UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CAMPUS DE JABOTICABAL

ZINCO, CÁDMIO E CHUMBO EM PLANTAS DE MILHO E EM LATOSSOLO TRATADO COM LODO DE ESGOTO POR NOVE ANOS CONSECUTIVOS

Thiago Assis Rodrigues Nogueira

Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Campus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Agronomia (Ciência do Solo).

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL
Fevereiro de 2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Nogueira, Thiago Assis Rodrigues
N778z Zinco, cádmio e chumbo em milho e em latossolo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos / Thiago Assis Rodrigues Nogueira. – – Jaboticabal, 2008
xix, 103 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2008
Orientador: Wanderley José de Melo
Banca examinadora: Cassio Hamilton Abreu Junior, Marcos Omir Marques
Bibliografia

1. Lodo de esgoto. 2. Metais pesados. 3. Milho. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.879.2:633.15

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação – Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

unesp
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CÂMPUS DE JABOTICABAL
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: ZINCO, CÁDMIO E CHUMBO EM PLANTAS DE MILHO E EM LATOSSOLO TRATADO COM LODO DE ESGOTO POR NOVE ANOS CONSECUTIVOS

AUTOR: **THIAGO ASSIS RODRIGUES NOGUEIRA**

ORIENTADOR: **Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em AGRONOMIA (CIÊNCIA DO SOLO) pela Comissão Examinadora:

Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO

Dr. MARCOS OMIR MARQUES

Dr. CASSIO HAMILTON ABREU JUNIOR

Data da realização: 22 de fevereiro de 2008.

Presidente da Comissão Examinadora
Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

THIAGO ASSIS RODRIGUES NOGUEIRA, nascido em Belo Horizonte – MG no dia 24 de maio de 1982, possui graduação em Engenharia Agronômica pela Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG (2005), onde foi bolsista de Iniciação Científica pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (PROBIC/FAPEMIG), realizou monitorias nas disciplinas de microbiologia e pedologia, recebeu dois prêmios em apresentação de trabalhos científicos, realizou estágios na Embrapa Cerrados e Epamig-MG, entre outras atividades de pesquisa, ensino e extensão. É autor/co-autor de mais de 50 publicações, incluindo 7 artigos em periódicos. Participou de 21 eventos científicos, divulgando cerca de 15 trabalhos. Co-orientou um graduando do curso de Agronomia. Entre 2002 e 2007 participou de vários projetos de pesquisa todos subvencionados (FAPEMIG/FAPESP/CNPq). Em março de 2006 iniciou o curso de mestrado pelo Programa de Ciência do Solo na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Campus de Jaboticabal. Foi bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), desenvolvendo pesquisa na área de Fertilidade do Solo e Qualidade Ambiental, na linha de pesquisa Uso de resíduos na agricultura (lodo de esgoto, metais pesados, matéria orgânica e química do solo). Obteve seu título de Mestre em Agronomia "Ciência do Solo" em 22 de fevereiro de 2008.

Só existem dois dias no ano que nada pode ser feito. Um se chama ontem e o outro se chama amanhã, portanto hoje é o dia certo para amar, acreditar, fazer e principalmente viver. (Dalai Lama)

Talvez meio caminho andado seja a gente acreditar no que faz. Mas acima de tudo, o que mais nos incentiva, que mais nos valoriza - e também mais nos torna conscientes de nossa responsabilidade - é saber que outros crêem em nós. E não há palavras que descrevam o que sentimos ao saber dos sacrifícios a que eles se impõem por crerem não apenas em nós, mas também no que cremos. (Albert Einstein)

O plantio é opcional... A colheita é obrigatória... Por isso cuidado com o que planta". (Provérbio Chinês)

"Nós não herdamos a terra de nossos pais, apenas pegamos emprestada de nossos filhos". (Henry Brown)

Aos meus amados pais, Carlos dos Santos Nogueira e Maria José Assis Rodrigues, que me deram o exemplo do trabalho e da honestidade e, sobretudo muito amor.

À minha vovó Taíta (in memorian) que embora a presença só consigo sentir no coração e no pensamento, sabe que nosso amor será para toda eternidade. Sei que a senhora sempre guia e ilumina o meu caminho. Amo-te sempre!

Aos tios Agostinho e Madalena e aos primos Breno e Gláucia pelo incentivo aos estudos, apoio incondicional e, principalmente por todo amor e carinho.

Aos Tios Carlão (in memorian) e Taitinha pelo amor, confiança e exemplo de luta e dedicação.

Aos tios Adriano e Aparecida e minha prima Môrhanna Stéphanny por todo carinho e apoio nesta caminhada.

Enfim, a toda minha família pelo amor, confiança e apoio. Jamais alcançarei conquista maior do que vocês na minha vida.

OFEREÇO

Pelo amor, apoio, cumplicidade e por estar sempre presente em minha vida

À Ivana

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde e presença eterna ao meu lado.

Ao curso de Pós-Graduação em Agronomia “Ciência do Solo” da FCAV/UNESP, Campus de Jaboticabal, pela oportunidade e contribuição científica.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wanderley José de Melo, pela confiança, orientação sempre eficiente e construtiva, por sua amizade e, sobretudo pelo seu exemplo de profissionalismo.

Ao prof. Dr. Regynaldo Arruda Sampaio, orientador na graduação, por ter me ensinado o caminho das pedras.

Ao Prof. Dr. Marcos Omir Marques, pela amizade, orientação, apoio e principalmente pelo exemplo de profissionalismo e caráter como ser humano.

Ao Prof. Dr. Cassio Hamilton Abreu Junior, por sua participação como membro da banca examinadora e pelas relevantes considerações apresentadas, além de todo apoio e incentivo ao longo do curso.

Ao Prof. Dr. José Carlos Barbosa, pela disponibilidade e ensinamentos estatísticos que muito contribuíram não só neste trabalho, mas em minha vida profissional.

À Profa. Dra. Mara Cristina Pessôa da Cruz, pelos ensinamentos e sugestões na área de fertilidade e química do solo que muito contribuíram neste trabalho.

Ao Prof. Dr. William Natale, pela acessibilidade e atenção durante todo o curso de mestrado.

Ao Dr. Gabriel Maurício Peruca de Melo, pelo apoio e sugestões na realização das análises laboratoriais.

Aos professores e funcionários dos Departamentos de Tecnologia e Solos e Adubos da FCAV/UNESP, pelo apoio científico e na realização de diferentes etapas deste trabalho.

Aos amigos de república Rafael, Clayson e José, pelas longas horas de estudo e bons momentos de descontração, além do apoio, incentivo e compreensão.

Aos colegas de Pós-Graduação da UNESP, dos grupos BIOGEOQUÍMICA e GENPLANT e do CENA/USP, em especial aos amigos Milton e Ronald.

Ao estagiário Sílvio do laboratório de Biogeoquímica, pela amizade, pelos momentos alegres e pelo inestimável apoio na condução deste trabalho.

A todos meus familiares, em especial aos tios Agostinho, Bráulio, Roberto e José Almindo que mesmo longe foram incansáveis no apoio, estímulo e confiança depositada.

Aos parentes da Serra do Cipó, em especial a Antônia, Maria Fabíola e José Carlindo (*in memorian*), pelo carinho e incentivo.

À minha namorada Ivana e sua família, pelo amor e confiança.

Enfim, a todos que participaram direta ou indiretamente deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Muito Obrigado!!!

SUMÁRIO

Página

LISTA DE ABREVIATURAS ..... **xiii**

LISTA DE TABELAS ..... **xiv**

LISTA DE FIGURAS ..... **xvi**

RESUMO ..... **xviii**

SUMMARY ..... **xix**

I. INTRODUÇÃO **1**

II. REVISÃO DE LITERATURA **3**

2.1. Lodo de esgoto: aspectos gerais e uso na agricultura 3

2.2. Metais pesados 7

2.2.1. Metais pesados contidos em lodo de esgoto 8

2.2.2. Metais pesados em solos 13

2.2.3. Teor total de metais pesados no solo 17

2.3. Fitotoxicidade e fitodisponibilidade de Zn, Cd e Pb 19

2.4. Extração seqüencial 22

2.5. Matéria orgânica: fracionamento das substâncias húmicas 26

III. MATERIAL E MÉTODOS **30**

3.1. Descrição da área experimental 30

3.2. Histórico da área experimental 30

3.3. Delineamento experimental e tratamentos 31

3.4. Lodo de esgoto 33

3.5. Solo 35

3.6. Instalação e condução do experimento 35

3.7. Amostragem, preparo e análise química das plantas 41

3.8. Amostragem, preparo e análise química do solo 43

3.8.1. Teor de Zn, Cd e Pb 43
3.8.2. Extração e fracionamento da matéria orgânica 43
3.8.3. Extração seqüencial 44
3.9. Análise estatística dos resultados 46
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO 47
4.1. Solo 47
4.1.1. Efeitos dos tratamentos e método de extração nos teores de Zn, Cd e Pb . 47
4.1.2. Fracionamento da matéria orgânica do solo 51
4.1.3. Extração seqüencial 54
4.2. Planta 59
4.2.1. Produção de matéria seca 59
4.2.2. Produtividade 63
4.2.3. Acúmulo de Zn, Cd e Pb 64
4.3. Correlações 70
4.3.1. Métodos de extração dos teores totais de Zn, Cd e Pb 70
4.3.2. Métodos de extração, Zn e Pb nas plantas e produtividade 71
4.3.3. Fracionamento da matéria orgânica, Zn e Pb nas plantas e produtividade .. 73
4.3.4. Extração seqüencial, Zn e Pb nas plantas e produtividade 74
4.3.5. Produtividade x Zn e Pb nas plantas 76
V. CONCLUSÕES 78
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 79

LISTAS DE ABREVIATURAS

ABIA - Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação

APMax - Área de Proteção Máxima

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CFR – Code of Federal Regulations

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTC – Capacidade de troca catiônica

CV – Coeficiente de variação

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

LE – Lodo de esgoto

LVef – Latossolo Vermelho eutroférrico

MOS – Matéria orgânica do solo

PRNT – Poder relativo de neutralização total

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SB – Soma de bases

TFSA – Terra fina seca ao ar

USEPA – United States Environmental Protection Agency

V – Saturação por bases

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração de metais pesados em lodo de esgoto produzido em algumas ETEs brasileiras. 9

Tabela 2. Toxicidade de Zn, Cd e Pb em humanos. 10

Tabela 3. Taxa de aplicação anual máxima de metais e acúmulo máximo de metais em solos agrícolas tratados com lodo de esgoto. 11

Tabela 4. Concentrações máximas permissíveis de metais (mg kg^{-1}, base seca) em LE Classes A e B. 12

Tabela 5. Dose de aplicação anual máxima de metais e cargas cumulativas máximas permissíveis de metais em solos agrícolas tratados com lodo de esgoto. 12

Tabela 6. Valores orientadores de alguns metais pesados para solo (mg kg^{-1} de peso seco) no Estado de São Paulo. 19

Tabela 7. Acúmulo relativo de Zn, Cd e Pb em algumas culturas. 19

Tabela 8. Sintomas gerais de fitotoxicidade de Zn, Cd e Pb em plantas. 20

Tabela 9. Atributos químicos do lodo de esgoto (base seca), proveniente da ETE de Barueri-SP, utilizado nos nove anos de experimentação. 33

Tabela 10. Atributos químicos do Latossolo Vermelho eutroférrico antes da instalação do experimento no ano agrícola 2004/05. 35

Tabela 11. Fertilização mineral aplicada no Latossolo Vermelho eutroférrico nos nove anos de experimentação. 39

Tabela 12. Concentrações de Zn, Cd e Pb no Latossolo Vermelho eutroférrico em função do método de extração e das doses acumuladas de lodo de esgoto. 47

Tabela 13. Teores de Zn, Cd e Pb obtidos no fracionamento da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho eutroférrico tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos.....52

Tabela 14. Frações de Zn, Cd e Pb obtidas por meio de extração seqüencial num Latossolo Vermelho eutroférrico tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos.....54

Tabela 15. Acúmulo de Zn em plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos. 66

Tabela 16. Acúmulo de Pb em plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos. 67

Tabela 17. Coeficientes de correlação (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t entre as concentrações de Zn e Pb (mg kg^{-1}) no solo (métodos USEPA[(1)] e Jackson[(2)]), quantidades acumuladas (µg por planta) destes elementos nas plantas e produtividade (t ha^{-1}). 71

Tabela 18. Coeficientes de correlação (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t entre as frações de Zn e Pb (mg kg^{-1}) no solo (fracionamento da matéria orgânica), quantidades acumuladas (µg por planta) destes elementos nas plantas e produtividade (t ha^{-1}). 73

Tabela 19. Coeficientes de correlação (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t entre as frações de Zn e Pb (mg kg^{-1}) no solo (extração seqüencial), acúmulo (µg por planta) destes elementos nas plantas e produtividade (t ha^{-1}). 75

Tabela 20. Coeficientes de correlação (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t entre as quantidades acumuladas (µg por planta) de Zn e Pb nas plantas e a produtividade (t ha^{-1}). 76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Características que um elemento químico potencialmente tóxico pode assumir ao ser disposto ao solo como componente de um resíduo ou fertilizante orgânico (KIEHL, 2004).....14

Figura 2. Esquema operacional de fracionamento químico com base na solubilidade diferencial das frações húmicas em ambiente alcalino ou ácido (SILVA & MENDONÇA, 2007). 28

Figura 3. Área experimental da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, FCAV/Unesp, Jaboticabal-SP, 2006. 30

Figura 4. Croqui da área experimental e respectivos tratamentos no ano agrícola de 2005/06. FCAV/Unesp, Jaboticabal-SP. 32

Figura 5. Lodo de esgoto da ETE da SABESP, localizada em Barueri-SP, já no local de aplicação. FCAV/Unesp, Jaboticabal-SP, 2006. 33

Figura 6. Distribuição manual do lodo de esgoto na superfície do solo das áreas que receberam o resíduo (a) e (b) e operação de gradagem tanto para eliminação de plantas daninhas como para incorporação do lodo (c) e (d). 36

Figura 7. Parcelas que receberam 5 (a), 10 (b) e 20 (c) t ha^{-1} de lodo de esgoto (base seca).. 37

Figura 8. Distribuição e modo de aplicação dos fertilizantes químicos. 38

Figura 9. Esquema da unidade experimental utilizada no experimento. 40

Figura 10. Semeadura do milho (a), milho com 10 dias de emergência (b), desbaste das plantas (c) e milho com 100 dias após a semeadura (d).. 41

Figura 11. Colmo, folhas, palha, sabugo e grãos de plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto. 42

Figura 12. Teores de Zn (a), Cd (b) e Pb (c) em amostras de um Latossolo Vermelho eutroférrico em função de doses de lodo de esgoto aplicadas nos nove anos de experimentação. Médias seguidas de mesma letra (horizontal) não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade. 51

Figura 13. Proporções de Zn (a) e Cd (b) nas frações da matéria orgânica do solo em relação à soma total. 53

Figura 14. Proporções de Pb (a) e Zn (b) nas frações trocável (Troc), matéria orgânica (MO); óxido de ferro amorfo (OxFeA), óxido de ferro cristalino (OxFeC) e residual (Res) de um solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos em relação à soma total. 57

Figura 15. Matéria seca (MS) de colmo (a), folhas (b), palha (c), sabugo (d) e grãos (e) de plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.....60

Figura 16. Produção de matéria seca (MS) da parte aérea (soma de todas as partes) de plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.....61

Figura 17. Produtividade de plantas de milho cultivadas em Latossolo Vermelho eutroférrico tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade. 64

Figura 18. Distribuição Pb (a) e Zn (b) em partes de plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos.....68

Figura 19. Correlações das concentrações de Zn (a) e de Pb (b) com os métodos de extração descritos em USEPA (1986) e JACKSON (1958).....70

ZINCO, CÁDMIO E CHUMBO EM PLANTAS DE MILHO E EM LATOSSOLO TRATADO COM LODO DE ESGOTO POR NOVE ANOS CONSECUTIVOS

RESUMO – As maiores limitações para o uso do lodo de esgoto em áreas agrícolas são os riscos de contaminação do solo com metais pesados e sua possível transferência para a cadeia alimentar. Objetivou-se com este estudo avaliar métodos de extração e frações de Zn, Cd e Pb no solo, o acúmulo destes elementos em plantas de milho cultivadas Latossolo Vermelho eutroférrico no nono ano de aplicação de lodo de esgoto e seus efeitos na produção de matéria seca e na produtividade das plantas. O experimento foi instalado em condições de campo na FCAV/UNESP, Campus de Jaboticabal-SP, em delineamento experimental em blocos casualizados com quatro tratamentos e cinco repetições. Os tratamentos foram: 0,0 (testemunha - fertilização mineral); 45,0; 90,0 e 127,5 t ha^{-1} de lodo de esgoto, base seca, acumuladas em nove aplicações anuais. As concentrações médias de Cd no solo não variaram em função das doses de lodo e das metodologias estudadas. De forma contrária, as concentrações médias de Zn e Pb no solo, obtidas pela digestão com $HClO_4$ + HF, foram 62,3 e 31,8%, respectivamente, superiores àquelas encontradas pelo ataque com HNO_3 + H_2O_2 + HCl. Porém, quando se avaliou apenas o efeito das doses de lodo, em ambos os métodos de extração, verificou-se diferença entre os tratamentos apenas em relação à concentração de Zn no solo. Os estudos de fracionamento da matéria orgânica e da extração seqüencial de Zn, Cd e Pb indicaram que a maior parte dos metais encontrava-se nas frações com ligações mais estáveis, fração humina (matéria orgânica) e residual (extração seqüencial). Exceto para o Cd, que não foi detectado, os acúmulos de Zn e Pb nas partes das plantas de milho aumentaram com as aplicações de lodo de esgoto. Os teores de metais pesados nos grãos, quando detectados, permaneceram dentro da faixa considerada aceitável para o consumo humano. A adição de lodo de esgoto e a fertilização mineral, por longo período, apresentaram efeitos semelhantes na produção de fitomassa e na produtividade do milho.

Palavras-chave: *Zea mays* L., biossólido, extração seqüencial, matéria orgânica, metais tóxicos, poluição do solo.

ZINC, CADMIUM AND LEAD IN MAYZE PLANTS AND IN AN OXISOL TREATED WITH SEWAGE SLUDGE FOR NINE CONSECUTIVE YEARS

SUMMARY – Major limitation for using sewage sludge in agriculture is the risk of contaminating the soil with heavy metals and their possible transference the man food chain. The objective of this study was to evaluate the soil content of Zn, Cd and Pb using two methods of extraction (HNO_3 + H_2O_2 + HCl and $HClO_4$ + HF), in parts of maize plants grown in a Typic Eutrorthox soil treated with sewage sludge for nine consecutive years, and the effects on dry matter and grain production. The experiment was carried out under field conditions in the Experimental Farm of UNESP in Jaboticabal, São Paulo, Brazil using a randomized blocks design with four treatments and five replications. The treatments were 0.0 (control – mineral fertilization), 45.0, 90.0 and 127.5 t ha^{-1} sewage sludge (dry basis) accumulated during nine years**.** The mean concentrations of Cd in soil were not affected by the rates of sewage sludge and methods. In contrary, the mean concentrations of Zn and Pb in soil extracted by $HClO_4$ + HF were 62.3 and 31.8%, higher than those obtained by HNO_3 + H_2O_2 + HCl respectively. However, when the effect of sewage sludge rates was evaluated, it was verified that only soil Zn concentration was affected by the treatments. The distribution of Zn, Cd and Pb in the soil fractions was strongly associated to the humin fraction (organic matter) and residual fraction (sequential extraction). Except for Cd, that was not detected, the accumulated contents of Zn and Pb in the parts of maize plants were generally affected by the successive applications of sewage sludge to the soil. Grain contents of heavy metals, if detected, were in the interval considered acceptable for human consumption. Sewage sludge and mineral fertilization applied to soil for a long time caused similar effects on dry matter and grain production.

Keywords: *Zea mays* L., biosolid, sequential extraction, organic matter, toxic metals, soil pollution.

I. INTRODUÇÃO

A crescente população dos centros urbanos é importante produtora de diversos resíduos, os quais, muitas vezes, são acumulados no ambiente sem o adequado tratamento ou utilização que possibilite sua reciclagem. Dentre esses resíduos, pode-se destacar o lodo de esgoto (LE), resíduo semi-sólido resultante do tratamento dos esgotos ou águas servidas, cuja composição é predominantemente orgânica, variando em função do material de origem (MELO et al., 2001), e por ser gerado em larga escala, é uma fonte constante de preocupação no que se refere á contaminação ambiental (ROCHA et al., 2003).

Por muito tempo, os projetos de tratamento de esgotos foram elaborados e executados sem que houvesse uma destinação adequada para o LE gerado nas estações de tratamento. Recentemente, os órgãos ambientais passaram a exigir projetos que contemplem também o gerenciamento do lodo, como forma de resguardar a saúde humana e o ambiente.

O LE contém considerável percentual de matéria orgânica e de elementos essenciais para as plantas, podendo substituir, ainda que parcialmente, os fertilizantes minerais, desempenhando importante papel na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo (NASCIMENTO et al., 2004).

