003), onde as concentrações normais de metais a serem encontradas nos solo são: 1 – 900 mg Zn.kg⁻¹, 2 - 250 mg Cu.kg⁻¹, 0,01 – 2,0 mg Cd.kg⁻¹, 2 - 750 mg Ni.kg⁻¹, 2 - 300 mg Pb.kg⁻¹. De acordo com o mesmo autor, para as concentrações críticas no solo atingirem níveis de toxidez, os valores encontrados teriam que ser superiores aos seguintes valores: 70 - 400 mg Zn.kg⁻¹, 60 - 125 mg Cu.kg⁻¹, 3,0 – 8,0 mg Cd.kg⁻¹, 100 mg Ni.kg⁻¹, 100 - 400 mg Pb.kg⁻¹.

Um estudo realizado por Silva (2006), onde utilizava lodo de esgoto das cidades de Barueri e Franca para cultivo de plantas, os valores encontrados foram: 54.181 - 33.793 mg Fe.kg⁻¹, 429,5 – 349,3 mg Mn.kg⁻¹, 364,4 – 199,6 mg Pb.kg⁻¹, 518,4 – 54,7 mg Ni.kg⁻¹, 1.058 – 239,8 mg Cu.kg⁻¹, 2.821 – 1.230 mg Zn.kg⁻¹, 823,8 – 633,8 mg Cr.kg⁻¹, segundo o autor estes valores encontrados são característicos de lodo de esgoto, apresentando em alguns casos níveis críticos para aplicação no solo.

A baixa concentração de metais pesados apresentados no composto orgânico e no lodo biológico é devido às características da indústria de celulose e papel, onde estes elementos estão presentes na anatomia da madeira e em alguns casos restritos através de corrosões localizadas na indústria, sendo estes carregados para a estação de tratamento de efluentes e retirados junto com o lodo biológico. Posteriormente, este lodo biológico é utilizado para a produção do composto orgânico junto com as cascas de eucalipto.

Tabela 1 – Teores de metais observados dentro de cada tratamento dos substratos. Resultados médios de 3 repetições.

Dosagem	Fe	Mn	Pb	Ni	Cu	Zn	Cr
Composto Orgânico mg.kg⁻¹							
100% solo	22,13 c	2,90 f	nd	nd	0,37 a	0,95 d	0,12 b
100% Composto Org.	119,92 a	149,62 a	nd	nd	0,37 a	4,83 a	0,56 a
75% Comp. + 25% solo	116,41 a	135,24 b	nd	nd	0,33 ab	3,54 b	0,48 ab
50% Comp. + 50% solo	99,58 ab	105,75 c	nd	nd	0,25 ab	2,45 c	0,22 ab
25% Comp. + 75% solo	96,81 ab	67,22 d	nd	nd	0,24 ab	1,49 cd	0,14 b
10% Comp. + 90% solo	68,42 b	26,49 e	nd	nd	0,16 b	1,27 d	0,21 ab
1% Comp. + 99% solo	32,85 c	1,90 f	nd	nd	0,17 b	1,04 d	0,13 b
Lodo Biológico mg.kg⁻¹							
100% solo	22,13 c	2,90 d	nd	nd	0,37 b	0,95 b	0,12
100% Lodo Biológico	76,53 b	124,73 a	nd	nd	0,25 b	7,59 a	nd
75% Lodo + 25% solo	167,97 a	34,72 b	nd	nd	0,87 a	4,81 ab	nd
50% Lodo + 50% solo	79,89 b	24,34 c	nd	nd	0,41 b	2,07 b	nd
25% Lodo + 75% solo	25,10 c	5,95 d	nd	nd	0,07 c	0,68 b	nd
10% Lodo + 90% solo	14,56 c	3,31 d	nd	nd	nd	0,52 b	nd
1% Lodo + 99% solo	15,31 c	1,19 d	nd	nd	nd	0,35 b	nd

Médias seguidas pelas mesmas letras na vertical, dentro de cada grupo de amostra, não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Tukey.

nd = Não determinado, teores abaixo do limite de detecção pelo método analítico empregado.

sm = Massa seca foliar insuficiente, abaixo de 0,1 g.

ns = Efeito não significativo, pelo teste F a 5% de probabilidade.