A grande produção de LE, principalmente nos grandes centros urbanos, levou pesquisadores a intensificarem os estudos para utilização desses resíduos para fins agrícolas. Desta forma, a reciclagem via utilização agronômica por meio da aplicação do LE no solo, apresenta-se como uma tendência mundial (LOPES et al., 2005). No Brasil, diversos experimentos vêm sendo desenvolvidos, destacando-se o uso do lodo na recuperação de áreas degradadas e como fertilizante em diversas culturas, tais como: café, girassol, soja, sorgo, milho, feijão, cana-de-açúcar e espécies florestais.

Embora a utilização agrícola de LE se apresente como uma das alternativas mais viáveis para a disposição final deste resíduo, a presença de metais pesados pode limitar sua aplicação, principalmente em virtude do risco de contaminação dos solos e transferência ao homem pela absorção e translocação desses elementos nas plantas

(GOMES et al., 2006). A ingestão de metais pesados pode resultar em efeitos tóxicos e provocar o desenvolvimento de doenças crônicas e agudas nos animais e seres humanos (GUPTA & GUPTA, 1998; ATSDR, 2007).

A reciclagem do LE na agricultura tem resultado em acúmulo de metais pesados nos solos, em especial Cd, Cr, Ni, Pb e Zn, principalmente quando o resíduo é originado de áreas industriais (KREBS et al., 1998), o que, até certo ponto, não poderia ocorrer, pois estes tipos de esgotos deveriam receber tratamento prévio no próprio local em que são gerados, e não sendo fontes alimentadoras do sistema de tratamento de esgoto urbano, como frequentemente vêm sendo observado.

A preocupação com a disponibilidade de metais pesados no solo em função das sucessivas aplicações de LE, e sua possível transferência para a planta, em especial para a cultura do milho, tem sido crescente nos trabalhos de pesquisa em ciência do solo no Brasil (MARTINS et al., 2003a; OLIVEIRA et al., 2005; RANGEL et al., 2006; NOGUEIRA et al., 2007).

O acúmulo de metais pesados nas plantas pode ocorrer sem que haja manifestação de sintomas de toxicidade e prejuízo para a produção das culturas (JEEVAN RAO & SHANTARAN, 1996), entretanto, poderá interferir na qualidade dos alimentos, conforme verificado por SANTOS et al. (2002). Portanto, conhecer o destino desses elementos é essencial para a avaliação do impacto ambiental provocado pelo uso do LE em solos agrícolas. Desse modo, a realização de pesquisas a campo, em experimentos de longa duração, são vitais para o entendimento da dinâmica, fitodisponibilidade e fitotoxicidade dos metais pesados em solos tratados com LE.

Neste contexto, objetivou-se com este estudo avaliar métodos de extração e frações de Zn, Cd e Pb no solo, o acúmulo destes elementos em plantas de milho cultivadas em solo tratado com LE por nove anos consecutivos, e seus efeitos na produção de matéria seca e na produtividade das plantas.

II. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Lodo de esgoto: aspectos gerais e uso na agricultura

Uma das conseqüências do crescimento demográfico nas últimas décadas foi o aumento do volume de esgoto produzido principalmente nas grandes cidades. O descarte desse resíduo em rios e em mananciais constitui-se em um dos maiores problemas ambientais a serem enfrentados nesse início de século, uma vez que o destino inadequado do esgoto produzido nas cidades brasileiras tem resultado em degradação acelerada das reservas de água presentes no Brasil (SILVA et al., 2006).

Por esgoto, entende-se toda água residuária, ou seja, a água usada em atividades domésticas ou industriais, que é lançada nos sistemas de captação de esgoto e direcionada para Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) ou lançada diretamente nos mananciais hídricos superficiais (MELO et al., 2001). Os produtos finais do tratamento de esgoto são os lodos de esgoto (LE) e os efluentes.

O LE é um resíduo semi-sólido resultante do tratamento dos esgotos ou águas servidas cuja composição, predominantemente orgânica, varia em função da origem em que é gerado. Neste aspecto, visando distanciar o lodo adequadamente tratado e em condições de ser utilizado na agricultura, da imagem do material fecal que o originou, criou-se no final da década de 80 nos Estados Unidos, o termo biossólido. Esta nova denominação objetivava vencer o preconceito, atraindo os mais reticentes a conhecer o potencial agrícola do LE tratado (LUDUVICE, 1998). Entretanto, apesar de se encontrar diversos trabalhos que ainda tratam o LE como biossólido, nestes últimos anos, têm-se notado a preferência dos autores em se utilizar o termo LE.

Por muito tempo, os projetos de tratamento de esgotos foram elaborados e executados sem que se houvesse uma destinação precisa para o LE excedente gerado nas unidades componentes de uma estação de tratamento. Recentemente os órgãos ambientais passaram a exigir projetos que contemplem também o gerenciamento do lodo, como forma de resguardar a saúde das pessoas e o meio ambiente de impactos advindos da aplicação indevida do lodo.

No passado, o caminho mais fácil para a disposição dos resíduos, bem como das águas residuárias, eram os rios, lagos, mares ou recobrindo o solo sem as devidas considerações sobre as conseqüências de danos à saúde humana e ao ambiente. Porém, esses métodos, altamente dependentes da renovação por processos naturais, tornaram-se inadequados mediante o aumento populacional e industrial, associado à limitada capacidade assimilativa do ambiente (FEIGIN et al., 1991) e à escassez de recursos hídricos (BOUWER, 2000).

O tratamento de lodo de ETEs vem ganhando cada vez mais expressão, devido ao aumento do número de Estações de Tratamento de Esgotos instaladas e à necessidade de se atender às exigências ambientais, além disso, o aumento na produção de lodo acompanha a expansão dos serviços de coleta e tratamento dos esgotos sanitários. Atualmente, a destinação racional do LE se faz necessária diante dos problemas ambientais que podem ser causados pelo seu acúmulo. Nesse aspecto, surge como promissora a sua utilização em solos agrícolas, o que segundo LOPES et al. (2005), vem se tornando uma tendência mundial.

RAIJ (1998) também ressalta que a reciclagem agrícola do LE na agricultura vem se impondo em países mais desenvolvidos como a melhor alternativa para a disposição prática desses materiais, considerando que outras alternativas são menos vantajosas do ponto de vista econômico ou ambiental.

De acordo com ROGALLA (1998), nos EUA estima-se que 3,5 milhões de t ano^{-1} de LE, cerca de 54% do total produzido, são aplicados na agricultura. Ainda segundo este autor, na Alemanha, França e Grã-Bretanha esse valor atinge, respectivamente, 2,5 milhões de t ano^{-1} (32% do total), 0,85 milhão de t ano^{-1} (60% do total) e 1,08 milhão de t ano^{-1} (55% do total). No Brasil, ainda não existe uma estimativa confiável sobre a utilização do LE em áreas agrícolas, reflexo de um programa de saneamento público deficitário, em que apenas 30% de todo esgoto produzido nas cidades brasileiras são coletados e, desse total, cerca de 8% recebem algum tipo de tratamento. Tal situação leva ao descarte diário de 10 milhões de m^3 de esgotos em rios e córregos, com perspectivas de aumento desses valores em função da inclusão de esgotos de mais de 70 milhões de habitantes nas redes de coleta até o ano de 2010 (ANDREOLI &

PEGORINI, 1998). No Brasil, em 2000, apenas a região metropolitana de São Paulo (SP), gerou em torno de 295 t dia^{-1} de LE seco, com uma previsão para o ano de 2015 de 749 t dia^{-1}, atingindo 273.385 t ano^{-1} (TSUTIYA, 2001).

Embora de composição bastante variável em função de peculiaridades regionais e dos processos em que é gerado, o LE, em geral, apresenta em sua composição macro, micronutrientes e matéria orgânica, fazendo com que o LE sanitário tenha grandes possibilidades de ser utilizado como fertilizante e condicionador do solo, podendo substituir, ainda que parcialmente os fertilizantes minerais (McBRIDE, 1995; FAVARETTO et al., 1997; PEGORINI & ANDREOLI, 2006).

Em relação às necessidades nutricionais das culturas de interesse econômico, MARQUES (1996), BERTON et al. (1997) e ABREU JUNIOR et al. (2005a, b) relataram que, de modo geral, os teores de macronutrientes (nitrogênio e fósforo) e dos micronutrientes (zinco, cobre, ferro, manganês e molibdênio) contidos no lodo são adequados para o uso agrícola. De forma concordante, os autores explicitam que, como os lodos são pobres em potássio, para que não haja deficiência de potássio para as plantas, conjuntamente com a aplicação do LE, deve ser feita a complementação com adubo potássico.

Pode-se dizer que, normalmente, o LE leva ao solo as quantidades de nutrientes suficientes para as culturas, porém, nem sempre de maneira equilibrada e em formas disponíveis para as plantas em curto prazo. Neste sentido, deve-se conhecer a composição química dos lodos, bem como a dinâmica dos nutrientes após aplicação no solo, de forma a obter os benefícios agronômicos, evitando os impactos ambientais negativos (BETTIOL & CAMARGO, 2006).

Regiões de clima tropical e subtropical apresentam predominância de solos muito intemperizados, com baixos teores de matéria orgânica e de nutrientes disponíveis (BRADY, 1989). Nessas situações, o uso agrícola de LE pode ser vantajoso por proporcionar benefícios agronômicos, como elevação dos valores de pH do solo (SILVA et al., 2001), do teor de C orgânico e da CTC (MELO et al., 1994; OLIVEIRA et al., 2002; PIGOZZO, 2003), redução da acidez potencial (RAISON et al., 1987) e aumento na disponibilidade de nutrientes, produção de matéria seca e da produtividade das

culturas (BERTON et al., 1989 e 1997; MARQUES, 1990; DEFELIPO et al., 1991; DA ROS et al., 1993; OLIVEIRA et al., 1995; SIMONETE et al., 2003; PEDROZA et al., 2003; NASCIMENTO et al., 2004; NOGUEIRA et al., 2006), maior retorno econômico em relação à aplicação de fertilizante químico (DOU et al., 1997; TRANNIN et al., 2005), melhorias nas propriedades físicas do solo (JORGE et al., 1991; MELO et al., 2004a), além de representar um benefício de ordem social pela disposição final com menor impacto negativo do resíduo no ambiente.

Neste sentido, percebe-se que a utilização do LE na agricultura, como adubo orgânico e condicionador de solos, constitui importante alternativa para a gestão dos resíduos de ETE, aliando reciclagem de nutrientes e destinação final adequada. No entanto, a maioria dos LE apresenta em sua composição, além de nutrientes e matéria orgânica, organismos patogênicos, compostos orgânicos persistentes e metais pesados potencialmente prejudiciais ao ambiente (ESCOSTEGUY et al., 1993; ABREU JUNIOR et al., 2005a, b).

Os metais potencialmente tóxicos podem expressar seu potencial poluente diretamente sobre os organismos do solo, pela disponibilidade às plantas, pela contaminação de águas superficiais, via erosão do solo, e das águas subsuperficiais, por sua movimentação vertical e descendente no perfil do substrato (LOGAN & CHANEY, 1983; LEVINE et al., 1989). Além disso, o aumento da disponibilidade e absorção pelas plantas pode comprometer o ambiente, mediante sua introdução na cadeia alimentar, inclusive com possibilidade de contaminação humana e animal, quando aplicado em doses elevadas e sem critérios que assegurem baixo impacto ambiental (ARAÚJO & NASCIMENTO, 2005; GOMES et al., 2006).

Portanto, conhecer o destino desses elementos no solo é essencial para a avaliação do impacto ambiental negativo provocado pelo uso agrícola do LE, uma vez que a extensão desse impacto está diretamente relacionada com a habilidade do solo em reter esses metais (ELLIOTT et al., 1986).

2.2. Metais pesados

Metais são definidos como sendo os elementos químicos dotados de alta condutividade térmica e elétrica apresentando ainda brilho característico (CANTO, 1996). Na química, o termo metal é utilizado com base no tipo de distribuição eletrônica, ou a configuração eletrônica, dos elementos químicos. Essa configuração eletrônica indica a predisposição de um elemento em participar de um mesmo tipo de ligação química, o que significa que eles apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes (ESCOSTEGUY, 2004).

O termo metal pesado é aplicado a um grupo heterogêneo de elementos incluindo metais, semi-metais e não metais (MELO et al., 1997) que possuem número atômico maior que 20 ou peso específico maior que 5 g cm^{-3} (MALAVOLTA, 2006). Embora ainda usada em trabalhos acadêmicos, essa definição pode ser considerada inadequada, pois inclui elementos não metálicos, como por exemplo, o arsênio ou o flúor, e exclui outros elementos traços presentes no solo, muitos dos quais podem ser tóxicos aos vegetais e/ou animais (ESCOSTEGUY, 2004). Conforme KIEHL (2004) há autores que adotam a densidade 4,5 g cm^{-3} como limite entre metais leves e pesados. Entretanto, segundo este mesmo autor, tanto metais leves como pesados têm representantes capazes de gerar toxicidade. De acordo com DUFFUS (2002), essas definições de "metais pesados" baseada na densidade atômica têm sido modificadas por vários autores. Além disso, o fato de um elemento ser classificado como metal pesado, não significa que seja necessariamente tóxico em qualquer concentração, pois, alguns deles como Fe, Mn, Cu, Zn e Ni são nutrientes de planta e de seres humanos.

Outras denominações tal como “metais tóxicos” também são usados, embora esta não seja apropriada, uma vez que todos os elementos podem causar toxicidade quando presentes em excesso. Por outro lado, alguns desses metais são essenciais e benéficos, quando em concentrações adequadas, para o crescimento das plantas, animais ou ambos, embora, quando em altas concentrações exerçam efeitos tóxicos (ALLOWAY, 1995).

Nos últimos anos, a preocupação com a poluição do solo com metais pesados, em função da aplicação de LE ou compostos de resíduos sólidos, tem sido crescente nos trabalhos de pesquisa em ciência do solo no Brasil, os quais demonstram que a aplicação desses produtos resulta em acréscimo dos teores de metais pesados no solo (BORGES & COUTINHO, 2004a).

2.2.1. Metais pesados contidos em lodo de esgoto

O uso agrícola do LE tem merecido preocupação dos órgãos ambientais pelo potencial poluidor atribuído aos elevados teores de nitrogênio e fósforo, e à possibilidade de conter elevados teores de metais pesados. A composição química do LE e o nível dos contaminantes dependem da origem dos rejeitos, tais como esgotos domésticos, industriais ou hospitalares (ROCHA et al., 2003).

O LE proveniente do tratamento de esgotos predominantemente domésticos tende a apresentar baixos teores de metais pesados como Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Se, Pb e Zn. Entretanto, quando os efluentes industriais contribuem com percentual acentuado no esgoto urbano, caso dos esgotos que chegam às Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) da região metropolitana de São Paulo, o LE gerado pode conter teores mais elevados de metais pesados, aumentando seu potencial poluidor e os riscos ao meio ambiente e à saúde das plantas, dos animais e do homem.

Tal fato pode ser visualizado pela análise dos dados contidos na Tabela 1, na qual estão apresentadas as concentrações de metais pesados em LE produzido em algumas ETEs brasileiras.

Os metais pesados de maior preocupação nos LE são: Cd, Cr, Hg, Ni, Pb e Zn devido à sua ocorrência generalizada, ao potencial de fitotoxicidade e aos danos a animais e humanos (CHANG et al., 1997). Por outro lado, levantamentos publicados nos Estados Unidos sobre LE primários levaram à seguinte ordem em termos de abundância: Zn > Pb > Ni > Cd > Hg (LUCCHESI, 1998).

Tabela 1. Concentração de metais pesados em lodo de esgoto produzido em algumas ETEs brasileiras.

ETE	As	Cd	Pb	Cu	Hg	Mo	Ni	Se	Zn
	mg kg^{-1} (base seca)								
Barueri (São Paulo-SP)	12	18	189	850	2	13	34	1	1870
Suzano (São Paulo-SP)	39	6	345	733	24	19	227	0,8	1873
Franca (Franca-SP)	0,2	7	31	160	0,14	5,5	34	0,3	1560
Lavapés (S.J. Campos-SP)	Nd	6	2	26	Nd	Nd	32	Nd	25
Belém (Curitiba-PR)	Nd	Nd	123	439	1	Nd	73	Nd	824
RALF (Diversos-PR)	Nd	Nd	64	89	0,5	Nd	40	Nd	456
Brasília (Brasília-DF)	Nd	10	50	186	4	Nd	34	Nd	1060
Limite máximo[1]	75	85	840	4300	57	75	420	100	7500

Fonte: TSUTIYA (2000). Nd = Não determinado. [1]Teores máximos de metais pesados admitidos no lodo de esgoto (CETESB, 1999).

Dentre estes metais pesados contidos no LE foram escolhidos para este estudo o Zn, o Cd e o Pb, devido à importância desses elementos decorrente da maior quantidade presente no LE. Além disso, o Zn é considerado um metal pesado essencial às plantas, microrganismos e animais. Suas concentrações em plantas são muito variadas causando por vezes deficiências ou toxicidade. O Cd e o Pb são denominados metais tóxicos, que são perigosos tanto nas suas formas catiônicas quanto quando ligados a cadeias curtas de átomos de carbono (ESCOSTEGUY, 2004).

Desses metais, o Cd é considerado o elemento mais perigoso, devido ao seu comportamento químico no solo e a habilidade das plantas e dos animais em acumulá-lo, razão pela qual usualmente existem considerações especiais nos manuais das agências de proteção ambiental a seu respeito (KIM et al., 1988).

A toxicidade de Pb tem sido constatada em todo tipo de animal criado para consumo humano (FRASER, 1986). Os sintomas incluem perda de apetite, perda de peso, depressão, diarréia e anemia (GUPTA & GUPTA, 1998).

O efeito prejudicial do Zn, Cd e Pb ao homem são descritos por GUPTA & GUPTA (1998) na Tabela 2.

Tabela 2. Toxicidade de Zn, Cd e Pb em humanos.

Elemento	Sintomas de toxicidade
Zinco	Agudo: vômito, diarréia, dano neurológico Crônico: menor utilização de Cu, deficiência de Fe, níveis mais baixos de colesterol HDL
Cádmio	Agudo: cólica gástrica, vômito, diarréia, tosse, dor de cabeça, urina parda Crônico: hipertensão, mal estar, desordens imunológicas, insuficiência renal
Chumbo	Palidez, anemia, sintomas neurológicos múltiplos

Ao se considerar o uso agronômico de lodo, e a possibilidade de contaminação do solo com metais pesados, torna-se necessário identificar, “a priori”, a origem desse resíduo, uma vez que as concentrações de metais pesados tendem a ser menores em lodos originados de esgotos residenciais, em relação àqueles em que os efluentes industriais predominam (BETTIOL et al., 1983). Além da origem do lodo, é preciso considerar as quantidades desse resíduo adicionadas no solo ao longo do tempo, sendo essa a principal razão de órgãos de controle ambiental estabelecerem cargas máximas de metais pesados a serem adicionados ao solo (CETESB, 1999; USEPA, 1993).

Há muito tempo os resíduos das atividades humanas vêm sendo empregados na agricultura, mas, com o uso cada vez mais intenso destes e com a preocupação crescente da população com respeito ao ambiente, foram sendo elaboradas legislações que normatizam o uso dos resíduos na agricultura (ABREU JUNIOR et al., 2005a).

Os Estados de São Paulo e Paraná possuem legislação própria sobre o uso de lodo na agricultura. As normas e critérios para utilização de resíduos em áreas agrícolas no Estado de São Paulo tiveram início em dezembro de 1999, por meio da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, que editou o Manual Técnico (Norma P 4.230) intitulado: Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em área agrícolas – critérios para projeto e operação, que, além de estabelecer teores máximos de metais pesados permissíveis no LE, conforme visto anteriormente, consideram ainda a taxa de aplicação anual máxima de metais em solos agrícolas

tratados com LE e a carga máxima acumulada de metais pela aplicação do LE (Tabela 3).

Tabela 3. Taxa de aplicação anual máxima de metais e acúmulo máximo de metais em solos agrícolas tratados com lodo de esgoto.

Metais pesados	Taxa anual máxima	Carga máxima acumulada
	kg ha^{-1} ano^{-1}	kg ha^{-1}
Arsênio	2,0	41
Cádmio	1,9	39
Cromo[(1)]	150	3.000
Cobre	75	1500
Chumbo	15	300
Mercúrio	0,85	17
Níquel	21	420
Selênio	5,0	100
Zinco	140	2800

Fonte: CETESB (1999). [(1)]Metal apresentado na Norma da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1993), que não consta, porém, da CETESB (1999).

Atualmente, diversos países dispõem de normas sobre o uso do LE na agricultura. No Brasil, o CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente aprovou no dia 18 de julho de 2006 a resolução n.º 03/2006, que define critérios e procedimentos para o uso agrícola de LE gerados em estações de tratamento sanitário e seus produtos derivados. Com a entrada da norma em vigor, após publicação no Diário Oficial da União, as Estações de Tratamento de Esgoto no Brasil passarão a contar com um instrumento legal de controle de padrão e de monitoramento, bem como dos cuidados que devem ser observados ao disponibilizar o resíduo para a agricultura.

Dentre as definições do CONAMA, estão descritos nos capítulos 3 e 11, os níveis máximos admissíveis de metais nos LE classificados como A ou B (Tabela 4), dose de aplicação anual máxima de metais em solos agrícolas tratados com LE e cargas cumulativas máximas permissíveis de metais pela aplicação de LE em solos agrícolas (Tabela 5).

Tabela 4. Concentrações máximas permissíveis de metais (mg kg^{-1}, base seca) em LE Classes A e B.

Metais pesados	Concentração máxima permitida no LE até sete anos após a publicação da norma do CONAMA	Concentração máxima permitida no LE a partir do oitavo ano após a publicação da norma do CONAMA
Arsênio	20	20
Bário	1.300	650
Cádmio	26	13
Cromo	1.000	500
Cobre	1.500	1.000
Chumbo	500	250
Mercúrio	15	4
Níquel	420	210
Selênio	50	8
Zinco	3.000	2.000

Fonte: CONAMA (2006).

Tabela 5. Dose de aplicação anual máxima de metais e cargas cumulativas máximas permissíveis de metais em solos agrícolas tratados com lodo de esgoto.

Metais pesados	Taxa anual máxima	Carga máxima acumulada
	kg ha^{-1} ano^{-1}	kg ha^{-1}
Arsênio	2,0	41
Cádmio	1,9	4
Cromo	(1)	154
Cobre	75	137
Chumbo	15	41
Mercúrio	0,85	17
Níquel	21	74
Selênio	5,0	100
Zinco	140	445

Fonte: CONAMA (2006). (1)Valor não estabelecido.

O risco de contaminação devido ao potencial movimento destes metais nos solos deve ser considerado quando o LE é aplicado, e o entendimento do comportamento desses metais no ambiente é fundamental para prever as possíveis conseqüências dessa prática no agroecossistema (SILVEIRA, 2002; ABREU JUNIOR et al., 2005a). Assim, com a utilização do LE, pode-se potencializar o acúmulo de metais pesados, possibilitando a contaminação do solo ou, em estando disponíveis, em excesso para as plantas.

Nos últimos anos, a preocupação com a poluição do solo com metais em função da aplicação de LE tem sido crescente nos trabalhos de pesquisa em ciência do solo no Brasil, os quais mostram que a aplicação desse resíduo resulta em acréscimo dos teores de metais pesados no solo (MARQUES et al., 1999; MARTINS et al., 2003a; BORGES & COUTINHO, 2004a; GALDOS et al., 2004; RANGEL et al., 2004; NOGUEIRA et al., 2007).

2.2.2. Metais pesados em solos

O solo é um componente muito específico da biosfera, agindo não apenas como um depósito de contaminantes, mas também como tampão natural, controlando o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota. O papel mais importante do solo está na sua produtividade, que é essencial para a sobrevivência dos seres humanos. Portanto, a manutenção das funções ecológica e agrícola do solo é responsabilidade da humanidade (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

O conhecimento das reações que regem o comportamento dos metais pesados no solo é essencial para avaliar os impactos que estes podem provocar no ambiente. As principais preocupações em relação à adição de metais pesados nos solos são: entrada na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola devido a efeitos fitotóxicos, acúmulo no solo, alteração da atividade microbiana e contaminação de recursos hídricos (PIRES, 2003).

MIYAZAWA et al. (1996) descreveram que os metais pesados (Ba, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn e outros) presentes no LE, sofrem várias reações químicas. As principais são: adsorção na superfície das argilas; complexação com ácidos húmicos, fúlvicos, ligantes orgânicos e inorgânicos; precipitação com carbonatos, hidróxidos, óxidos, sulfetos; oxidação e redução. O equilíbrio químico destas reações define a disponibilidade e toxicidade para as planta, solubilidade e lixiviação do metal no solo.

Os metais pesados dispostos na superfície do solo têm diferentes graus de periculosidade em função das propriedades físicas e químicas do solo e,

especialmente, conforme sua especiação. Os metais acumulados nos solo são lentamente esgotados principalmente pelos processos de absorção, erosão e lixiviação.

Conforme KIEHL (2004), o comportamento dos elementos é complicado por interagirem resultando novos compostos ou por serem encontrados em variadas formas. Assim, por exemplo, na “fase sólida” do solo encontram-se elementos químicos no complexo de troca, em locais de adsorção específica, adsorvidos ou ocluídos nos sesquióxidos, fixados nos minerais de argila, imobilizados (como componente de resíduos orgânicos), incorporados nos microrganismos ou como quelados em matéria orgânica humificada, precipitados ou coprecipitados com óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, na constituição dos minerais primários e das rochas, na “fase líquida” (solução do solo) encontram-se na forma iônica, na forma de complexos ligados a materiais orgânicos ou minerais e em solução ou precipitados como mostrados na Figura 1.

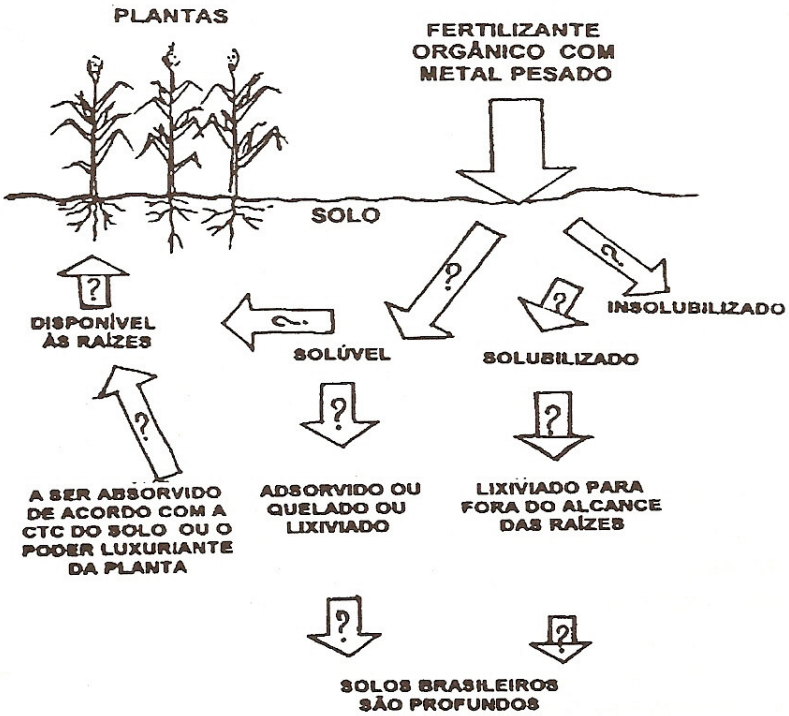

Figura 1. Características que um elemento químico potencialmente tóxico pode assumir ao ser disposto ao solo como componente de um resíduo ou fertilizante orgânico (KIEHL, 2004).

Para avaliar o possível risco de contaminação da aplicação de LE em áreas agrícolas, é necessário conhecer a mobilidade e a biodisponibilidade de metais no solo. A solubilidade dos metais é controlada por reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução e complexação. Essas interações influenciam a partição de metais na “fase líquida” e “sólida” do solo e são responsáveis pela mobilidade e biodisponibilidade dos metais no sistema (SILVEIRA, 2002).

PIGOZZO (2003) relata que a formação de complexos metálicos com compostos orgânicos, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos, diminui a disponibilidade e toxidez de metais pesados para as plantas e reduz sua mobilidade no solo. Além disso, a capacidade de retenção de metais pesados do solo é dinâmica e pode ser alterada pelo manejo, sendo que, os principais fatores responsáveis pelo aumento da capacidade de retenção do solo, são o aumento da matéria orgânica e o aumento do pH.

Conforme SINGH & STEINNES (1994), a relativa mobilidade de diferentes metais pode ser aproximadamente expressa pela razão da quantidade dissolvida pela quantidade ligada de cada metal em relação ao pH. De acordo com esta interpretação e com o conceito de hidrólise de íons metálicos, a mobilidade dos metais pesados em solo ácidos decresce na seguinte ordem: $Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Hg^{2+}$.

Os metais são constituintes naturais de rochas e sedimentos. Em condições naturais, a principal fonte de elementos no solo é o material de origem. Fontes antropogênicas, incluindo emissões industriais, efluentes, LE, fertilizantes, condicionadores de solo e pesticidas, podem contribuir no aumento da concentração de metais nos solos (SILVEIRA, 2002). A permanência dos metais pesados no solo varia muito, sendo de 70-510 anos para o Zn, 13-1100 anos para o Cd e 740-5900 anos para o Pb. A completa remoção dos contaminantes metálicos dos solos é quase impossível (MELO et al., 2004b).

As fontes antropogênicas de Zn são, em primeiro lugar, as indústrias de metais não férricos e, posteriormente, as práticas agrícolas. Alguns problemas de contaminação de solo com Zn estão relacionados à especiação do metal. Por exemplo, um solo arenoso com pH 6,1 e com 1,25% de matéria orgânica que recebeu LE

enriquecido com Zn observou-se a presença de 3-21% de espécies de Zn facilmente disponíveis e 21-34% de espécies de Zn fracamente ligado ou trocável em relação ao conteúdo total deste elemento no solo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

O Zn é um micronutriente limitante para a maioria das culturas. Isto de deve à sua baixa concentração no solo, pois, muitas vezes está adsorvido a argilas, como a gueta (Fe_2O_3 hidratado), representando 30-60% do total e, outra parte, está "presa" a matéria orgânica. Solos com alto teor de matéria orgânica podem "fixar" o Zn ou a microbiota pode imobilizá-lo temporariamente (MELO, 2002).

O Cd é fortemente associado ao Zn em sua geoquímica, embora tenha maior afinidade ao S, apresentando inclusive maior mobilidade que o Zn quando em ambientes ácidos. O fator determinante do teor de Cd no solo, em condições naturais, é a composição química das rochas de origem. Durante os processos de intemperização das rochas, o Cd segue prontamente para a solução do solo e, embora ocorra na forma de cátion Cd^{2+}, também vários complexos iônicos e quelados orgânicos podem ser formados (MELO, 2002).

Contudo, o estado de valência mais preocupante do Cd no ambiente natural é o 2^+, e os principais fatores que controlam a mobilidade do íon Cd^{2+} são o pH e o potencial de oxidação. Sob condições de forte oxidação, o Cd integra a composição de minerais (CdO e $CdCO_3$), sendo prontamente acumulado na forma de fosfato (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

O Pb ocorre principalmente como Pb^{2+}, embora a forma oxidada 4^+ também seja encontrada, formando vários outros minerais, muitos dos quais insolúveis em água. Durante os processos naturais de intemperismo, o sulfato de chumbo oxida-se lentamente, tendo habilidade para formar carbonatos e também ser incorporado a minerais de argila, óxidos de Fe e Mn e com matéria orgânica (MELO, 2002).

O teor natural de Pb em solo é decorrente das rochas de origem. Contudo, devido à ocorrência generalizada do elemento, em função da poluição, muitos solos são enriquecidos com este metal (MALAVOLTA, 1994). O destino do Pb advindo de fontes antropogênicas, em solos, tem chamado a atenção por ser metal perigoso para humanos e animais (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

2.2.3. Teor total de metais pesados no solo

O acúmulo de metais pesados em solo, em função de aplicações sucessivas de LE, é um dos aspectos que causa preocupação com relação à segurança ambiental necessária para a viabilização do uso desse resíduo na agricultura. A obtenção de dados sobre o acúmulo de metais pesados no solo ao longo do tempo, é realizada por meio da determinação dos teores totais desses elementos. A quantidade total de um determinado elemento no solo representa a capacidade potencial do solo de fornecê-lo à planta (SILVA et al., 2006).

Quando se deseja determinar os teores de metais pesados no solo, é necessário ter em mente a metodologia a ser utilizada. A determinação dos teores totais de metais pesados é realizada por meio da digestão de amostras de solo em ácido fluorídrico (HF) juntamente com outros ácidos fortes, contudo, o uso de HF na rotina de laboratórios é pouco recomendado, por se tratar de reagente altamente corrosivo e de difícil manuseio e altamente tóxico ao homem (SILVA et al., 2006).

Por esses motivos, segundo ABREU et al. (1996), existe a preferência pelo uso de ácidos fortes como HNO_3 ou mistura de ácidos, tais como ácidos nítrico e perclórico (HNO_3 + $HClO_4$ – 5:1) ou *água régia* (HNO_3 + HCl – 3:1). Todavia, cabe ressaltar que, apesar de não determinarem o teor total do metal nas amostras de solo, pois não promovem a dissolução completa das mesmas, podendo com isso, parte dos elementos estarem ligados a frações insolúveis, como por exemplo, nos silicatos, todas estas misturas de ácidos são interessantes na avaliação do acúmulo de metais pesados no solo advindos das consecutivas aplicações de resíduos.

Com a introdução do método 3050 do SW 8462 desenvolvido pela USEPA (1986) que emprega água oxigenada + ácido nítrico + ácido clorídrico, a determinação dos teores de metais pesados tornou-se menos morosa. Com essa nova metodologia de determinação, a avaliação dos teores de metais pesados tornou-se mais freqüente na rotina dos laboratórios, principalmente nos Estados Unidos, onde estes teores são utilizados como referência para o monitoramento ambiental, na avaliação das cargas poluentes nos solos, especialmente nas situações em que os solos vêm recebendo

aplicações constantes de resíduos urbanos e industriais (ABREU et al., 2001).

Entretanto, conforme observações de REVOREDO (2005), algumas metodologias, apesar de denominarem o valor obtido como teor total, na verdade não refletem a determinação. Assim, a metodologia USEPA (1986) na qual a amostra de solo é tratada com HNO_3 + H_2O_2 + HCl concentrados e a quente, na realidade não determina o conteúdo total do metal pesado. Porém, mesmo com os protocolos 3050 e 3051 da USEPA disponíveis na internet, vários autores continuam denominando os teores obtidos por estes métodos como total. Dessa forma, deve-se ficar claro que, para que o teor total seja obtido é preciso conseguir a dissolução total da amostra, o que somente se consegue por uma complementação da digestão com HF a quente.

No Brasil, especialmente no Estado de São Paulo, já há algum tempo os pesquisadores, os ambientalistas e os órgãos responsáveis pelo controle ambiental vêm se preocupando em definir uma legislação para orientar o uso agrícola do LE. Todavia, tendo em vista a total deficiência de resultados de pesquisa para as condições brasileiras, principalmente em experimentação de campo de longa duração, a legislação definida para o Estado de São Paulo por meio da CETESB (2005), baseia-se na legislação americana, através de valores orientadores estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA 503) (MELO et al., 2004b), cujo procedimento analítico executado para metais é o método EPA 3050 e 3051 do SW 8462 descrito em USEPA (1986).

Na Tabela 6 podem ser observados os valores orientadores de alguns metais pesados para os solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2005). Esses valores dividem-se em: valor de referência de qualidade, que indica o limite de qualidade para que um solo seja considerado limpo; valor de prevenção, que indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos e valor de intervenção para áreas agrícolas, que indica o limite de contaminação acima do qual existe risco à saúde humana.

Os valores orientadores foram estabelecidos para serem utilizados como um instrumento ágil e de fácil aplicação no suporte às decisões para as ações de prevenção e controle da poluição dos solos.

Tabela 6. Valores orientadores de alguns metais pesados para solo (mg kg^{-1} de peso seco) no Estado de São Paulo.

Elementos	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção Agrícola APMax[1]
Arsênio	3,5	15	35
Bário	75	150	300
Cádmio	<0,5	1,3	3
Chumbo	17	72	180
Cobre	35	60	200
Cromo	40	75	150
Mercúrio	0,05	0,5	12,0
Níquel	13	30	70
Selênio	0,25	5	[2]
Zinco	60	300	450

Fonte: CETESB (2005). [1]Área de Proteção Máxima. [2]Valor não estabelecido. Os teores dos metais foram obtidos pelos métodos 3050 e 3051 descrito em USEPA (1986), portanto não são teores totais.

2.3. Fitotoxicidade e fitodisponibilidade de Zn, Cd e Pb

Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992), as plantas podem acumular metais pesados em seus tecidos devido à grande habilidade de se adaptar a várias condições químicas do ambiente. Portanto, podem ser consideradas como um reservatório dos elementos metálicos presentes no solo, podendo chegar até aos humanos e animais. Na Tabela 7, extraída de ALLOWAY (1995), pode-se observar o acúmulo relativo de Zn, Cd e Pb em algumas culturas. O Cd e o Pb referem-se à parte comestível e o Zn às folhas.

Tabela 7. Acúmulo relativo de Zn, Cd e Pb em algumas culturas.

Metal	Acúmulo (mg kg^{-1})	
	Alto	Baixo
Zn	Beterraba, espinafre	Batata, tomate, cebola
Cd	Alface, espinafre, aipo, repolho	Batata, milho, feijão, ervilha
Pb	Couve, “ryegrass”, aipo	Cevada, batata, milho

Fonte: ALLOWAY (1995).

Os metais pesados absorvidos pelas plantas podem participar de processos metabólicos, mas também podem ser armazenados em células como compostos inativos ou em outras membranas. Podem também afetar a composição química de plantas sem causar estragos visíveis. Os sintomas mais comuns de fitotoxicidade de Zn, Cd e Pb não são específicos, conforme descrito na Tabela 8.

Tabela 8. Sintomas gerais de fitotoxicidade de Zn, Cd e Pb em plantas.

Elemento	Sintomas	Plantas
Zn	Extremidades das folhas cloróticas e necróticas, clorose internerval em folhas novas, crescimento retardado de toda a planta e injúria nas raízes	Cereais e espinafre
Cd	Margens marrons em folhas, clorose, pecíolos e nervuras avermelhadas, folhas enroladas e raiz atrofiada, severa redução no crescimento da raiz, parte aérea e número de brotações (em arroz), redução da condutividade da haste causada pela deteriorização dos tecidos do xilema	Legumes, espinafre, rabanete, cenoura
Pb	Folha verde escura, murchamento de folhas velhas. Parte aérea e raízes pouco desenvolvidas	(1)

Fonte: KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992). (1)Cultura não estabelecida.

Em termos de toxicidade, existem estimativas de faixa de concentração fitotóxica em tecidos vegetais (MALAVOLTA, 2006). Uma vez determinada esta concentração, é possível estimar a concentração crítica do metal pesado no solo e, conseqüentemente, a quantidade de LE a ser adicionada. No entanto, os problemas deste tipo de determinação são as variações no comportamento desses elementos no solo, os mecanismos que regulam a absorção dos metais em concentrações fitotóxicas, variando em função do solo, da planta cultivada, da fonte de metais. Além disso, informações acerca de teores fitotóxicos de metais pesados em solos tratados com LE são ainda escassos na literatura (PIRES, 2003).

Ademais, conforme MELFI & MONTES (2002), os trabalhos acerca da utilização do LE em práticas agrícolas, têm demonstrado afetar o desenvolvimento das plantas, ainda que, alterando suas propriedades físicas, químicas, físico-químicas e biológicas (atividade enzimática) pela adição de uma série de substâncias.

A principal via de acesso à cadeia alimentar por metais pesados adicionados a solos agrícolas é a absorção pelas plantas. As espécies vegetais expressam grande variabilidade quanto à sensibilidade aos metais, de modo que a tolerância ou a sensibilidade também pode ser variável dentro da espécie vegetal. Assim, os estudos de teores fitodisponíveis de metais pesados em solos tratados com LE são essenciais para que se avalie o risco ambiental decorrente do uso agrícola desse resíduo contendo tais elementos (PIRES, 2003).

Considera-se que os metais pesados fitodisponíveis são aqueles que potencialmente podem vir a ser absorvidos pelas plantas. Pode-se dizer que os teores fitodisponíveis de metais pesados são resultantes da integração entre atributos do solo, do LE, atividade radicular e microbiana, podendo haver variação em função da presença no solo de constituintes orgânicos e inorgânicos como óxido de Fe e Al, silicatos, fosfatos e carbonatos, além de outros metais (BERTON, 2000).

Alguns metais pesados não apresentam probabilidade de acesso à cadeia alimentar, uma vez que o aumento da absorção provoca morte das plantas antes da transferência ao próximo nível trófico. CHANEY (1980) denomina este efeito de “barreira solo-planta”.

Na avaliação da fitodisponibilidade de metais, o procedimento mais comumente empregado é a sua extração do solo com uma solução química, correlacionando, em seguida, com as quantidades acumuladas nas diferentes partes das plantas (ADRIANO, 1986). No caso dos teores fitodisponíveis ainda existe controvérsia em relação a procedimentos de determinação.

A absorção de elementos minerais pelas plantas ocorre a partir da solução do solo, o que permite a referência de que, o teor total de metais pesados no solo não pode ser empregado como um indicativo da fitodisponibilidade. Geralmente sugere-se que a estimativa do teor fitodisponível seja feita utilizando-se a concentração de metal presente na solução do solo. Esta concentração é de difícil quantificação, principalmente devido às condições originais se alterarem no processo de coleta da solução. Além disso, a concentração do metal pesado em solução geralmente é baixa,

exigindo o uso de instrumentos analíticos com maior precisão e menores limites de detecção impostas pela metodologia ou equipamentos empregados (PIRES, 2003).

Atualmente, a fitodisponibilidade de metais pesados originados de LE ainda é avaliada diretamente pelas concentrações do metal absorvido pela planta. Uma das maneiras práticas para se estimar a quantidade de metal disponível para as plantas é utilizar-se de extratores químicos que se assemelhem ao máximo possível à capacidade de extração da planta a ser cultivada.