A capacidade das plantas de acumular elevados níveis de metais pesados (hiperacumulação) foi observada em várias espécies. Esta hiperacumulação depende de vários fatores como: a capacidade genética e a bioviabilidade do metal pela planta (BLAYLOCK, et al., 1997).

De acordo com Epstein et al. (1999) a *Brassica juncea* tem crescimento rápido, alta produção de biomassa e a sua capilaridade pode acumular e translocar concentrações de metais acima de 10.000 mg.kg⁻¹ em baixas quantidades de solo.

Segundo Santos (2005), a *Brassica juncea* é uma das espécies herbácea de plantas mais tolerantes ao excesso de metais pesados no solo, portanto pode ser empregada ao processo de recuperação de áreas contaminadas por estes elementos.

Os resultados encontrados nas plantas do tratamento com 100% de composto orgânico apresentou os maiores valores entre todos os tratamentos propostos como: 5,581 µg Fe.kg⁻¹, 0,019 µg Pb.kg⁻¹, 0,104 µg Ni.kg⁻¹, 0,006 µg Cu.kg⁻¹, 0,207 µg Zn.kg⁻¹, 0,186 µg Cr.kg⁻¹. Apenas os valores de Mn, os tratamentos com lodo biológico foram

superiores cerca de 0,156 $\mu\text{g Mn.kg}^{-1}$ para o tratamento com 25% de lodo biológico (Tabela 2).

Alguns tratamentos como: 1% de composto orgânico, 100% de solo e 1% de lodo biológico não tiveram nutrientes necessários para o desenvolvimento das plantas, não tendo massa seca foliar necessário para amostragem (abaixo de 0,1g). Já os tratamentos com 75% e 100% de lodo biológico por efeito de toxicidade principalmente do Na não tiveram desenvolvimento das plantas (Tabela 2).

Os resultados de metais pesados encontrados na massa seca das amostras foliares foram muito inferiores aos valores reportados por Zeitouni (2003), onde descreve os valores normais de serem encontrados em plantas como: 1 – 400 mg Zn.kg^{-1} , 5

- 20 mg Cu.kg^{-1} , 20 - 300 mg Mn.kg^{-1} , 0,1 – 2,4 mg Cd.kg^{-1} , 0,02 - 5 mg Ni.kg^{-1} , 0,2 - 20 mg Pb.kg^{-1} , e os valores críticos para as plantas como: 100 – 400 mg Zn.kg^{-1} , 20 - 100 mg Cu.kg^{-1} , 300 - 500 mg Mn.kg^{-1} , 5 – 30 mg Cd.kg^{-1} , 10 - 100 mg Ni.kg^{-1} , 30 - 300 mg Pb.kg^{-1} .

É importante ressaltar que o equipamento utilizado nas amostras foliares foi a espectrofotometria de plasma, onde tem o nível de detecção melhor do que o utilizado para as amostras dos substratos sendo feito por espectrofotometria de absorção atômica.

Tabela 2 – Teores de metais observados dentro de cada tratamento das plantas. Resultados médios de 3 repetições.