Todavia, existem grandes dificuldades para a definição de um extrator multielementar que inclua vários metais pesados e que ao mesmo tempo, seja eficiente para diagnosticar a sua disponibilidade às várias espécies vegetais cultivadas em vários tipos de solos (OLIVEIRA & MATIAZZO, 2001).

Assim, a extração seqüencial de metais pesados em solos e sedimentos é um meio de avaliar as formas disponíveis dos metais às plantas e, ainda, de identificar extratores potenciais que estimem sua disponibilidade. As informações obtidas permitem avaliar a fitodisponibilidade, a fitotoxicidade, a dinâmica dos metais e as transformações entre as diferentes formas químicas em solos poluídos ou agricultáveis (MILLER et al., 1986).

2.4. Extração seqüencial

A concentração total dos metais no solo geralmente não é um bom índice para estimar a absorção dos mesmos por plantas que crescem em solos contaminados, pois somente uma fração desses metais estará disponível para absorção por raízes. Por sua vez, a extração seqüencial ou fracionamento de metais pesados é uma técnica utilizada para definir proporções do metal associadas a cada componente da fase sólida do solo e, com isso, prever sua fitodisponibilidade (MATTIAZZO et al., 2001).

Por ser um fracionamento químico definido operacionalmente, apresenta resultados que são dependentes de características do processo de extração tais como: tipo, concentração e pH dos reagentes; relação amostra/extrator; tempo de extração e

temperatura; métodos de agitação e separação de formas, entre outros (SHIOWATANA et al., 2001).

As análises de extração seqüencial são trabalhosas e demoradas, mas permitem fazer inferências sobre a forma, o fluxo, a mobilidade e o transporte dos metais (SPOSITO et al. 1982), além de auxiliar a seleção de métodos de extração simples dos metais, como na determinação dos teores solúveis e disponíveis (GOMES, 1996).

Métodos como extrações químicas simples ou seqüenciais, permitem fazer inferências sobre a disponibilidade dos metais no solo e, no caso específico da extração seqüencial, conhecer o equilíbrio, ou seja, as formas dos metais em determinado tratamento (AMARAL SOBRINHO et al., 1997).

Muitas técnicas de fracionamento de metais pesados foram desenvolvidas e utilizadas em sedimentos e/ou solos (TESSIER et al., 1979; SPOSITO et al., 1982; CHAO & ZHOU, 1983; SHUMAN, 1985; MILLER et al., 1986; RAURET et al., 1989; MANN & RITCHIE, 1993; MA & UREN, 1998; AHNSTROM & PARKER, 1999, SILVEIRA et al., 2006). Estas técnicas variam no número das frações extraídas, bem como na ordem e tipo de extrator utilizado. Os procedimentos de fracionamento não são, ainda, padronizados, e cada pesquisador utiliza o seu próprio esquema ou modificações de outros (SHUMAN, 1985).

Um esquema largamente utilizado por pesquisadores é o procedimento desenvolvido por TESSIER et al. (1979), no qual os metais são divididos nas fases trocável, ligados a carbonatos, óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e residual. Entretanto, SHUMAN (1979) desenvolveu uma seqüência de extrações para estudar a distribuição de micronutrientes em solos ácidos que não continham carbonatos ou sulfetos em quantidades apreciáveis. Essa seqüência inclui as frações: trocável, orgânica, óxidos de Fe e residual (areia, silte e argila). Alguns problemas foram identificados nesse esquema e corrigidos posteriormente (SHUMAN, 1985), passando a incluir as frações de óxido de Mn e óxidos de Fe não cristalino, sendo essa extração seqüencial uma das mais utilizadas em estudos com solos agrícolas.

A seletividade dos procedimentos é relativa, sendo que, os extratores escolhidos para as diversas frações devem dissolver a maior quantidade de uma fração e a menor

de outras (SHUMAN, 1991). A ordem dos reagentes nos esquemas de extração seqüencial exige, também, considerações na sua seletividade para evitar ou minimizar a solubilização de outras frações (MILLER et al., 1986). Geralmente, no processo de fracionamento é obedecida uma seqüência, na qual parte-se de um extrator menos agressivo e termina com o extrator mais agressivo, e das menores para as maiores temperaturas e tempo de agitação, além de separar entre cinco a sete frações (SHUMAN, 1991).

O procedimento de extração seqüencial tem sido especialmente utilizado para determinar as formas de metais adicionados ao solo via resíduos urbanos e industriais (SHUMAN, 1982). Entretanto, estudos deste tipo ainda são pouco explorados no Brasil. A seguir são apresentados alguns resultados obtidos em extrações seqüenciais de metais, realizadas de diferentes maneiras e em diversas condições.

TSADILAS et al. (1995) avaliaram a influência da aplicação de LE na distribuição das frações de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn no solo. Estes autores verificaram que as quantidades de Cr, Ni, Cu e Pb ligados às frações orgânica, oxídica e residual aumentaram com a aplicação do resíduo, enquanto que as formas de Zn e de Fe não foram afetadas pela aplicação do lodo. Os teores de Cu, de Cr e de Pb ligados à fração orgânica correlacionaram-se com o conteúdo de matéria orgânica do solo; já os teores trocáveis de Cr e de Pb apresentaram correlações com o pH do solo.

Estudando a mobilidade de Zn, de Cd e de Pb em solos de textura grosseira (plintossolos) contaminados por resíduos industriais, LI & SHUMAN (1996) concluíram que a concentração de metais decresceu com a profundidade do solo e que somente o Zn teve sua concentração aumentada no subsolo. A maior parte do Cd e do Pb se associou à matéria orgânica, o que fez com que a mobilidade, em profundidade, desses metais fosse diminuída. O Zn foi encontrado em maior quantidade na fração trocável e, por essa razão, foi o elemento que mais se moveu no perfil do solo.

GOMES et al. (1997) realizaram extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho amarelo e concluíram que o cádmio foi encontrado, principalmente, nas formas solúvel e trocável; o cromo, nas formas químicas mais estáveis, ligado aos óxidos de Fe e residual; o cobre foi o metal que apresentou maior afinidade pelos

óxidos de Fe, e o chumbo, pela matéria orgânica; o níquel foi encontrado, principalmente, na forma residual e apresentou menor afinidade pela matéria orgânica.

CONSOLINI (1998) utilizou o método de fracionamento proposto por SHUMAN (1979; 1985) desenvolvido para solos ácidos, concluindo que os extratores utilizados nesse esquema, assim como a seqüência das análises, foram adequados ao estudo do comportamento do zinco em cinco solos do Estado de São Paulo.

SILVEIRA (2002) desenvolvendo um método de extração seqüencial de metais pesados, adequado para Latossolo e LE, verificou que as quantidades de Zn, Cu e Cd associados à fração trocável foram relativamente baixas, indicando que esses metais não se encontravam prontamente disponíveis às plantas. E que o Cd foi encontrado, principalmente, ligado à fração dos óxidos/carbonatos, podendo ser facilmente disponibilizado para a solução do solo.

BORGES & COUTINHO (2004b) estudando a distribuição de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nas frações: trocável, orgânica, óxidos de Fe e Al não-cristalino, óxido de Fe e Al cristalino e residual de dois solos (Neossolo Quartzarênico órtico típico e Latossolo Vermelho eutroférrico argiloso) em função do pH e as doses de LE, verificaram que a maior parte dos metais encontrava-se nas frações com ligações mais estáveis (ligados a óxidos e residual), tendo as frações trocável e orgânica, apresentado menor representatividade em relação ao total encontrado. Além disso, estes autores concluíram que a aplicação de LE promoveu maiores acréscimos nos teores dos metais nas frações mais fitodisponíveis.

Avaliando a distribuição de Zn por meio da extração seqüencial proposta por CHAO & ZHOU (1983) e SHUMAN (1985), em solos incubados com LE, ARAÚJO & NASCIMENTO (2005) concluíram que após 180 dias de incubação do LE com o solo, os maiores teores de Zn foram encontrados nas frações: residual > matéria orgânica > trocável > óxido de Fe cristalino > óxido de Fe amorfo.

REVOREDO (2005) estudando formas de Ni em latossolo tratado com LE contaminado com doses de Ni (329, 502, 746 e 1119 mg kg^{-1}, base seca), verificou que o Ni adicionado pela aplicação de LE se concentrou em maior parte na fração residual da extração seqüencial.

2.5. Matéria orgânica: fracionamento das substâncias húmicas

Gerenciar adequadamente o ambiente em que vivemos e simultaneamente mantê-lo produtivo para gerações futuras, é um desafio que depende da nossa compreensão da dinâmica da matéria orgânica do solo (MOS) e do papel que esta desempenha sobre a possibilidade de aproveitamento dos recursos naturais por meio da ciclagem do carbono, dos nutrientes e da energia, presentes nos ecossistemas agrícolas (SILVA FILHO & SILVA, 2007).

A capacidade do meio se auto-organizar e auto-regular, refletindo esse comportamento em termos de qualidade ambiental e perspectiva de vida, pode ser implementada pela compreensão da dinâmica da interação existente entre a fração orgânica e a inorgânica no solo (SANTOS & CAMARGO, 1999).

O solo em sua magnitude é um sistema vivo, em contínua evolução. Nele vivem milhares de organismos e animais intimamente dependentes da matéria orgânica, que lhe fornece energia e nutrientes para sua sobrevivência (BRADY, 1989). A fração orgânica correspondente à MOS, é constituída basicamente por C, H, O, N, S e P. O carbono compreende cerca de 58% da MOS, o hidrogênio 6%, o oxigênio 33%, enquanto nitrogênio, enxofre e fósforo contribuem com cerca de 3% individualmente (SILVA & MENDONÇA, 2007). A MOS influencia no crescimento das plantas por meio dos seus efeitos nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo (STEVENSON, 1994).

A MOS pode ser dividida em dois grupos fundamentais. O primeiro é constituído pelos produtos da decomposição dos resíduos orgânicos e do metabolismo microbiano, como proteínas e aminoácidos, carboidratos simples e complexos, resinas, ligninas e outros. Essas macromoléculas constituem, aproximadamente, 10 a 15% da reserva total do carbono orgânico nos solos minerais. O segundo é representado pelas substâncias húmicas propriamente ditas, constituindo 85 a 90% da reserva total do carbono orgânico (KONONOVA, 1982; ANDREUX, 1996).

De forma bem abrangente, a MOS pode ser entendida como a fração que compreende todos os organismos vivos e seus restos que se encontram no solo, nos

mais variados graus de decomposição. Em algumas situações, até mesmo os resíduos vegetais na superfície do solo são tidos como componentes da MOS (STEVENSON, 1994). No entanto, mais frequentemente e, em especial no manejo da fertilidade do solo, a MOS é considerada como sendo a fração não-vivente, representada especialmente pelas frações orgânicas estabilizadas na forma de substâncias húmicas (SILVA & MENDONÇA, 2007).

Os componentes que constituem a MOS viva, macro e microrganismo e raízes, são parte integrante dos processos biológicos, mineralização, imobilização e formação das substâncias húmicas, que são consideradas o estádio final da evolução dos compostos de C no solo (STEVENSON, 1994) e representam cerca de 30% a 85% do húmus (KONONOVA, 1982).

As substâncias húmicas originam-se da degradação química e biológica de resíduos orgânicos (animais e vegetais) e da atividade sintética da biota do solo. Os produtos então formados associam-se em estruturas químicas complexas, atingindo maior estabilidade do que os materiais que o originaram, bem como apresentam estrutura e naturezas particulares. Parte do material húmico poderá sofrer degradação ou mineralização, dando origem a moléculas simples, que podem ser utilizadas pela biota do solo (KONONOVA, 1982).

Conforme SILVA & MENDONÇA (2007), atualmente, não existe um método de extração ideal para as substâncias húmicas. Segundo estes autores, o método ideal deveria possibilitar o isolamento do material orgânico na forma não alterada; permitir a extração dos compostos orgânicos sem contaminação com outras substâncias inorgânicas, tais como argilas e cátions; favorecer a extração completa, garantindo, assim, a representatividade do material extraído em relação a todas as demais frações de diferentes tamanhos e, finalmente, ser universalmente aplicável a todos os solos.

Percebe-se, assim, que não existe um esquema ideal de extração, purificação e fracionamento das substâncias húmicas. A escolha de um ou outro método deve, preferencialmente, estar calcada nos objetivos do estudo. Deve-se ressaltar, em razão da complexidade e gama de estruturas apresentadas pelas substâncias húmicas, que o

seu fracionamento é puramente operacional e baseia-se na sua solubilidade em diferentes soluções.

Conforme MOREIRA & SIQUEIRA (2006), em função da sua solubilidade relativa em álcali e ácidos, as substâncias húmicas são grosseiramente separadas em ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina. Estima-se que 80 a 90% da MOS minerais sejam constituídas pelas substâncias húmicas (MENDONÇA & MATOS, 2005).

De acordo com CANELLAS et al. (2001), de modo geral, é aceito a distribuição das frações humificadas em três categorias: fração ácidos fúlvicos (solúveis em meio alcalino e em meio ácido diluído) que apresentam grande quantidade de grupamentos funcionais oxigenados; fração ácidos húmicos (solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio fortemente ácido, pois, com a protonação dos grupamentos funcionais ocorre o colapso da estrutura e precipitação das macromoléculas) e fração humina (resíduo insolúvel em meio alcalino e em meio ácido) que representam a matéria orgânica intimamente ligada à fração mineral do solo (Figura 2). Alguns autores acrescentam ainda os ácidos himatomelânicos, fração constituinte dos ácidos húmicos, solúveis em etanol (CAMARGO et al., 1999).

Figura 2. Esquema operacional de fracionamento químico com base na solubilidade diferencial das frações húmicas em ambiente alcalino ou ácido (SILVA & MENDONÇA, 2007).

Segundo SILVA & MENDONÇA (2007), o aspecto puramente operacional desse esquema de fracionamento não garante que cada fração seja composta por substâncias orgânicas com composição e estruturas semelhantes.

De forma geral, os trabalhos encontrados na literatura relatam os teores de N e C nas frações das substâncias húmicas (CANELLAS et al., 2001; PINHEIRO et al., 2003; FARIAS et al., 2005), não sendo muito evidenciado estudos a respeito da avaliação de metais pesados, principalmente, por meio da aplicação de LE.

REVOREDO (2005) em estudo conduzido em casa de vegetação, avaliando o impacto da aplicação de LE contaminado com níquel, concluiu que a maior parte do Ni obtido no fracionamento da matéria orgânica do solo concentrava-se nas frações humina.

De forma concordante, MELO et al. (2007), estudando aplicação de LE por seis anos consecutivos em um Latossolo Vermelho distrófico, verificaram que a maior parte do Ni encontrava-se presente na fração humina, sendo observada a seguinte seqüência: humina > ácido fúlvico > ácido húmico.

III. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Descrição da área experimental

O experimento foi realizado em condições de campo na área experimental da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, da FCAV/UNESP, Campus de Jaboticabal-SP, tendo início no ano agrícola 1997/98 (Figura 3).

A área experimental está localizada a uma altitude de 610 metros e com as seguintes coordenadas geográficas: 21º15'22" S e 48º15'18" W. O clima[(1)] é o megatérmico seco no inverno (Aw) pelo critério de classificação climática de Köppen.

Figura 3. Área experimental da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, FCAV/Unesp, Jaboticabal-SP, 2006.

3.2. Histórico da área experimental

Na instalação inicial do experimento (1997/98), o solo foi arado e gradeado, aplicando-se em seguida 2,5 t ha^{-1} de calcário dolomítico (PRNT = 90%) de acordo com as recomendações de RAIJ & CANTARELLA (1997).

---

(1) Comunicação pessoal (Prof. Dr. Clovis Alberto Volpe).

No primeiro ano de experimento as doses de LE aplicadas foram: 0,0 (testemunha = sem aplicação de LE e sem fertilização mineral); 2,5; 5,0 e 10,0 t ha^{-1} de LE, base seca. A dose 5 t ha^{-1} de LE foi estabelecida para fornecer o nitrogênio exigido pela cultura, admitindo-se que 1/3 do nitrogênio contido no resíduo estaria disponível para as plantas.

A partir do segundo ano de experimentação (1998/99), optou-se por adubar o tratamento testemunha de acordo com a análise de fertilidade do solo e as indicações contidas em RAIJ & CANTARELLA (1997).

A partir do ano agrícola 2000/01, com base nos resultados até então obtidos, optou-se por substituir a dose 2,5 t ha^{-1} para 20 t ha^{-1} de LE, base seca.

O milho (*Zea mays* L.) foi a cultura avaliada até o 6º ano. No 7º ano, utilizou-se o girassol (*Helianthus annuus* L.), no 8º ano a crotalária (*Crotalaria juncea* L.) e no 9º ano, novamente o milho.

3.3. Delineamento experimental e tratamentos

Adotou-se o delineamento experimental em blocos casualizados com quatro tratamentos e cinco repetições, totalizando 20 unidades experimentais. Os tratamentos utilizados no ano agrícola de 2005/06, bem como a distribuição dos blocos e das unidades experimentais estão apresentados na Figura 4.

Desta forma, os tratamentos em doses acumuladas nos nove anos foram: testemunha (sem aplicação de LE e com fertilização mineral baseada na análise de fertilidade e indicações de RAIJ & CANTARELLA (1997)); 45,0; 90,0 e 127,5 t ha^{-1} de LE, base seca.

Os tratamentos correspondentes às doses acumuladas de LE foram obtidos da seguinte forma:

- Dose 45,0 t ha^{-1} de LE = 9 anos x 5 t ha^{-1} de LE, base seca.
- Dose 90,0 t ha^{-1} de LE = 9 anos x 10 t ha^{-1} de LE, base seca.
- Dose 127,5 t ha^{-1} de LE = 3 anos x 2,5 t ha^{-1} de LE + 6 anos x 20 t ha^{-1} de LE, base seca.

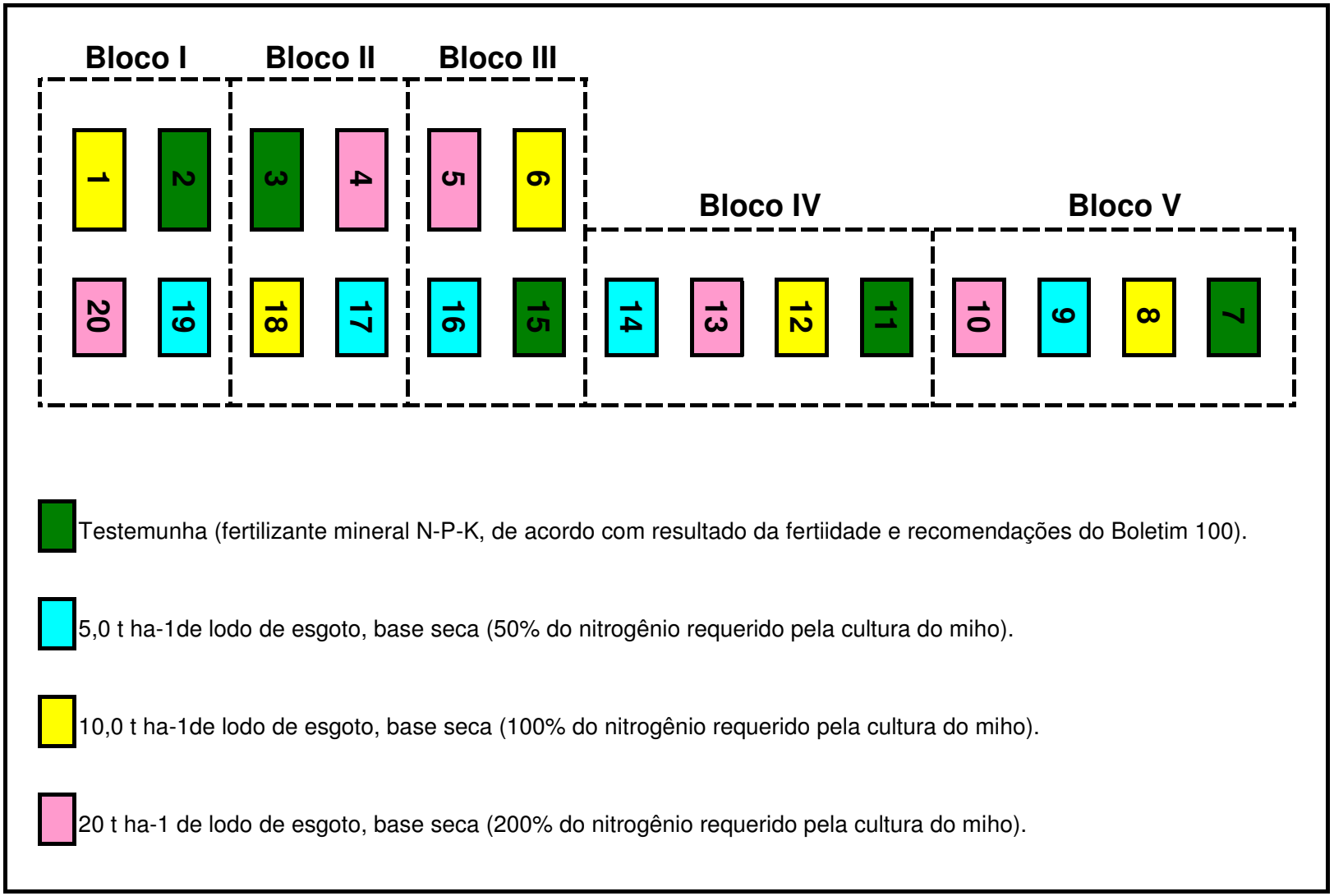

Figura 4. Croqui da área experimental e respectivos tratamentos no ano agrícola de 2005/06. FCAV/Unesp, Jaboticabal-SP.

3.4. Lodo de esgoto

O LE utilizado nos nove anos de experimentação (Figura 5) foi obtido na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) em Barueri, Região Metropolitana de São Paulo-SP, com atributos químicos apresentados na Tabela 9.

Figura 5. Lodo de esgoto da ETE da SABESP, localizada em Barueri-SP, já no local de aplicação. FCAV/Unesp, Jaboticabal-SP, 2006. Foto = W.J. MELO

Tabela 9. Atributos químicos do lodo de esgoto (base seca), proveniente da ETE de Barueri-SP, utilizado nos nove anos de experimentação.

Ano Agrícola	$N_{kjeldahl}$	P	K	Cu	Mn	Zn	Cr	Cd	Ni	Pb
	g kg^{-1}			mg kg^{-1}						
1997/98	32	17	4,8	664	228	1800	290	8	268	152
1998/99	37	11	1,7	551	294	3810	1190	12	595	371
1999/00	29	17	1,5	660	257	2328	764	8	360	180
2000/01	29	15	1,8	719	263	1745	699	10	354	171
2001/02	37	15	2,7	627	287	2354	778	9	350	155
2002/03	34	22	1,9	722	222	2159	808	11	231	186
2003/04	41	19	0,1	690	194	2930	736	10	297	173
2004/05	34	19	1,3	998	206	2474	798	8	299	169
2005/06	34	19	1,3	998	206	2474	798	8	299	169
USEPA[(1)]	-[(4)]	-	-	4300	-	7500	3000	85	420	840
CETESB[(2)]	-	-	-	4300	-	7500	-	85	420	840
CONAMA[(3)]	-	-	-	1500	-	2800	1000	39	420	300

Concentração máxima permissível de metais pesados no lodo de esgoto para uso na agricultura conforme normas da [(1)]USEPA (1993), da [(2)]CETESB (1999) e do [(3)]CONAMA (2006). [(4)]Valor não estabelecido.

Para a caracterização química do lodo, coletaram-se seis amostras simples em diferentes pontos da massa (Figura 5), as quais foram homogeneizadas e reunidas em uma amostra composta. A amostra inicialmente foi seca em estufa com circulação forçada de ar a 60-70 ºC até atingir massa constante. O resíduo assim seco foi submetido à moagem em macromoinho tipo Willey dotado de peneira com 40 mesh e homogeneizado, sendo então devidamente acondicionado em saco de polietileno, identificado e armazenado em câmara seca até o momento das análises.

A concentração de N total no LE foi determinada por destilação a vapor no extrato de digestão sulfúrica; o P por espectrofotometria no extrato de digestão nítrico-perclórica; o K por fotometria de chama no extrato de digestão nítrico-perclórica e os demais elementos por espectrofotometria de absorção atômica com chama ar-acetileno (chama acetileno-óxido nitroso para o Cr) no extrato da digestão HNO_3 + H_2O_2 + HCl conforme descrito no método 3050 da USEPA (1986).

Os resultados analíticos dos atributos químicos do lodo de esgoto (LE) nos nove anos de experimentação (Tabela 9) foram comparados com os limites adotados pela legislação 40 CFR parte 503 da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1993) com a norma P 4.230 da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 1999) e com o CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA, 2006) que estabelecem os critérios para o uso do LE na agricultura no Estado de São Paulo, Estados Unidos e no Brasil, respectivamente.

Observou-se que, apenas o Ni, no ano agrícola (1998/99), esteve acima dos valores permitidos de acordo com as normas da USEPA, CETESB e CONAMA. Conforme ABREU JUNIOR et al. (2005a), o LE gerado pela SABESP tem o teor de Ni ocasionalmente acima do limite máximo aceito pela legislação Americana (USEPA, 1993), mas, na maioria das vezes, estaria abaixo deste valor, que é de 420 mg kg^{-1}, com base no material seco. Por sua vez, exceto para o Cr, Ni, Pb e Zn no ano agrícola (1998/99) e para o Zn no ano agrícola (2003/04), os teores de metais pesados no LE utilizado são inferiores aos limites estabelecidos pelo CONAMA adequando-se ao uso agrícola.

3.5. Solo

O solo utilizado no experimento foi um Latossolo Vermelho eutroférrico (LVef) textura argilosa A moderado caulinítico (Embrapa, 2006), solo de grande ocorrência na região e em todo o Estado de São Paulo. A amostragem do solo para fins de caracterização química (0-20 cm de profundidade), foi feita previamente antes da instalação do experimento no ano agrícola 2004/05 (Tabela 10), conforme os protocolos analíticos descritos em RAIJ et al. (2001).

Tabela 10. Atributos químicos do Latossolo Vermelho eutroférrico antes da instalação do experimento no ano agrícola 2004/05.

Lodo de esgoto[1]	pH $CaCl_2$	MO	P resina	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V
t ha^{-1}		g dm^{-3}	mg dm^{-3}			$mmol_c$ dm^{-3}				%
0,0[2]	5,1	25	58	4,8	29	12	42	46	88	52
40,0	5,3	27	65	3,9	41	13	38	58	96	60
80,0	5,6	28	132	4,1	58	13	31	75	106	71
107,5	5,0	28	88	4,1	32	10	52	46	98	47

[1]Doses acumuladas após nove aplicações anuais. [2]Fertilização mineral. MO = matéria orgânica; SB = soma de bases; CTC = capacidade de troca de cátions; V = saturação por bases.

3.6. Instalação e condução do experimento

As operações relatadas a seguir referem-se ao ano agrícola 2005/06. Inicialmente, com base na análise de solo realizada antes da instalação do experimento (Tabela 10), constatou-se a necessidade de elevar a saturação por bases para 70% nas parcelas dos tratamentos testemunha e 20 t ha^{-1} de LE, aplicando-se 1,8 e 2,5 t ha^{-1} de calcário dolomítico (PRNT = 90%) respectivamente, de acordo com RAIJ & CANTARELLA (1997). Procedeu-se também, a aplicação do herbicida glifosato e duas gradagens.

A aplicação do LE ao solo foi feita no mês de outubro de 2005, levando-se em conta a umidade do resíduo (80%), determinada antes da aplicação. Para a determinação da umidade do lodo, foram retiradas três sub-amostras que foram secas em estufa a 100-105 ºC até massa constante. Pela diferença de massa antes e após a

secagem foi determinada a umidade do material, o que permitiu calcular as quantidades de lodo úmido necessárias a serem distribuídas em cada unidade experimental para se obter as doses correspondentes aos tratamentos aplicados ao solo.

O lodo aplicado nas parcelas foi distribuído a lanço e de forma manual (Figuras 6a e 6b). Em seguida, o lodo foi incorporado ao solo a aproximadamente 10 cm de profundidade com grade leve (Figuras 6c e 6d).

Figura 6. Distribuição manual do lodo de esgoto na superfície do solo das áreas que receberam o resíduo (a) e (b) e operação de gradagem tanto para eliminação de plantas daninhas como para incorporação do lodo (c) e (d). Fotos = (b) W. J. MELO e (a, c, d) R. A. LAZO.

Na Figura 7, verifica-se a diferença de quantidade de lodo aplicada nas parcelas em função dos tratamentos.

Figura 7. Parcelas que receberam 5 (a), 10 (b) e 20 (c) t ha^{-1} de lodo de esgoto (base seca). Fotos = R. A. LAZO.

Os fertilizantes minerais no tratamento testemunha, foram aplicados manualmente nos sulcos de semeadura (Figura 8), da seguinte forma: a adubação de semeadura foi feita utilizando-se, por hectare, 30 kg de N (sulfato de amônio), 50 kg de P_2O_5 (superfosfato simples) e 50 kg de K_2O (cloreto de potássio). Nos tratamentos com LE, o K foi complementado somente nas parcelas tratadas com a dose de 5 t ha^{-1}, sendo aplicado 24 kg ha^{-1} de K_2O (cloreto de potássio). As quantidades de N e P encontravam-se dentro do requerido pela cultura (RAIJ & CANTARELLA, 1997).

Figura 8. Distribuição e modo de aplicação dos fertilizantes químicos. Fotos = W. J. MELO e R. A. LAZO.

Foram realizadas duas adubações de cobertura, uma aos 27 dias após a semeadura e outra aos 40 dias, sendo que em cada cobertura foram aplicados 70 kg ha^{-1} de N (uréia) apenas no tratamento que recebeu fertilização mineral, e 40 kg ha^{-1} de K_2O (cloreto de potássio) em todos os demais tratamentos. Na Tabela 11 são apresentadas as doses de N, P_2O_5 e K_2O aplicadas ao solo nos nove anos agrícolas.

Tabela 11. Fertilização mineral aplicada no Latossolo Vermelho eutroférrico nos nove anos de experimentação.

Ano agrícola	Lodo de esgoto[1]	N		P_2O_5	K_2O	
		Semeadura	Cobertura	Semeadura	Semeadura	Cobertura
	t ha^{-1}	kg ha^{-1}				
1997/98	0,0	-	-	-	-	-
	2,5	-	-	50	29	-
	5,0	-	-	44	26	-
	10,0	-	-	33	20	-
1998/99	0,0	15	61	30	30	-
	5,0	-	-	-	25	-
	10,0	-	-	-	20	-
	20,0	-	-	-	10	-
1999/00	0,0	30	110	50	50	40
	7,5	-	-	-	46	40
	15,0	-	-	-	41	40
	30,0	-	-	-	32	40
2000/01	0,0	30	120	50	50	40
	20,0	-	-	16	39	40
	2,5[2]27,5	-	-	-	28	40
	40,0	-	-	-	5	40
2001/02	0,0	30	140	50	50	40
	25,0	-	-	-	34	40
	47,5	-	-	-	17	40
	50,0	-	-	-	-	40
2002/03	0,0	30	140	50	50	40
	30,0	-	-	-	38	40
	60,0	-	-	-	27	40
	67,5	-	-	-	4	40
2003/04	0,0	10	40	20	20	-
	35,0	-	-	-	-	8
	70,0	-	-	-	-	-
	87,5	-	-	-	-	-
2004/05	0,0	-	-	18	18	-
	40,0	-	-	-	-	-
	80,0	-	-	-	-	-
	107,5	-	-	-	-	-
2005/06	0,0	30	140	50	50	40
	45,0	-	-	-	24	40
	90,0	-	-	-	-	40
	127,5	-	-	-	-	40

[1]Doses anuais acumuladas. [2]A partir de 2000/01, optou-se por substituir a dose 2,5 t ha^{-1} para 20 t ha^{-1} de lodo de esgoto (base seca).

O milho híbrido escolhido para o ano de 2005/06 foi o Syngenta NK Traktor S1, sendo que o espaçamento adotado foi de 0,9 m entre linhas, tendo a parcela experimental 60 m^2 (Figura 9). A semeadura ocorreu no dia 26 de novembro de 2005. As plantas daninhas foram eliminadas por meio de aplicação de herbicida (glifosato).

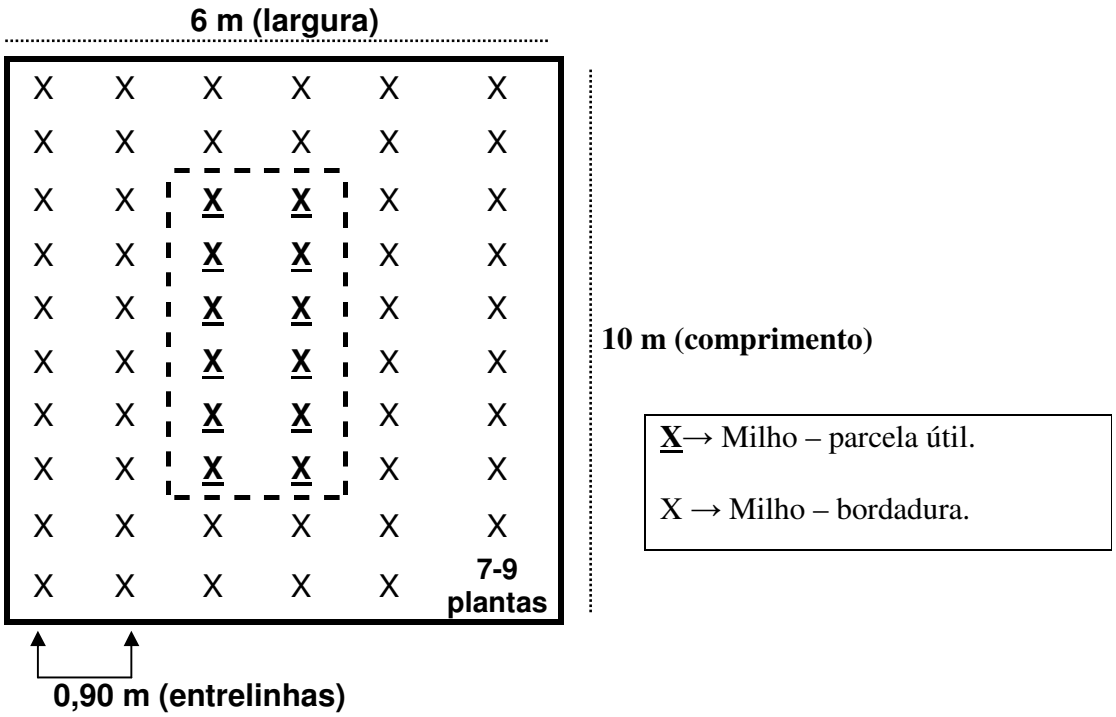

Figura 9. Esquema da unidade experimental utilizada no experimento.

Na Figura 10b, observam-se plântulas de milho após dez dias de emergência, destacando-se uma excelente germinação, sendo necessário a realização de desbaste, mantendo-se em média 7-9 plantas por metro linear (Figura 10c). Com a Figura 10d, consegue-se perceber o desenvolvimento das plantas de milho no campo após 100 dias da semeadura.

Figura 10. Semeadura do milho (a), milho com 10 dias de emergência (b), desbaste das plantas (c) e milho com 100 dias após a semeadura (d). Fotos = R. A. LAZO.

3.7. Amostragem, preparo e análise química das plantas

A amostragem das plantas para fins de avaliação da produção de matéria seca e do acúmulo de Zn, Cd e Pb foi realizada ao final do ciclo da cultura (Abril de 2006). Coletaram-se seis plantas por parcela dentro da área útil (Figura 9), as quais foram cortadas rente ao solo, e posteriormente, separadas em colmo, folhas, palha, sabugo e grãos (Figura 11).

Figura 11. Colmo, folhas, palha, sabugo e grãos de plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto.

O sabugo e os grãos foram colocados em sacos de papel perfurados e secos em estufa com circulação forcada de ar, mantida a 60-70 ºC. Folhas, colmo e palha foram lavados, em seqüência, com solução de água + detergente (1 mL L^{-1}), água corrente, água destilada e água deionizada. Após a lavagem, o material vegetal foi acondicionado em sacos de papel e colocado em estufa para secagem até obtenção da massa constante. Uma vez seco, todo o material foi pesado e moído em moinho tipo Willey, dotado de peneira de 40 mesh, acondicionado em sacos de polietileno devidamente identificados e armazenado em câmara seca até o momento das análises.

Os teores de Zn, Cd e Pb nas amostras de planta foram determinados nos extratos obtidos da digestão em HNO_3 + H_2O_2 + HCl, seguindo metodologia 3050 descrita em USEPA (1986), e quantificados por espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar acetileno. Todas as análises do material vegetal foram realizadas no laboratório de Biogeoquímica da FCAV/Unesp, Campus de Jaboticabal-SP. O limite de detecção para os elementos analisados foi determinado segundo GINÉ-ROSIAS (1998). O acúmulo dos metais pesados nas plantas foi calculado com base na matéria seca e no teor de cada elemento.

A produtividade[2] do milho foi calculada utilizando-se a colheita realizada nas duas linhas centrais das parcelas do experimento, considerando-se apenas seis metros/linha, descontando-se a bordadura. Ajustou-se a umidade dos grãos para 13%.

3.8. Amostragem, preparo e análise química do solo

Aos 60 dias após a emergência das plantas realizou-se uma amostragem de solo para a determinação das concentrações de metais pesados. Estas amostras foram retiradas com o auxílio de trado tipo holandês, na linha de semeadura, cerca de 5 cm ao lado das plantas, na profundidade de 0-20 cm, sendo na seqüência, secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com 2 mm de abertura de malha. Todas as análises químicas do solo foram realizadas no laboratório de Biogeoquímica da FCAV/Unesp, Campus de Jaboticabal-SP.

3.8.1. Teor de Zn, Cd e Pb

Para a determinação do teor de Zn, Cd e Pb, procedeu-se à digestão das amostras de solo em mistura de ácidos (HNO_3 + H_2O_2 + HCl) conforme método proposto pela EPA (*Environmental Protection Agency*) 3050 descrito em USEPA (1986) e ($HClO_4$ + HF) por meio da metodologia descrita em JACKSON (1958), ambos com aquecimento em placa aquecedora. Nos extratos obtidos dos processos de digestão determinaram-se as concentrações de Zn, Cd e Pb por espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar acetileno.

3.8.2. Extração e fracionamento da matéria orgânica

A distribuição de Zn, Cd e Pb nas frações da matéria orgânica do solo foram realizadas por uma modificação do método de DABIN (1971) de acordo com DUARTE (1994), que consiste na extração com água deionizada da fração solúvel e extração das

---

[2] Os dados de produtividade foram obtidos com o Dr. Leyser Rodrigues Oliveira.

substâncias húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina) das amostras do solo por uma solução alcalina (0,1 mol L^{-1} de NaOH), seguindo-se o fracionamento do extrato obtido em ácidos fúlvicos e húmicos, acidificando o extrato alcalino com o H_2SO_4 concentrado até pH 1.

Para a determinação de Zn, Cd e Pb em cada fração da matéria orgânica foi empregada a metodologia 3050 proposta pela USEPA (1986). A leitura das concentrações dos metais foi realizada por espectrofotometometria de absorção atômica com chama de ar-acetileno.

3.8.3. Extração seqüencial

A extração seqüencial dos metais em estudo foi baseada na metodologia desenvolvida por SHUMAN (1985). Esse fracionamento separou os metais nas frações: trocável, matéria orgânica, óxidos de Fe amorfo, óxidos de Fe cristalinos e a residual e foi efetuado como descrito resumidamente a seguir:

Fração trocável (Troc): Cinco g de TFSA e 20 mL de uma solução de nitrato de magnésio [$Mg(NO_3)_2$] 1 mol L^{-1} foram agitados por duas horas em um tubo de centrífuga com capacidade para 50 mL. Em seguida, a amostra foi centrifugada, o sobrenadante filtrado e 10 mL de água deionizada foram adicionados ao tubo. A amostra sofreu outra agitação por 3 min, sendo em seguida, centrifugada e filtrada. Repetiu-se esse procedimento mais uma vez. Os três sobrenadantes foram combinados para análises.

Fração matéria orgânica (MO): Dez mililitros de uma solução de hipoclorito de sódio (NaOCl) 0,7 mol L^{-1}, pH 8,5 (ajustado imediatamente antes do uso em decorrência da sua alta instabilidade em relação ao pH), foram adicionados ao tubo de centrífuga e a amostra aquecida em banho-maria a 100 ºC, durante 30 min, ocasionalmente agitada. Em seguida, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante filtrado. Esse procedimento foi repetido duas vezes e os três filtrados combinados. Após adição de 10 mL de água deionizada, a amostra no tubo de centrífuga foi agitada por 3

min, centrifugada, filtrada e o filtrado adicionado ao extrato de NaOCl das extrações anteriores.

Fração óxidos de Fe amorfo (OxFeA): Trinta mililitros de solução de cloridrato de hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$) 0,25 mol L^{-1} + ácido clorídrico (HCl) 0,25 mol L^{-1} pH 3,0 foram adicionados ao tubo de centrífuga e a amostra aquecida em banho-maria a 50 ºC durante 30 min, ocasionalmente agitada. As amostras foram centrifugadas, filtradas e lavadas como na extração anterior.

Fração de óxidos de Fe cristalinos (OxFeC): Trinta mililitros de $(NH_4)_2C_2O_4$ (oxalato de amônio) 0,2 mol L^{-1} + $H_2C_2O_4$ (ácido oxálico) 0,2 mol L^{-1} + ácido ascórbico 0,01 mol L^{-1}, pH 3,0, foram colocados em contato com a amostra de solo no tubo de centrífuga e aquecidos por 30 min a 100 ºC em banho-maria, sendo ocasionalmente agitados. Em seguida, as amostras forma submetidas à centrifugação e à filtragem. Ao precipitado adicionou-se 10 mL de água deionizada. A amostra no tubo de centrífuga foi agitada por 3 min, centrifugada, filtrada e o filtrado adicionado ao sobrenadante obtido anteriormente.