Dosagem	Fe	Mn	Pb	Ni	Cu	Zn	Cr
Composto Orgânico $\mu\text{g.kg}^{-1}$							
100% solo	sm	sm	sm	sm	sm	sm	sm
100% Composto Org.	5,581 a	0,101 a	0,019 a	0,104 a	0,006 a	0,207 a	0,186 a
75% Comp. + 25% solo	0,536 b	0,019 c	0,004 b	0,005 b	0,003 bc	0,025 b	0,004 b
50% Comp. + 50% solo	0,432 b	0,019 c	0,004 b	0,001 b	0,002 bc	0,027 b	0,002 b
25% Comp. + 75% solo	0,481 b	0,026 bc	0,008 b	0,001 b	0,002 c	0,027 b	0,002 b
10% Comp. + 90% solo	1,470 b	0,064 ab	0,006 b	0,003 b	0,004 b	0,026 b	0,005 b
1% Comp. + 99% solo	sm	sm	sm	sm	sm	sm	sm
Lodo Biológico $\mu\text{g.kg}^{-1}$							
100% solo	sm	sm	sm	sm	sm	sm	sm
100% Lodo Biológico	sm	sm	sm	sm	sm	sm	sm
75% Lodo + 25% solo	sm	sm	sm	sm	sm	sm	sm
50% Lodo + 50% solo	0,354 c	0,129 ^{ns}	0,015 ^{ns}	0,003 b	0,003 ^{ns}	0,033 ^{ns}	0,004 b
25% Lodo + 75% solo	1,898 b	0,156 ^{ns}	0,023 ^{ns}	0,007 b	0,005 ^{ns}	0,030 ^{ns}	0,010 b
10% Lodo + 90% solo	3,002 a	0,123 ^{ns}	0,015 ^{ns}	0,013 a	0,005 ^{ns}	0,048 ^{ns}	0,026 a
1% Lodo + 99% solo	sm	sm	sm	sm	sm	sm	sm

Médias seguidas pelas mesmas letras na vertical, dentro de cada grupo de amostra, não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Tukey.

nd = Não determinado, teores abaixo do limite de detecção pelo método analítico empregado.

sm = Massa seca foliar insuficiente, abaixo de 0,1 g.

ns = Efeito não significativo, pelo teste F a 5% de probabilidade.

Devido ao baixo nível de metais encontrados nos substratos e nas plantas a correlação para se avaliar a absorção pelas plantas destes elementos foram muito baixa. Isso significa que os teores encontrados na análise foliar não seria um fator restritivo ao consumo humano. Por outro lado, de acordo com Lopes (2005), quando os metais pesados se encontram em baixas concentrações, há tendência de que eles permaneçam retidos no solo pelo processo de adsorção.

Compostos Organoclorados

O parâmetro global que mede o teor total de material organoclorado em efluentes líquidos é o AOX. Este engloba os mais de 300 compostos clorados já identificados em efluentes de branqueamento (MCKague et al,1998), além do material clorado polimérico. Embora o AOX inclua compostos reconhecidamente tóxicos (clorofenóis, dioxinas), não existe correlação entre o AOX e a

toxicidade dos efluentes com teores de AOX abaixo de 1 Kg/tonelada de polpa (Tana e Lehtinen, 1996).

As dibenzodioxinas policloradas (PCDDs ou CDDs), os dibenzofuranos policlorados (PCDFs ou CDFs) e as bifenilas policloradas (PCBs) estão dentre os compostos organoclorados mais tóxicos e persistentes já conhecidos. O mais estudado e mais tóxico dentre este grupo de compostos é o 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), muitas vezes chamada simplesmente de dioxina, e este representa a referência para o grupo. Estes compostos são hidrofóbicos, resistem ao metabolismo, persistem no meio ambiente, e são propensos a bioacumular em tecidos adiposos de animais. (USEPA,2000). A formação de dioxinas e furanos requer necessariamente uma fonte de cloro, uma fonte de matéria orgânica e um ambiente térmico ou quimicamente reativo (CABRITA, 2003).

Uma maneira eficaz de se reduzir a formação de AOX é pela substituição de Cl_2 por ClO_2 no primeiro estágio de branqueamento. Tanto a concentração como a variedade de compostos organoclorados diminuí quando o Cl_2 é substituído por ClO_2 (McKague et al., 1998).

Os valores observados de AOX nos tratamentos de composto orgânico estão abaixo do limite estabelecido na Comunidade Européia para aplicação de composto orgânico no solo (SEPA, 1997), sendo este limite 500 mg.kg^{-1} , e para o tratamento com 100% de lodo biológico o valor encontrado superou o limite (Tabela 3). O maior valor encontrado foi $68,54 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o tratamento com

100% de composto orgânico, e $1.214,63 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o tratamento com 100% de lodo biológico.