Fração residual (Res): O precipitado da fração óxido de ferro cristalino contido nos tubos de centrífugas foi ressuspendido e transferido para béqueres de 100 mL, estes foram levados à estufa a 105 ºC para secagem. Após seco, o resíduo foi pesado e triturado em almofariz e, posteriormente, empregou-se a metodologia 3050 proposta pela USEPA (1986) para a determinação dos metais nesta fração.

O volume dos extratos das frações Troc, MO, OxFeA e OxFeC foi completado a 50 mL com água deionizada e a fração Res a 25 mL. Todas as filtrações das frações estudadas foram feitas em papel de filtro Whatman nº 42 e as quantificações de Zn, Cd e Pb em espectrofotômetro de absorção atômica (chama de ar-acetileno).

3.9. Análise estatística dos resultados

Por ocasião da realização das análises estatísticas, apenas os dados de solo foram agrupados em esquema fatorial 2x4, ou seja, dois métodos de extração e quatro tratamentos.

Para cada variável estudada (solo e material vegetal) os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, seguindo-se da aplicação do teste de Tukey a 5% de probabilidade, utilizando o programa estatístico ESTAT (1994) para comparação das médias nos casos em que o teste F foi significativo (PIMENTEL-GOMES & GARCIA, 2002). Também foram realizados estudos de correlação entre as concentrações de metais no solo, o acúmulo destes pelas plantas de milho e a produtividade.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Solo

4.1.1. Efeitos dos tratamentos e método de extração nos teores de Zn, Cd e Pb

Em relação aos teores de Zn, Cd e Pb no solo (Tabela 12), verificou-se que a interação doses de LE e os métodos estudados não foi significativa.

Tabela 12. Concentrações de Zn, Cd e Pb no Latossolo Vermelho eutroférrico em função do método de extração e das doses acumuladas de lodo de esgoto.

Doses de lodo de esgoto[1]	Método	Zn	Cd	Pb
t ha^{-1}		mg kg^{-1}		
0,0[2]	$HNO_3 + H_2O_2 + HCl$[3]	52,99 b	1,87	14,49
45,0		58,47 ab	1,90	15,19
90,0		75,01 a	1,98	16,53
127,5		72,81 ab	1,97	16,65
Médias		64,82 B	1,93 A	15,72 B
0,0	$HClO_4 + HF$[4]	158,71 b	1,90	22,57
45,0		165,47 ab	2,00	22,70
90,0		186,11 a	2,02	23,13
127,5		177,60 ab	2,06	23,83
Médias		171,97 A	1,99 A	23,05 A
			Teste F	
Métodos (M)		868,71**	$2,93^{NS}$	156,38**
Doses de lodo de esgoto (D)		9,91**	$2,06^{NS}$	$1,79^{NS}$
(M x D)		$0,15^{NS}$	$0,18^{NS}$	$0,28^{NS}$
CV %		9,7	6,4	9,6

[1]Doses acumuladas após nove aplicações anuais. [2]Testemunha = fertilização mineral. [3]USEPA (1986). [4]JACKSON (1958). Médias seguidas de mesma letra maiúscula (métodos) e minúscula (doses) não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade. ** e NS - Significativo ao nível de 1 % de probabilidade e não significativo.

Observou-se também, que exceto para o Zn, não houve efeito das doses de lodo nos teores destes elementos no solo, sendo que, na metodologia da USEPA, os teores de Zn variaram entre 52,99 a 75,01 mg kg^{-1} nos tratamentos testemunha e 90,0 t ha^{-1} de LE, respectivamente. Com o método de Jackson, os teores totais de Zn obtidos foram bem superiores, estando entre 158,71 mg kg^{-1} no tratamento testemunha e 186,11 mg kg^{-1} no tratamento 90,0 t ha^{-1} de LE. O não incremento dos teores de Cd e Pb no solo pode estar relacionado com a baixa concentração destes elementos no LE, sendo que o mesmo não foi verificado para os teores de Zn no resíduo (Tabela 9).

MARQUES et al. (1999), em experimento conduzido em casa de vegetação, utilizando um Latossolo Vermelho-escuro distrófico, adubado com LE e cultivado com sorgo granífero, verificaram acréscimo dos teores de Pb e Zn no solo, em razão das doses de LE empregadas.

OLIVEIRA & MATTIAZZO (2001) e SILVA et al. (2001), utilizando doses de LE, ambos provenientes da ETE de Barueri-SP, na adubação da cultura de cana-de-açúcar, verificaram aumentos lineares nos teores de Zn no solo.

PIGOZZO (2003), aplicando doses LE proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da SANEPAR, Município de Maringá-PR, em Latossolo Vermelho distrófico, por dois anos consecutivos, obteve incremento nos teores de Pb e Zn solo, e não verificou incremento algum nos teores de Cd.

RANGEL et al. (2004), que também obtiveram aumentos nos teores de Zn em um Latossolo Vermelho cultivado por três anos com milho, e que recebeu aplicação de LE oriundo da ETE de Barueri-SP, justifica estes acréscimos nos teores de Zn em função das altas concentrações desse metal no lodo.

Avaliando o acúmulo de metais pesados em Latossolo Vermelho distrófico e Latossolo Vermelho eutroférrico tratados com LE (ETE de Barueri-SP) durante cinco anos, OLIVEIRA et al. (2005) também evidenciaram contribuição da adição do LE nos teores de Zn no solo.

De acordo com SILVA et al. (2006), o acúmulo de metais pesados em solo, em função de aplicações sucessivas de LE, é um dos aspectos que mais causa preocupação com relação à segurança ambiental necessária para a viabilização do uso

desse resíduo na agricultura. Entretanto, ao se comparar os teores totais de Zn, Cd e Pb com os limites críticos estabelecidos pela USEPA (1993) (Zn = 1460; Cd = 20 e Pb = 180 mg kg^{-1}), pela Diretriz da Comunidade Européia (FERREIRA et al., 1999) (Zn = 150-300; Cd = 1-3 e Pb = 50-300 mg kg^{-1}) e pela CETESB (2005) (Zn = 450; Cd = 3 e Pb = 180 mg kg^{-1}), verificou-se que os teores destes elementos estiveram dentro dos valores permissíveis para solos agrícolas, mesmo com as aplicações sucessivas de LE.

Conforme CAMARGO et al. (2001), os teores de Zn e de Pb na camada superficial do solo, em nível mundial, são de 10-300 e 20-500 mg kg^{-1}, respectivamente. Para os valores encontrados neste experimento, os teores de Zn, Cd e Pb no solo estiveram entre 53-186; 1,87-2,06 e 14,49-23,83 mg kg^{-1}, respectivamente.

De acordo com McBRIDE (1994), quando os metais pesados se encontram em baixas concentrações, há tendência de que eles permaneçam retidos no solo pelo processo de adsorção. SILVA et al. (2001) verificaram que, embora o LE provoque aumento nos teores de metais pesados no solo, estes perduram por apenas um ano e em níveis aquém dos valores considerados nocivos ao ambiente. Sob condições naturais, a presença desses metais pesados no solo não tem causado danos às plantas e animais, fato que pode estar associado à formação de complexos estáveis com ácidos húmicos ou a formação de óxidos e hidróxidos, causando redução na sua disponibilidade (MIYAZAWA, et al., 1999).

Quanto aos métodos estudados para a determinação dos teores totais de metais pesados no solo (Tabela 12), constatou-se que, exceto para o Cd, houve diferença ($P<0,01$) entre os mesmos, sendo que, no método descrito por Jackson que emprega digestão com $HClO_4$ + HF, os teores médios obtidos para Zn e Pb foram 62,3 e 31,8%, respectivamente, superiores aos teores obtidos no método da USEPA. Estes resultados corroboram os encontrados por MELO et al. (2007) que obtiveram por meio da metodologia de Jackson, teores de Ni no solo 47,0% superiores aos determinados pelo método da USEPA, mostrando que a metodologia descrita em USEPA (1986) não determina todo o metal presente na amostra de solo.

De forma concordante, REVOREDO & MELO (2006), estudando a aplicação de LE contaminado com doses de Ni em Latossolo Vermelho distrófico, verificaram que parte do Ni existente nas amostras de solo obtidas imediatamente após a incorporação dos respectivos tratamentos, não foi determinada pelo método 3050 da USEPA. Estes autores atribuíram este fato a quantidades de Ni ligados a frações insolúveis que não são detectadas por essa metodologia.

De acordo com KELLER & VÉDY (1994), a *água régia* extrai todos os metais presentes na fração residual do solo, exceto àqueles que ocorrem nos silicatos, deste modo, a percentagem de extração varia de 60-100%, dependendo do metal. Dessa forma, pôde-se verificar que com a utilização da metodologia adotada pela USEPA (1986), que emprega água oxigenada + ácido nítrico + ácido clorídrico para determinação dos teores totais de metais pesados no solo, subestima-se as quantidades de metais pesados aplicados aos solos agrícolas via LE.

Outro aspecto importante observado neste estudo foi o comportamento verificado na determinação dos teores de Zn, Cd e Pb no solo, pois verificou-se que apesar do método de Jackson extrair maiores quantidades dos metais (Figuras 12a, b e c, respectivamente), as duas metodologias apresentaram mesma capacidade de extração.

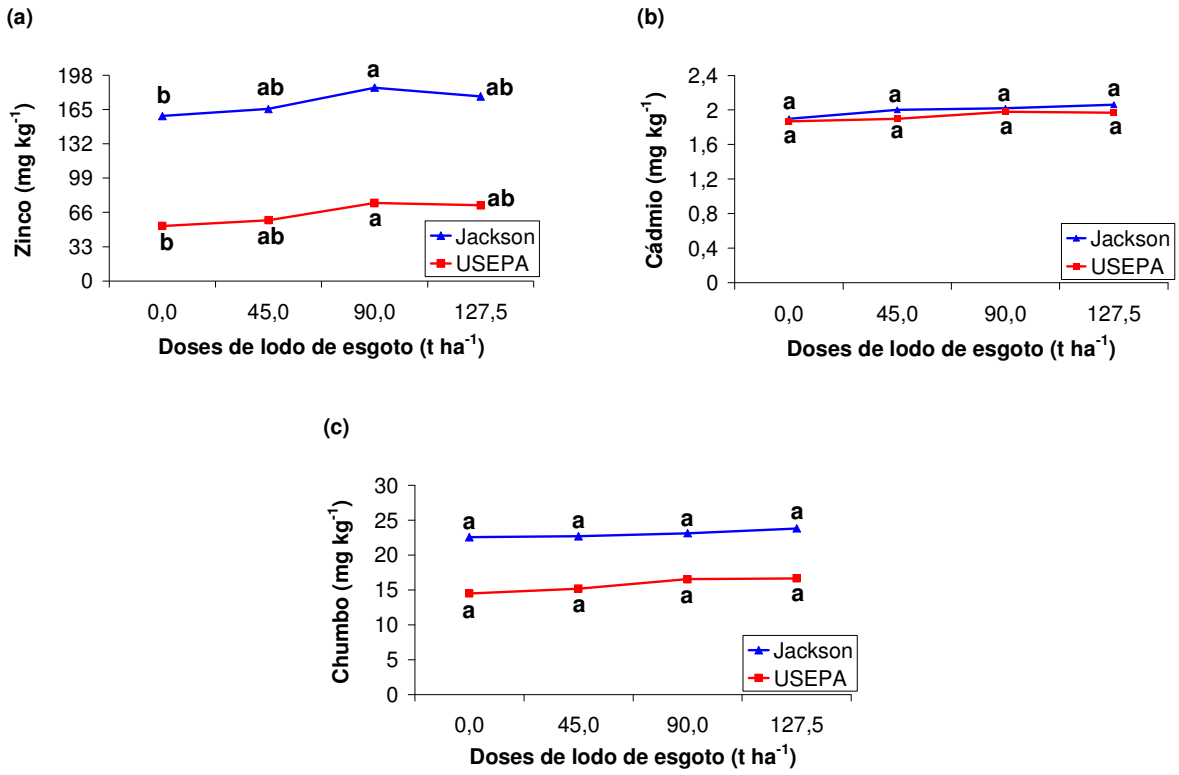

Figura 12. Teores de Zn (a), Cd (b) e Pb (c) em amostras de um Latossolo Vermelho eutroférrico em função de doses de lodo de esgoto aplicadas nos nove anos de experimentação. Médias seguidas de mesma letra (horizontal) não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

4.1.2. Fracionamento da matéria orgânica do solo

Por meio do fracionamento da matéria orgânica do solo, verificou-se que a maior parte dos metais Zn, Cd e Pb estiveram associados à fração humina, fração mais estável das substâncias húmicas do solo (Tabela 13).

Os teores de Zn, exceto na fração humina, foram afetados pelos tratamentos. Na fração solúvel, o tratamento 45,0 t ha^{-1} de LE foi o que apresentou menor teor de Zn. Já na fração ácido fúlvico, pôde-se verificar uma escala crescente no teor de Zn em função do aumento das doses de LE, sendo que estes teores variaram de 0,776 mg kg^{-1} no tratamento testemunha a 4,386 mg kg^{-1} no tratamento que recebeu 127,5 t ha^{-1} de LE.

Tabela 13. Teores de Zn, Cd e Pb obtidos no fracionamento da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho eutroférrico tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos.

Doses de lodo de esgoto[1]	Solúvel	Ácido fúlvico	Ácido húmico	Humina
t ha^{-1}	mg kg^{-1}			
		Zinco		
0,0[2]	0,277 a	0,776 b	0,492 c	51,447 a
45,0	0,166 b	1,503 b	0,883 b	55,926 a
90,0	0,234 ab	3,947 a	1,525 a	69,310 a
127,5	0,229 ab	4,386 a	1,150 b	67,083 a
CV%	21,4	21,4	16,9	17,7
		Cádmio		
0,0	<0,004	0,593 a	0,224 a	0,877 a
45,0	<0,004	0,499 a	0,203 a	1,202 a
90,0	<0,004	0,553 a	0,203 a	1,220 a
127,5	<0,004	0,584 a	0,230 a	1,155 a
CV%	-	18,3	13,5	25,4
		Chumbo		
0,0	<0,047	<0,190	1,725 a	12,766 a
45,0	<0,047	<0,190	1,619 a	13,575 a
90,0	<0,047	<0,190	1,566 a	14,968 a
127,5	<0,047	<0,190	1,763 a	14,888 a
CV%	-	-	12,0	13,4

[1]Doses acumuladas após nove aplicações anuais. [2]Testemunha = fertilização mineral. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Na fração ácido húmico, os teores de Zn variaram de 0,492 a 1,525 mg kg^{-1} nos tratamentos testemunha e 90,0 t ha^{-1} de LE, respectivamente. Desta forma, em relação ao teor de Zn nas frações da matéria orgânica do solo, verificou-se a seguinte ordem: humina > ácido fúlvico > ácido húmico > solúvel (Figura 13a).

Quanto aos teores de Cd, pôde-se observar que na fração solúvel, este elemento não foi detectado, e que para as demais frações estudadas, não se verificou influência das doses de LE (Tabela 13). Notou-se também, que os maiores teores de Cd foram encontrados nas seguintes frações: humina > ácido fúlvico > ácido húmico (Figura 13b).

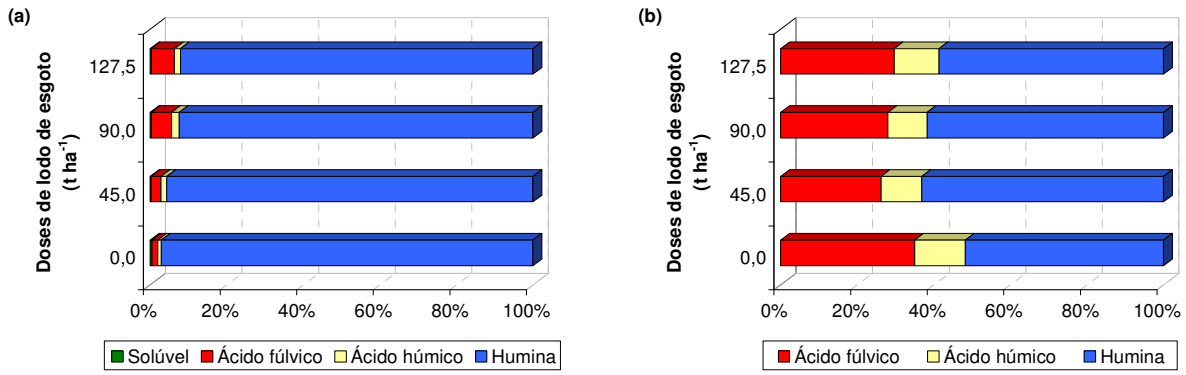

Figura 13. Proporções de Zn (a) e Cd (b) nas frações da matéria orgânica do solo em relação à soma total.

Em relação aos teores de Pb obtidos no fracionamento da matéria orgânica (Tabela 13), verificou-se nas frações solúvel e ácido fúlvico, que os teores deste elemento ficaram abaixo do limite de detecção da metodologia empregada. Além disso, observou-se também que, as doses de LE não influenciaram os teores de Pb nas demais frações.

Conforme descrito anteriormente, de forma geral, os trabalhos encontrados na literatura relatam os teores de N e C nas frações das substâncias húmicas (FERNANDES et al., 1999; CANELLAS et al., 2001; PINHEIRO et al., 2003; FARIAS et al., 2005), não sendo muito evidenciado estudos a respeito da avaliação de metais pesados, principalmente, por meio da aplicação de LE. Este fato pode estar relacionado com às variações qualitativas da matéria orgânica que podem ser avaliadas por meio da distribuição do C entre frações separadas quimicamente (DABIN, 1971), sendo este, o principal aspecto quando se pensa em fracionamento da matéria orgânica do solo.

Além disso, as relações entre a matéria orgânica (C total) e o equilíbrio das frações húmicas influenciam em características do solo, tais como: estrutura, capacidade de troca catiônica e disponibilidade de nutrientes (DABIN, 1982).

Entretanto, os trabalhos de REVOREDO (2005) e MELO et al. (2007) demonstram semelhança com os resultados obtidos neste estudo, evidenciando claramente a importância deste tipo de pesquisa quando se pensa na aplicação de LE em solos agrícolas.

4.1.3. Extração seqüencial

As quantidades de Zn, Cd e Pb nas frações do solo estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Frações de Zn, Cd e Pb obtidas por meio de extração seqüencial num Latossolo Vermelho eutroférrico tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos.

Doses de lodo de esgoto[1]	Troc	MO	OxFeA	OxFeC	Res
t ha^{-1}			mg kg^{-1}		
			Zinco		
0,0[2]	0,75 c	0,30 b	7,79 c	2,43 b	54,00 b
45,0	1,21 bc	0,32 ab	9,82 bc	5,78 a	53,15 b
90,0	3,32 a	0,56 a	16,76 a	7,46 a	68,08 a
127,5	1,67 b	0,39 ab	13,33 ab	5,78 a	63,78 ab
CV%	21,1	34,7	22,6	30,71	11,31
			Cádmio		
0,0	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,08 a
45,0	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,05 a
90,0	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,11 a
127,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,09 a
CV%	-	-	-	-	6,5
			Chumbo		
0,0	<0,09	<0,05	1,83 a	1,46 a	8,98 a
45,0	<0,09	<0,05	1,63 a	1,90 a	8,86 a
90,0	<0,09	<0,05	2,68 a	2,20 a	9,65 a
127,5	<0,09	<0,05	2,66 a	1,76 a	9,60 a
CV%	-	-	30,5	26,3	10,8

[1]Doses acumuladas após nove aplicações anuais. [2]Testemunha = fertilização mineral. Troc = fração trocável; MO = fração matéria orgânica; OxFeA = fração óxido de Fe amorfo; OxFeC = fração óxido de Fe cristalino; Res = fração residual. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Em relação ao Zn, verificou-se que este elemento esteve associado a todas as frações estudadas, sendo encontrado em maior quantidade na dose 90 t ha^{-1} de LE,

evidenciando que as aplicações anuais de LE influenciaram no aumento das frações de Zn no solo. McGRATH & CEGARRA (1992) também verificaram aumento do Zn ligado à fração trocável e matéria orgânica após dez anos de adições de LE ao solo. Já CHANG et al. (1984) observaram aumento de Zn associado à fração matéria orgânica com conseqüente diminuição do elemento na forma residual, em solo que recebeu aplicações anuais de LE por sete anos consecutivos.

A presença do Zn nas frações trocável e matéria orgânica pode ser um indicativo de biodiponibilidade, o que constitui não somente em beneficio por se tratar de um micronutriente, mas também um risco potencial para a cadeia biológica. Comportamentos semelhantes foram observados por MA & RAO (1997) e ANDRÉ (2003).

CONSOLINI (1998) verificou que maiores proporções de Zn aplicado ao solo como $ZnSO_4$, foram encontrados na forma trocável e ligado à matéria orgânica em solos mais arenosos quando comprados aos mais argilosos. Esse autor atribuiu o efeito aos menores teores de argila e óxidos.

Como pôde-se observar na Tabela 14, a maior parte do Zn no solo encontrou-se na fração residual, que representa o Zn da estrutura dos minerais primário e secundários e, portanto, indisponível às plantas. IYENGAR et al. (1981) também constatou que a fração residual correspondeu ao maior reservatório de Zn em 19 solos, com diferentes características químicas e físicas. Resultados semelhantes foram descritos por DAVIS-CARTER & SHUMAN (1993), ANDRÉ (2003) e CONSOLINI (2003).

Além da fração residual, o Zn se associou principalmente aos óxidos de Fe amorfo e óxidos de Fe cristalino, sendo verificado em maior quantidade nesta primeira fração. Os resultados demonstram a importância dessas frações na adsorção do Zn no solo. Estes resultados são discordantes aos obtidos por BORGES & COUTINHO (2004b).

Em se tratando do Cd, somente foram detectadas concentrações deste elemento na fração residual (Tabela 14). AMARAL SOBRINHO et al. (1997) trabalhando com amostras de solo tratadas com resíduo siderúrgico, verificaram que após sete semanas

de incubação com resíduo alcalino e ácido, a porcentagem de Cd na fração trocável correspondeu a cerca de 50% e de 21 a 27%, respectivamente, do Cd total. Porém, aos dezoito meses de incubação, para ambos os resíduos, encontrou-se 100% do Cd associado à fração residual. Essa redução da solubilidade do Cd observada em experimentos de longa duração (BRAMS & ANTHONY, 1988; BELL et al., 1991), geralmente, é atribuída à co-precipitação de óxidos de Fe e Mn (COREY et al., 1987; BELL et al., 1991).

Em estudo com extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-amarelo, GOMES et al. (1997) concluíram que o Cd associou-se à fase sólida do solo por reações de troca e adsorção específica.

Além disso, verificou-se que o Cd na fração residual não sofreu alterações pelas aplicações anuais de LE (Tabela 14). TAYLOR et al (1995) fracionaram Cd, Cu, Ni, Pb e Zn de um solo argiloso tratado com LE. As análises realizadas nove anos após o início do experimento revelaram que menos de 1% dos metais adicionados encontravam-se nas frações mais disponíveis (solúvel e trocável) e que o parcelamento da dose do resíduo resultou em maiores teores dos metais nas frações estudadas.

Quanto às frações de Pb, notou-se que este elemento esteve mais associado a frações mais estáveis (óxidos de Fe amorfo, óxidos de Fe cristalino e residual), não sendo detectado nas frações trocável e matéria orgânica (Tabela 14). Além disso, não houve influência das doses de LE nas frações de Pb no solo.

Em termos de distribuição, o Pb se comportou da seguinte forma nas frações do solo: óxidos de Fe amorfo > óxidos de Fe cristalino > residual (Figura 14a).

Conforme observado na Figura (14b), o Zn ficou assim distribuído nas frações do solo: residual > óxidos de Fe amorfo > óxidos de Fe cristalino > trocável > matéria orgânica. ANDRÉ (2003) trabalhando com amostras de um Latossolo Vermelho distroférrico que receberam doses de vermicomposto de lixo urbano (0; 25; 50; 75 e 100 t ha^{-1}), combinadas com doses de calcário para elevar o índice de saturação por bases a 40% e 80%, verificaram distribuição de Zn nas frações solo nas seguintes proporções: Zn-Res (82,6%) > Zn-OxFe (11,6%) > Zn-OxMn (3,0%) > Zn-MO (2,2,%) > Zn-Troc (0,6%).

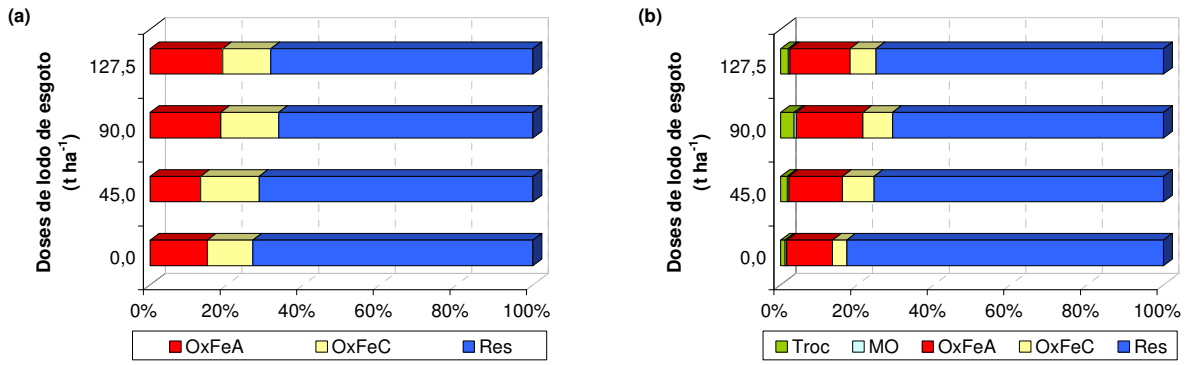

Figura 14. Proporções de Pb (a) e Zn (b) nas frações trocável (Troc), matéria orgânica (MO); óxido de ferro amorfo (OxFeA), óxido de ferro cristalino (OxFeC) e residual (Res) de um solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos em relação à soma total.

Exceto para o Cd, os resultados da extração seqüencial nas amostras de solos foram satisfatórias, pois, a maior parte do Pb e do Zn foi recuperada em relação aos teores totais destes elementos. No caso do Pb, o valor médio recuperado foi de 85% e para o Zn, 120%. TESSIER et al. (1979), SPOSITO et al. (1982) e ANDRÉ (2003) encontraram porcentagens médias de Zn recuperado pelo fracionamento de 99 e 96; 102 e 105; e 111%, respectivamente. SILVEIRA (2002) verificou que, em geral, a recuperação de Zn, Cu e Cd nas amostras de solos que sofreram extração seqüencial ficaram dentro do limite máximo estabelecido naquele estudo (+/- 15%).

Mesmo a menor recuperação de Cd e Pb, pode-se considerar normal os resultados obtidos, uma vez que a recuperação total dos metais dificilmente é alcançada em estudos desta natureza (BERTONCINI, 2002). Desse modo, uma das críticas aos métodos de extração seqüencial, é a de que os erros da extração de uma fração se somam aos erros da fração seguinte, resultando em diferenças tanto para mais como para menos (PIERRISNARD, 1996).

Neste estudo, ficou evidente que os metais Zn, Cd e Pb estiveram mais associados à fração residual. MA & RAO (1997) verificaram comportamento semelhante. Entretanto, segundo estes autores, uma porcentagem dos metais estudados esteve associada às frações mais fitodisponíveis, indicando a importância do estudo de fracionamento de metais quando se pretende estudar a contaminação destes elementos no solo.

Assim, embora os métodos de extração seqüencial sejam complexos e, às vezes, não específicos para determinada fase, mostram, de acordo com o ambiente, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento nas mesmas. Entretanto, a falta de padronização nos esquemas de extração, na uniformidade dos reagentes ou das condições experimentais, torna muito difícil a comparação dos resultados (ARUNACHALAM et al., 1996).

Conforme REIS (2002), inúmeros métodos de fracionamento vêm sendo testados desde a década de 70, entretanto, até o momento não se têm um procedimento padrão que facilite o confronto de resultados. Segundo este mesmo autor, tal variação de métodos se deve ao fato do procedimento ser usado para materiais com características físico-químicas muito diversas, como tipos diferentes de solos e sedimentos, e que, além disso, na maioria dos trabalhos de fracionamento, o procedimento é apenas uma adaptação de métodos anteriores, desenvolvidos muitas vezes para outras matrizes.

Neste sentido, ANDRÉ (2003) comenta sobre a existência de discussões a respeito do uso de marchas de extração seqüencial, deixando clara a necessidade de aproveitar as experiências adquiridas nos trabalhos encontrados na literatura. De forma concordante, MATOS et al. (1996), entendem que, tais procedimentos exigem adaptações para seu pleno uso nos diferentes tipos de solo. PETRUZZELLI (1989) acrescenta ainda que, apesar da diversidade de métodos de extração, o uso de testes com plantas é essencial para a identificação e avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos tratados com resíduos.

4.2. Planta

4.2.1. Produção de matéria seca

Considerando a matéria seca nas partes das plantas de milho (Figura 15), verificou-se exceto para a palha, que todas as partes estudadas não apresentaram diferença entre os tratamentos. Entretanto, pôde-se observar que o tratamento 45,0 t ha^{-1} de LE foi o que promoveu a menor produção de matéria seca das plantas.

No colmo (Figura 15a) os resultados encontrados de matéria seca variaram de 27,8 g por planta no tratamento 45,0 t ha^{-1} de LE até 33,3 g por planta nos tratamentos que receberam 90,0 e 127,5 t ha^{-1} de LE. Em relação aos valores encontrados para matéria seca nas folhas (Figura 15b), estes variaram de 22,5 g por planta no tratamento que recebeu 45,0 t ha^{-1} de LE até 25,8 g por planta no tratamento testemunha, porém, como já dito anteriormente, não ocorreu diferença entre os tratamentos.

Quanto à palha (Figura 15c), pôde-se verificar que os tratamentos diferiram entre si, sendo o tratamento que recebeu 90,0 t ha^{-1} de LE o que promoveu maior incremento na produção de matéria seca (13,5 g por planta) das plantas em relação às doses de LE aplicadas. Porém, estes valores não diferem dos tratamentos testemunha e 127,5 t ha^{-1} de LE, que apresentaram valores de 11,3 e 12,2 g por planta, respectivamente. Nota-se ainda, que o tratamento que apresentou menor produção de matéria seca (45,0 t ha^{-1} de LE), cujo valor encontrado foi de 10,2 g por planta, também não diferiu dos tratamentos testemunha e 127,5 t ha^{-1} de LE.

Para o sabugo (Figura 15d), verificou-se que não ocorreu diferença entre os tratamentos, e que os valores encontrados de matéria seca variaram de 13,2 g por planta no tratamento que recebeu 45,0 t ha^{-1} de LE a 17,5 g por planta no tratamento que recebeu 127,5 t ha^{-1} de LE.

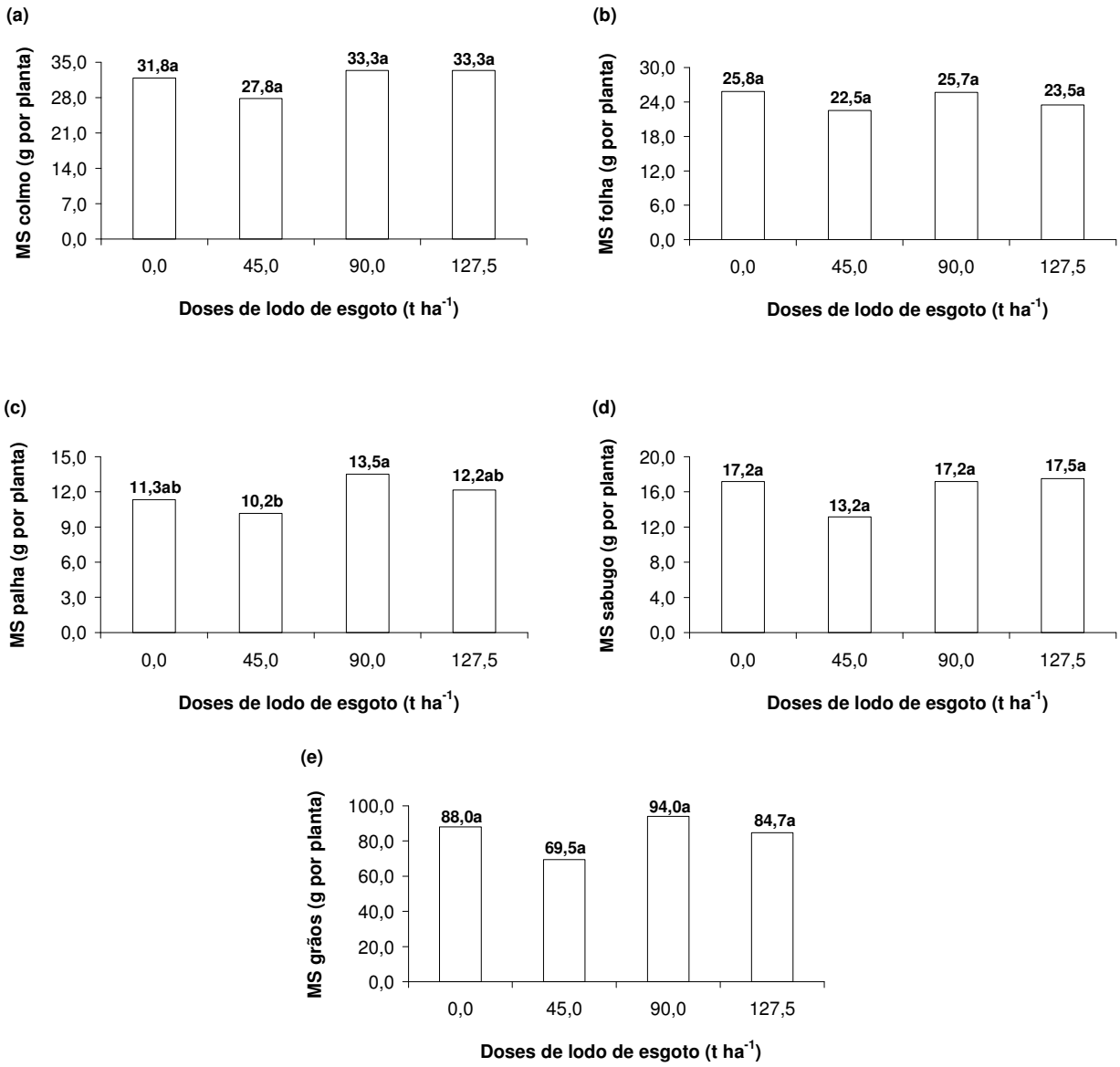

Figura 15. Matéria seca (MS) de colmo (a), folhas (b), palha (c), sabugo (d) e grãos (e) de plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Nos grãos (Figura 15e), apesar do tratamento que recebeu 90,0 t ha^{-1} de LE, ter apresentado um valor bem superior de matéria seca (94,0 g por planta) do tratamento que recebeu 45,0 t ha^{-1} de LE (69,5 g por planta) quando comparados estatisticamente, não se verificou diferença entre estes valores.

Os valores encontrados para a produção de matéria seca da parte aérea das plantas de milho (Figura 16), apresentaram-se diferentes estatisticamente, e variaram entre 12,72 e 16,32 t ha^{-1} nos tratamentos que receberam 45,0 e 90,0 t ha^{-1} de LE, respectivamente.

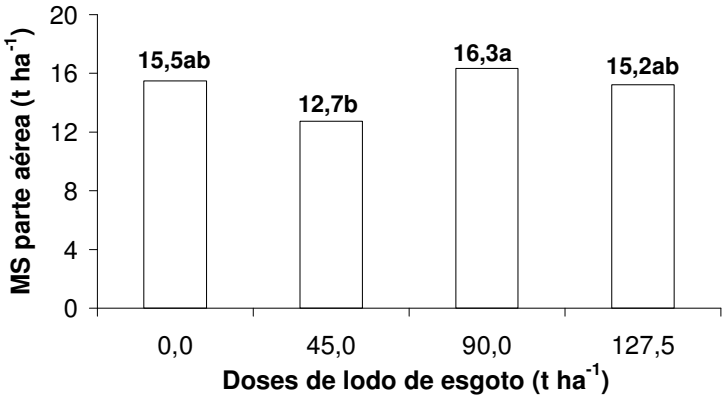

Figura 16. Produção de matéria seca (MS) da parte aérea (soma de todas as partes) de plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Com estes resultados, pôde-se verificar que os valores obtidos com a aplicação de LE, exceto para o tratamento 45,0 t ha^{-1} de LE, quando não foram superiores, mantiveram-se equiparados aos valores obtidos pela fertilização mineral, evidenciando a contribuição deste resíduo para o aumento da produção de fitomassa em plantas de milho. Estes resultados corroboram os apresentados por MELO (2002), que verificou efeitos satisfatórios em relação à produção de matéria seca de plantas de milho cultivadas em solo que recebeu aplicação de LE por três anos consecutivos. Ainda segundo este autor, mesmo não apresentando diferença em relação ao fertilizante mineral, estes resultados indicam que este resíduo pode complementar de maneira eficiente a adubação convencional.

Diversos trabalhos têm demonstrado aumentos na produção de matéria seca por espécies de interesse agronômico cultivadas em solos tratados com doses de LE. Em alguns casos, os aumentos são semelhantes ou superiores aos obtidos com a adubação mineral recomendada para a cultura.

BERTON et al. (1989), em ensaio de casa de vegetação utilizando-se como planta teste a cultura do milho cultivada em cinco solos representativos do Estado de São Paulo que receberam 0, 40 e 80 t ha^{-1} de LE, verificaram aumentos significativos na produção de matéria seca pelas plantas de milho nas duas doses de LE estudadas para os cinco solos estudados. HERNÁNDEZ et al. (1991) detectaram efeitos benéficos da aplicação de LE aeróbico e anaeróbico na produção de matéria seca de milho e de cevada.

DEFELIPO et al. (1991), estudando a eficiência agronômica de LE proveniente de uma indústria siderúrgica, obtiveram acréscimos na produção de matéria seca na cultura do sorgo cultivada em Latossolo Vermelho-amarelo distrófico e Latossolo vermelho-escuro. OLIVEIRA et al. (1995), estudando plantas de sorgo granífero cultivado em Latossolo Vermelho-escuro textura média fertilizado com LE proveniente da ETE de Barueri-SP, relataram que a aplicação de 20 t ha^{-1} de LE proporcionou produção de matéria seca comparável à obtida pela fertilização mineral recomendada. Também, trabalhando com sorgo granífero, porém, cultivado em Latossolo Vermelho-amarelo eutrófico que recebeu diferentes doses de LE provenientes de ETE do Município de Urânia-SP, SILVA (2001) verificou que o LE promoveu maior produção de biomassa vegetal de ramos e folhas, panículas e raízes quando comparado à fertilização mineral adotada.

BERTON et al. (1997), em experimento de casa de vegetação, verificaram que a incorporação do LE, peletilizado ou não, com ou sem adição de $CaCO_3$, proporcionou um aumento significativo na produção de matéria seca da parte aérea de milho, nos três solos estudados. SIMONETE et al. (2003), aplicando LE proveniente da ETE Piracicamirim, Município de Piracicaba-SP, em Argissolo Vermelho-amarelo, combinado ou não com adubação mineral, obtiveram incrementos na produção de matéria seca do milho com o aumento das doses de resíduo, utilizando ou não complementação potássica, em condições de casa de vegetação.

PEDROZA et al. (2003), estudando plantas de algodão herbáceo em função de doses de LE, verificaram aumentos lineares na fitomassa da parte aérea, fitomassa total e da relação fitomassa da parte aérea/fitomassa da raiz, além de aumento quadrático da fitomassa da raiz.

MARTINS et al. (2003b), em experimento realizado em condições de campo, utilizando LE coletado na ETE de Vila Leopoldina, e aplicado em diferentes doses e formas de parcelamento num Latossolo Vermelho distrófico típico, no período de 1983 a 1987, verificaram aumentos lineares ($P<0,05$) na produção de matéria seca de milho com a adição de LE ao solo.

NASCIMENTO et al. (2004), estudando doses de LE obtido na ETE da Mangueira, em Recife-PE, em Argissolo Vermelho-amarelo distrófico e Espodossolo Cárbico hidromórfico, verificaram que as plantas de milho e de feijão responderam positiva e significativamente às doses de lodo adicionadas em ambos os solos. O que segundo estes autores, indicam a potencialidade fertilizante deste resíduo.

GALDOS et al. (2004), utilizando LE proveniente da ETE de Jundiaí (SP) nas doses 0,0; 10,8 e 21,6 t ha^{-1} de base seca de lodo na primeira safra e 0,0; 10,2 e 20,5 t ha^{-1} de base seca de lodo na segunda safra, aplicadas em Latossolo Vermelho eutroférrico, constataram aumentos significativos na produção de matéria seca de plantas de milho nas duas safras estudadas, sendo os valores encontrados superiores aos obtidos com a adubação mineral recomendada para a cultura.

4.2.2. Produtividade

De forma similar à produção de matéria seca, pôde-se verificar que as doses de LE aplicadas durante nove anos consecutivos, não influenciaram a produtividade do milho (Figura 17). Isto pode ser atribuído a um nível razoável de fertilidade já existente no solo, em virtude dos cultivos e aplicações consecutivas de lodo de esgoto. Neste sentido, MELO & MARQUES (2000) relataram a importância do lodo na ciclagem de nutrientes de plantas e o aumento da biodisponibilidade destes elementos, promovendo com isso, melhoria na fertilidade do solo e aumento na produtividade das culturas.

ANJOS & MATTIAZZO (2000) e NOGUEIRA et al. (2006) também não encontraram diferenças entre a produtividade de milho dos tratamentos com LE e adubação convencional. Por outro lado, FAUST & OBERST (1996) e MELO et al. (2007) observaram que a utilização do lodo como fertilizante para a cultura do milho, propiciou produtividades superiores às apresentadas pela aplicação de adubos minerais.