Em relação aos valores de Cl^- estes não apresentaram efeitos significativos na análise de variância aplicada pelo teste F a 5% de probabilidade. Sendo assim, o menor valor encontrado foi $1,897 \text{ g.kg}^{-1}$ para o tratamento com 25% de lodo biológico e o maior foi $2,481 \text{ g.kg}^{-1}$ para o tratamento com 10% de composto orgânico (Tabela 3). Os resultados apresentados foram iguais aos encontrados por Rezende (2003), na qual utilizava efluente de fábrica de celulose para fertirrigação de eucaliptos.

Tabela 3 – Teores de Carbono Orgânico, Cl^- e AOX observados dentro de cada tratamento dos substratos. Resultados médios de 3 repetições.

Dosagem	Carbono O.	Cl^-	AOX
Composto Orgânico			
	g.kg^{-1}	g.kg^{-1}	mg.kg^{-1}
100% solo	81,32 c	2,464 ns	25,23 cd
100% Composto Org.	255,89 a	1,933 ns	68,54 a
75% Comp. + 25% solo	210,12 ab	2,197 ns	46,47 b
50% Comp. + 50% solo	177,48 b	2,233 ns	32,29 c
25% Comp. + 75% solo	110,05 c	2,389 ns	23,70 c
10% Comp. + 90% solo	91,35 c	2,481 ns	18,71 de
1% Comp. + 99% solo	75,37 c	2,064 ns	14,26 e
Lodo Biológico			
	g.kg^{-1}	g.kg^{-1}	mg.kg^{-1}
100% solo	81,32 c	2,464 ns	25,23 cd
100% Lodo Biológico	759,20 a	2,208 ns	1214,63 a
75% Lodo + 25% solo	205,35 b	2,465 ns	138,86 b
50% Lodo + 50% solo	85,01 c	2,285 ns	64,50 c
25% Lodo + 75% solo	81,24 c	1,897 ns	23,00 cd
10% Lodo + 90% solo	64,08 c	2,200 ns	25,96 cd
1% Lodo + 99% solo	57,67 c	2,054 ns	8,06 d

Médias seguidas pelas mesmas letras na vertical, dentro de cada grupo de amostra, não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Tukey.

nd = Não determinado, teores abaixo do limite de detecção pelo método analítico empregado.

sm = Massa seca foliar insuficiente, abaixo de 0,1 g.

ns = Efeito não significativo, pelo teste F a 5% de probabilidade.

Existe uma alta correlação entre os valores de Carbono Orgânico e AOX como pode-se observar nas Figuras 1 e 2. Os tratamentos com lodo biológico apresentou uma correlação de 99,4 % e os tratamentos com composto orgânico teve uma correlação de 94,83%. Entretanto, quando se correlacionava com o Cl^- os valores apresentados eram baixos, devido a não existência de efeito significativo entre as médias dos tratamentos.

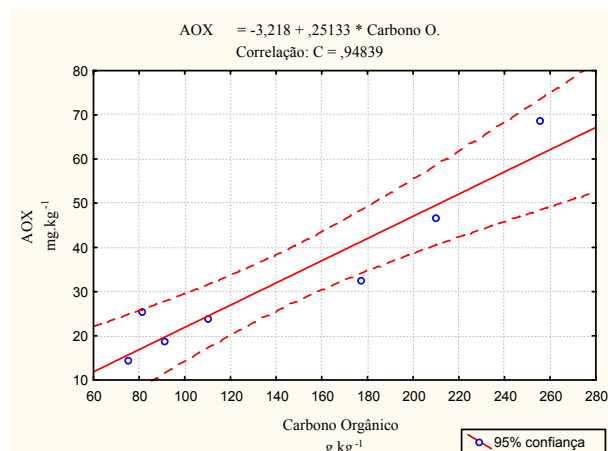


Figura 1 – Correlação de AOX e Carbono Orgânico nos tratamentos com composto orgânico.

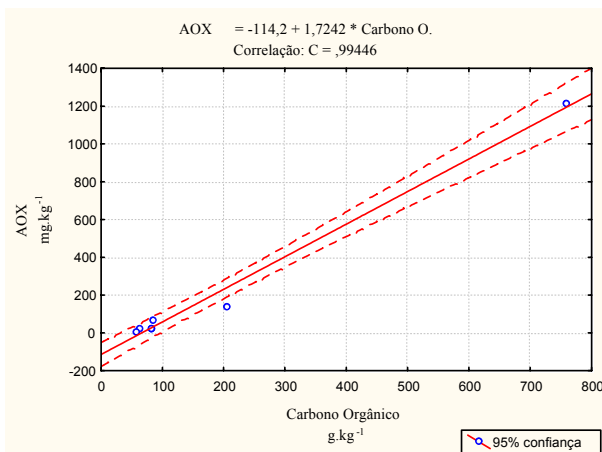


Figura 2 – Correlação de AOX e Carbono Orgânico nos tratamentos com lodo biológico.

Os valores de dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs), expressos em termos de Equivalente Tóxico (EqT), encontrados nas amostras estão reportados no Tabela 4. Os fatores de equivalência tóxica (FET) adotados foram aqueles preconizados pela United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1987) e Organização Mundial da Saúde (OMS, 1981). Como pode ser observado, os maiores valores de EqT foram encontrados no composto e no lodo biológico. No entanto, tais valores são considerados extremamente baixos.

Tabela 4 – Valores de Equivalente Tóxicos

Amostras	Valores	Unidade
Solo 100% (substrato)	1,6	pg EqT / kg
Composto Orgânico 100% (substrato)	400	pg EqT / kg
Lodo Biológico 100% (substrato)	130	pg EqT / kg
Lodo Biológico 25% (substrato)	2,4	pg EqT / kg
Lodo Biológico 25% (foliar)	nd	pg EqT / kg
Composto Orgânico 100% (foliar)	nd	pg EqT / kg
Comercializada em Viçosa (foliar - testemunha)	nd	pg EqT / kg

nd – não detectável

O maior valor encontrado foi de 400 pg EqT/kg (0,4 ng EqT/kg) para o composto orgânico. Os padrões mais restritos reportados em EqT de PCDD e PCDF em composto orgânico para uso agrícola na Província de Quebec no Canadá é de 17 ng/kg, sendo este padrão estabelecido a partir do padrão alemão (GROENEVELD e HEBERT, 2003). Desta forma, constatou-se que o maior valor de EqT encontrado foi menor do que o mais restritivo padrão canadense e alemão. Neste mesmo trabalho, os autores apresentam os EqT de composto orgânico provenientes de fábricas de celulose e tais valores variaram de 0,9 a 4,9 ng/kg, ou seja, um pouco superiores aos valores encontrados (Tabela 4). A Celulose Nipo-Brasileira-CENIBRA utiliza em seu processo de branqueamento da pasta celulósica apenas dióxido de cloro em seqüências denominadas

Elemental Chlorine Free (ECF), e portanto não se espera a geração de dioxinas e furanos.

Não foram encontrados valores de EqT para PCDD e PCDF nas amostras foliares. Estudos da fisiologia baseado em nutrição das plantas não confirmam o transporte de compostos com estrutura complexas como a dioxina e furanos através das raízes até as folhas, ou seja, somente haverá contaminação das folhas através de contato direto (RIZZARDI et al., 2003).

CONCLUSÕES

As concentrações de metais pesados encontrados nas amostras dos substratos estão relativamente inferiores aos limites máximos, propostos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Em relação às concentrações de metais pesados encontrados nas plantas, estas estão abaixo de limites apresentados por autores, como limites críticos.

Os valores de AOX do composto orgânico estão abaixo dos limites permissíveis pela Comunidade Européia, que é 500 mg.kg⁻¹. O maior valor de EqT encontrado, foi de 0,4 ng EqT/kg no composto orgânico, bem abaixo do valor de referência mais restritivo, adotado no Canadá e Alemanha, que é de 17 ng EqT/kg para aplicação de biossólido no solo para uso agrícola. Não foram encontrados valores de dioxinas e furanos nas plantas.

Sendo assim, com estes resultados não haveria nenhuma restrição para a utilização do composto orgânico produzido a partir da casca de eucalipto e lodo biológico. Mas para a aplicação direta no solo do lodo biológico, existe algumas restrições.

REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

- BLAYLOCK, M. J., SALT D. E., DUSHENKOV, S., ZAKHROVA, O., GUSSMAN C., KAPULNIK Y., ENSLEY, B. D., RASKIN, I. **Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents.** Environ. Sci. Technol, 31, 1997.
- CABRITA, I., GULYURTLU, I., PINTO, F., BOAVIDA, D., COSTA, P., RACHA, L.. **Formação e Destruição de Dioxinas em Processos de Combustão e Co-Combustão.** 1º Encontro Nacional de Dioxinas e Compostos Similares. Portugal, 2003.
- EMBRAPA – CNPS. **Manual de métodos de análises do solo.** 2ª ed. Rio de Janeiro:EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 247p.
- EMBRAPA – CNPS; Embrapa Informática Agropecuária. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Brasília: Embrapa

Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p.

EPSTEIN, Armona L., GUSSMAN, Christopher D., BLAYLOCK, Michael J., YERMIYAHU, Uri, HUANG, Jianwei W., KAPULNIK, Yoram, ORSER, Cindy S.. **EDTA and Pb-EDTA accumulation in *Brassica juncea* grown in Pb-amended soil.** Plant and Soil 208, 1999.

GROENEVELD, Elisabeth. HEBERT, Marc. **Dioxins, furans, PCBs and PAHs in eastern Canada compost.** Ministério de Meio Ambiente na Província de Quebec no Canadá. 2003.

LOPES, J. C., RIBEIRO, L. G., ARAÚJO, M. G., BRALDO, M. R. B. S. **Produção de alface com doses de lodo de esgoto.** Horticultura Brasileira, Brasília, v.23, n.1, 2005.

MCKAGUE, A. B.; CARLBERG, G., **Effluent characteristics and composition.** In: Dence, C., Reeve, D. W. (eds). Pulp bleaching Principles and Practice. Atlanta: Tappi Press, 1996.

Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). **CIRCULAR TÉCNICA Nº 03 – Recomendações Técnicas para o Uso Agrícola do Composto de Lixo Urbano no Estado de São Paulo.** Campinas – SP, Novembro, 2002.

OMS. World Health Organization.. **Environmental Health Criteria 17. International Programme on Chemical Safety.** Geneva, 1981. Disponível em: <http://inchem.org/documents/ehc>.

RIZZARDI, M. A. FLECK, N. G. AGOSTINETTO, D. BALBINOT JR., A. A. **Ação de herbicidas sobre mecanismos de defesa das plantas aos patógenos.** Ciência Rural, Santa Maria, v.33, n.5, p.957-965, set-out, 2003

SANTOS, Gláucia Cecília Gabrielli dos., **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico.** Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2005.

SEPA - Swedish EPA. **Compost Quality and Potential for Use.** AFR- 154, Stockholm, Sweden, 1997.

SILVA, Carlos A., RANGEL, Otacílio J. P., DYNIA, José F., BETTIOL, Wagner, MANZATTO, Celso V.. **Disponibilidade de metais pesados para milho cultivado em latossolo sucessivamente tratado com lodos de esgoto.** Seção IX – Poluição do solo e qualidade ambiental. Revista Brasileira Ciência do Solo, 30:353-364, 2006.

TANA, J.; LEHTINEN, K. J. **The aquatic environmental impact of pulping and bleaching operations – an overview.** Helsinki: Finnish Environmental Institute, 1996.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Draft exposure and human health reassessment of 2,3,7,8 – tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds.** EPA/600/P-00/001. National Center for Environmental Assessment, Washington. D.C., September, 2000.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **The national dioxin study.** Tiers 3, 5, 6 and 7, EPA 440/4-87-003, Office of Water Regulations and Standards, Washington. D.C., September, 1987.

ZEITOUNI, C. F. **Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico.** Dissertação (Mestrado) – Instituto Agronômico, Campinas, 2003.