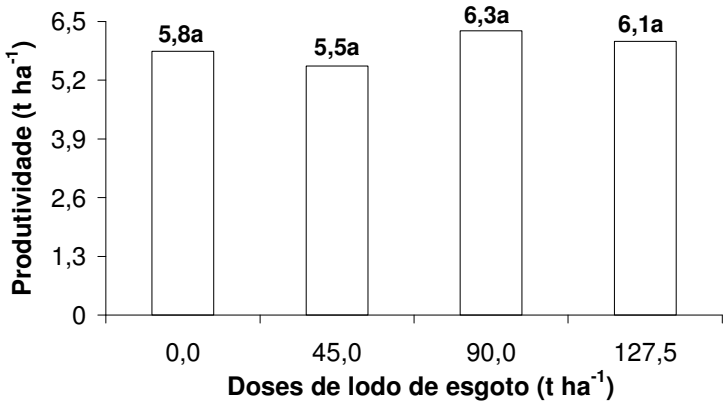

Figura 17. Produtividade de plantas de milho cultivadas em Latossolo Vermelho eutroférrico tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

SILVA et al. (2002) também verificaram maior produção de grãos em relação à testemunha absoluta e à adubação NPK por três anos após uma única aplicação de lodo, demonstrando assim, seu efeito residual.

4.2.3. Acúmulo de Zn, Cd e Pb

Os teores de Cd em todas as partes vegetais estudadas e os teores de Pb nos grãos das plantas de milho estiveram abaixo do limite de detecção da metodologia utilizada, impossibilitando com isso, apresentar os valores acumulados destes elementos nas plantas de milho. Contudo, isto não significa que estes elementos não estivessem presentes no material vegetal, mas sim que suas concentrações estavam abaixo de: Cd = 0,06 mg kg^{-1} para grão e 0,2 mg kg^{-1} para demais partes estudadas, e

Pb = 0,4 mg kg^{-1} para grão. O limite de detecção foi calculado de acordo com a metodologia descrita por GINÉ-ROSIAS (1998), conforme já citado anteriormente.

GOMES et al. (2006), avaliando a distribuição de metais pesados em partes (colmo, folhas, pendão, palha e grãos) de plantas de milho cultivadas em Argissolo tratado com LE, verificaram, com exceção do colmo, a partir do tratamento 15,4 t ha^{-1} de lodo, que não foi detectada a presença de Cd.

No caso do Pb, resultados semelhantes foram encontrados por MELO (2002) que estudando os teores de Cd, Pb e Ni nesta mesma área, porém, no terceiro ano de cultivo, não detectou teores de Cd e Pb nas plantas de milho. Neste aspecto, MATTIAZZO & ANDRADE (2000) comentam que, no Brasil, estudos com metais pesados têm-se limitado a fornecer dados sobre Cu e Zn tendo em vista as limitações dos métodos analíticos utilizados para detectar concentrações traços de Cd, Hg e Pb.

Neste trabalho, objetivou-se apenas estudar os efeitos das aplicações anuais de LE nos acúmulos de Zn, Cd e Pb em plantas de milho. Entretanto, cabe ressaltar que não foram verificados efeitos de fitotoxicidade nas plantas, estando os teores foliares de Zn e de Pb abaixo dos valores considerados fitotóxicos para cultura, que são: Zn = 15,0-50,0 mg kg^{-1} segundo MALAVOLTA (1994), ou de 15,0-100,0 mg kg^{-1} conforme CANTARELLA et al. (1997); e para o Pb = 56,0 mg kg^{-1} segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (2001). Neste estudo, pode-se inferir também, que os teores de Zn e de Pb nos grãos de milho estiveram abaixo do limite máximo permitido em grãos (matéria seca) de cereais (Zn = 50,0 e Pb = 8,0 mg kg^{-1}) conforme a Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação (ABIA, 1985), e abaixo dos níveis permitidos em produtos agrícolas (Zn = 300,0 e Pb = 10,0 mg kg^{-1}) conforme SOPPER (1993).

Em relação ao acúmulo de Zn nas plantas de milho (Tabela 15), observou-se que em todas as partes estudadas, ocorreu diferença entre os tratamentos, sendo verificada a contribuição do LE no acúmulo deste elemento na parte aérea das plantas. No colmo, essa diferença só foi observada para o tratamento que recebeu 127,5 t ha^{-1} de LE em comparação aos demais tratamentos. Sendo que este tratamento apresentou o maior valor de Zn acumulado no colmo (1494,0 µg por planta). Percebeu-se nitidamente que as doses de LE influenciaram o incremento deste elemento no colmo.

Tabela 15. Acúmulo de Zn em plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos.

Lodo de esgoto[1]	Colmo	Folhas	Palha	Sabugo	Grãos
	µg por planta				
0,0 t ha^{-1}[2]	503,0 b	758,0 b	151,0 b	232,0 b	2889,0 ab
45,0 t ha^{-1}	528,0 b	643,0 b	134,0 b	212,0 b	2068,0 b
90,0 t ha^{-1}	877,0 b	1011,0 ab	241,0 a	467,0 a	3375,0 a
127,5 t ha^{-1}	1494,0 a	1215,0 a	251,0 a	567,0 a	3097,0 ab
CV%	24,8	25,9	24,2	18,6	22,0

[1]Doses acumuladas por nove aplicações anuais. [2]Testemunha = fertilização mineral. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Nas folhas, palha, sabugo e grãos, os acúmulos de Zn foram maiores nos tratamentos que receberam 90,0 e 127,5 t ha^{-1} de LE. REDDY et al. (1989) também constataram que a concentração de Zn aumentou nas folhas e colmos de plantas de milho em função da adição do LE. Entretanto, a concentração de Zn nos grãos não se alterou com as doses de LE aplicadas, discordando do resultado encontrado para os acúmulos de Zn nos grãos obtidos neste estudo (Tabela 15).

O incremento do acúmulo de Zn nas partes das plantas de milho pode estar relacionado com o aumento dos teores desse elemento no solo, o que se refletiu na maior absorção de Zn pela planta. Estes resultados corroboram os encontrados por GALDOS et al. (2004) que segundo estes autores, faz-se necessário monitoramento constante onde o LE for aplicado para que haja controle adequado dos teores de metais no solo.

ANJOS (1999) observou que o Zn foi, dentre os metais estudados, o elemento mais absorvido nos tratamentos com LE. RAPPAPORT et al. (1986), DEFELIPO et al. (1991) e SILVA et al. (1998) também constataram aumento significativo dos teores de Zn, refletindo no acúmulo desse elemento nas parcelas que receberam LE.

NASCIMENTO et al. (2004) também observaram incremento na absorção deste elemento com o aumento das doses de LE que, no entanto, mantiveram-se em níveis inferiores aos considerados fitotóxicos. Já BERTON et al. (1989), que também obtiveram aumentos na absorção de Zn no milho cultivado com LE, observaram concentrações deste elemento acima do nível crítico de toxicidade para esta cultura.

O tratamento que recebeu 90,0 t ha^{-1} de LE foi o que apresentou maiores acúmulos de Pb nas plantas (Tabela 16). Exceto para o sabugo, todas as partes analisadas apresentaram comportamento semelhante. Verificou-se também, maiores acúmulos deste elemento na palha, evidenciando translocação e redistribuição do Pb na planta, porém, não atingindo os grãos, o que até certo ponto já era esperado, conforme considerações feitas por MALAVOLTA (2006). Segundo este autor, no solo, a forte retenção do Pb controla sua disponibilidade, ao contrário do que acontece, por exemplo, com o Cd. Além disso, o fato do Pb usualmente não se acumular na parte comestível das plantas, torna-se outro fator para menor preocupação.

Tabela 16. Acúmulo de Pb em plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos.

Lodo de esgoto[1]	Colmo	Folhas	Palha	Sabugo
	µg por planta			
0,0 t ha^{-1}[2]	21,0 b	28,0 c	48,0 bc	15,0 a
45,0 t ha^{-1}	17,0 b	32,0 bc	40,0 c	13,0 a
90,0 t ha^{-1}	28,0 a	44,0 a	66,0 a	18,0 a
127,5 t ha^{-1}	16,0 b	39,0 ab	58,0 ab	17,0 a
CV%	17,6	14,1	16,2	26,7

[1]Doses acumuladas por nove aplicações anuais. [2]Testemunha = fertilização mineral. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Ainda, conforme BERTON (1989), dentro da planta alguns metais concentram-se nas raízes não sendo assim transportados para a parte aérea e várias plantas, como a soja e o milho excluem esses elementos dos grãos. Dessa forma, o sistema solo-planta é uma importante barreira para a entrada desses metais na cadeia alimentar, o que reduz os problemas com Pb, por exemplo. Porém, conforme ANTOSIEWICZ (1992), nem todos os metais pesados são igualmente retidos nas raízes das plantas, sugerindo que a tolerância a um determinado elemento não garante, necessariamente, a tolerância a outro.

Resultados contrários foram encontrados por NOGUEIRA et al. (2007) na avaliação dos teores de metais pesados em grãos de milho e de feijão caupi consorciados, adubados com LE. De acordo com estes autores, os teores de Pb e Cr

em grãos de milho e de feijão apresentaram-se acima dos níveis permitidos, mesmo com a máxima adição anual e com os teores no solo dentro dos limites permitidos, evidenciando a necessidade de se estabelecer cargas anuais e teores de metais no solo para as condições tropicais.

Quanto à distribuição dos metais acumulados nas diferentes partes vegetais estudadas (Figura 18), observou-se para o Pb (Figura 18a), que o maior acúmulo deste elemento, foi encontrado na palha, e que exceto para o tratamento 127,5 t ha^{-1} de LE, observou-se um gradiente decrescente de acúmulo de Pb na seguinte ordem: Palha > Folha > Colmo > Sabugo.

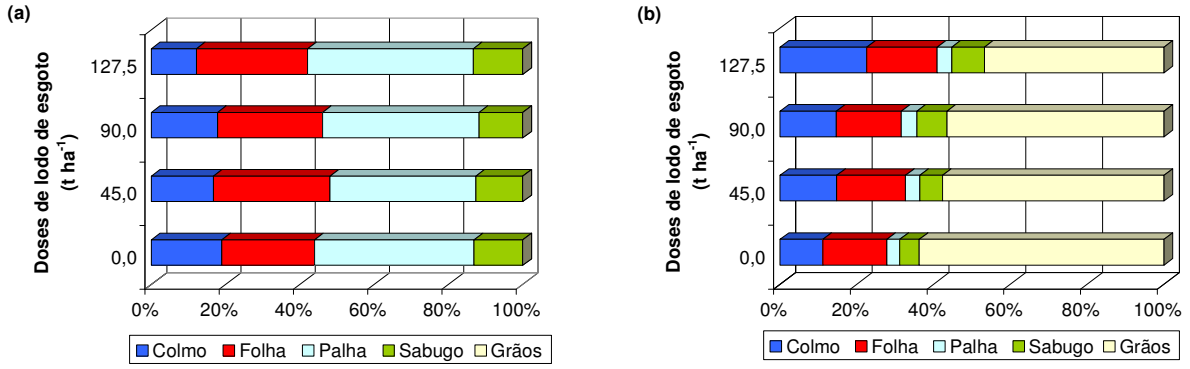

Figura 18. Distribuição Pb (a) e Zn (b) em partes de plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos.

Em relação ao Zn acumulado nas partes das plantas de milho (Figura 18b), notou-se que os maiores valores encontrados deste elemento estavam presentes nos grãos. Verificou-se a existência de escala decrescente na ordem de grandeza dos valores acumulados de Zn (Grãos > Folhas > Colmo > Sabugo > Palha) para todos os tratamentos testados. MELO (2002) encontrou distribuição semelhante para Zn em plantas de milho no terceiro ano de cultivo nesta mesma área de estudo. Já GOMES et al. (2006), também verificaram que a adição de LE ao solo aumentou a absorção de Zn pelas plantas de milho, entretanto, segundo estes autores, este elemento acumulou em maiores quantidades na palha, folha, colmo e pendão. Sendo que, os teores de Zn nos grãos estiveram abaixo do limite de detecção pelo método analítico empregado. Por outro lado, ANJOS (1999) verificou que as quantidades absorvidas de Zn foram maiores

nos grãos, seguida pelo colmo, tanto nos tratamentos testemunha quanto nos tratamentos que receberam LE.

JARAUSCH-WEHUHEIM et al. (1999), estudando a absorção e a translocação de Zn em plantas de milho cultivadas em solo tratado por consecutivos anos agrícolas com LE, constataram aumentos significativos na folha e no colmo de plantas de milho. Contudo, esses autores detectaram baixas concentrações de Zn no grão, o qual não apresentava risco para o consumo humano ou animal.

Esses maiores acúmulos de Pb e Zn encontrados nas partes das plantas de milho causam preocupação, uma vez que existe sempre a possibilidade de se utilizar toda a parte aérea do milho no arraçoamento de animais e no preparo de silagem. Além disso, os grãos são, entre os produtos derivados do milho, a matéria-prima de maior uso na indústria.

Um ponto importante a ser discutido em relação à absorção de metais pelas plantas, é o fato da capacidade de acúmulo de metais nos tecidos vegetais variar de uma espécie para outra, em geral, a seqüência decrescente de acúmulo de metais em planta é: Ni > Zn > Pb > Mn > Cu (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Segundo BERTON (2000), as espécies vegetais variam grandemente quanto a sua sensibilidade aos metais. A tolerância ou sensibilidade também pode variar dentro da espécie vegetal. A fitodisponibilidade de um metal pode variar com a presença no solo de constituintes orgânicos e inorgânicos como óxidos de Fe e Al, silicatos, fosfatos e carbonatos, além da presença de outros metais.

Conforme ESCOSTEGUY (2004), a variabilidade na taxa de transferência dos metais no sistema solo-planta torna muito difícil a estimativa das concentrações máximas ou críticas de um determinado metal no solo, pois, a biodisponibilidade desses elementos depende de diversas reações e interações entre os metais e os componentes do solo, ou outros metais e nutrientes dos vegetais, além da espécie de plantas, clima e das propriedades do solo.

4.3. Correlações

4.3.1. Métodos de extração dos teores totais de Zn, Cd e Pb

Exceto para Cd que não apresentou correlação (r = 0,42; Teste t para r = 1,96^{NS}), pôde-se verificar que tanto para o Zn (Figura 19a) quanto para o Pb (Figura 19b), houve uma correlação alta e positiva entre os métodos de extração utilizados neste estudo.

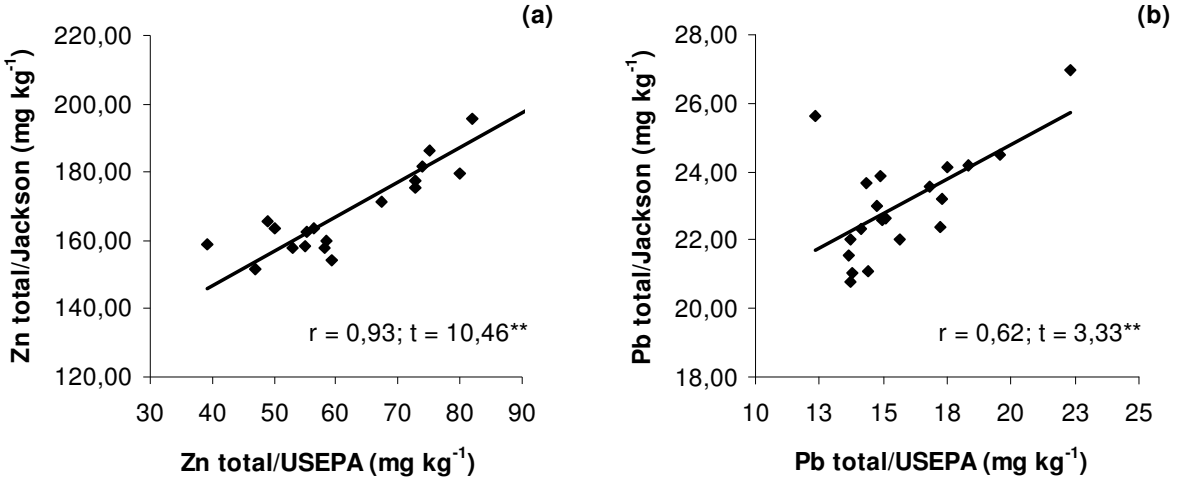

Figura 19. Correlações das concentrações de Zn (a) e de Pb (b) com os métodos de extração descritos em USEPA (1986) e JACKSON (1958).

A partir dos dados apresentados na Figura 19, o que se observou é que, extratos oriundos de ataque HNO_3 + H_2O_2 + HCl (USEPA, 1986) ou $HClO_4$ + HF (JACKSON, 1958) apresentaram comportamento semelhante para a determinação dos metais analisados, conforme apresentado anteriormente (Figuras 12a e 12c).

Entretanto, com este estudo, imaginava-se que parte dos metais que não foram obtidos com a maior dose de LE (127, 5 t ha^{-1}), estivessem oclusos nos silicatos, e, sendo com isso, determinados por meio da dissolução total da amostra, que se consegue por uma complementação da digestão com HF a quente.

Observou-se também que, o procedimento analítico executado para metais pesados de acordo com a USEPA (1986), ou seja, o método EPA 3050 do SW 8462, atende aos objetivos a que este método foi criado, dando com isso, condições aos pesquisadores a obtenção de dados sobre o acúmulo de metais pesados no solo, ao longo do tempo, por sucessivas aplicações de resíduos ao solo. Os resultados encontrados, por sua vez, determinam a quantidade de um determinado metal no solo, indicando a capacidade potencial do solo em fornecê-lo à planta.

4.3.2. Métodos de extração, Zn e Pb nas plantas e produtividade

Conforme verificado na Tabela 17, os teores de Zn determinados no solo, por meio do método da USEPA, exceto para a produtividade, correlacionaram-se de forma positiva e significativa com as quantidades acumuladas deste elemento em todas as partes da planta.

Tabela 17. Coeficientes de correlação (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t entre as concentrações de Zn e Pb (mg kg^{-1}) no solo (métodos USEPA[(1)] e Jackson[(2)]), quantidades acumuladas (µg por planta) destes elementos nas plantas e produtividade (t ha^{-1}).

Métodos de extração	Colmo	Folhas	Palha	Sabugo	Grãos	PA	Produtividade
				Zinco			
$HNO_3 + H_2O_2 + HCl^{(1)}$	0,52*	0,49*	0,60**	0,64**	0,56*	0,65**	$0,09^{NS}$
$HClO_4 + HF^{(2)}$	$0,38^{NS}$	$0,43^{NS}$	0,49*	0,60**	$0,37^{NS}$	0,48*	$0,08^{NS}$
				Chumbo			
$HNO_3 + H_2O_2 + HCl$	$0,22^{NS}$	$0,39^{NS}$	0,46*	0,49*	Nd	0,49*	$-0,15^{NS}$
$HClO_4 + HF$	$-0,15^{NS}$	$-0,29^{NS}$	$0,29^{NS}$	$0,16^{NS}$	Nd	$0,32^{NS}$	$-0,15^{NS}$

PA = Parte aérea (soma de todas as partes das plantas). **, * e ^{NS} - Significativo a 1% e 5% de probabilidade, e não significativo, respectivamente. Nd = não determinado.

As correlações existentes entre as concentrações dos metais no solo e seus acúmulos nas plantas já eram previstas, uma vez que as cargas anuais de lodo

aplicadas ao solo tenderiam a aumentar as concentrações disponíveis destes elementos, podendo com isso, serem absorvidos pelas plantas e acumularem nas partes vegetais, o que provavelmente não teria ocorrido caso fossem avaliados diversos solos com características contrastantes.

Conforme PIRES et al. (2006), a absorção dos elementos pelas plantas ocorre a partir da solução do solo, permitindo inferir que o teor total de metais pesados no solo não pode ser empregado como um indicativo da fitodisponibilidade. Para isso, vêm sendo estudados diversos extratores químicos, cuja eficiência é atribuída de acordo com o grau de correlação entre quantidades extraídas do solo e quantidades absorvidas pelas plantas. Entretanto, de forma similar a este estudo, REVOREDO (2005) também obteve correlação positiva (r = 0,47*) entre os teores de Ni no solo (método USEPA) e as quantidades deste elemento absorvidas pelas plantas de sorgo cultivadas em solo tratado com LE. Cabe ressaltar que o teor total indica a abundância de um elemento particular no solo e a capacidade potencial do solo em fornecê-lo à planta.

No método de extração com $HClO_4$ + HF, os teores de Zn no solo somente correlacionaram com os acúmulos de Zn obtidos na palha, no sabugo e na parte aérea das plantas. De forma similar, os teores de Pb no solo, determinado pelo método da USEPA, apenas se correlacionaram com estas partes da planta. Por outro lado, não houve correlação do Pb no solo, determinado pela metodologia descrita por Jackson (1958), com nenhuma das partes das plantas (Tabela 17).

Neste estudo, verificou-se que os teores de Zn e de Pb obtidos pelo método 3050 da USEPA (1986), correlacionaram-se melhor com os teores destes elementos nas partes plantas quando comparado ao método de extração descrito por JACKSON (1958). Demonstrando com isso, ser mais indicado para avaliar a contaminação de metais pesados no solo, por meio de sucessivas aplicações de LE.

Percebe-se com este estudo, não haver qualquer relação com os métodos de extração analisados para os teores de Zn e de Pb no solo e a produtividade das plantas de milho.

4.3.3. Fracionamento da matéria orgânica, Zn e Pb nas plantas e produtividade

Observando a Tabela 18, notou-se que os teores de Zn obtidos pelo fracionamento da matéria orgânica do solo correlacionaram-se melhor com os acúmulos deste elemento nas partes da plantas, quando comparado aos resultados encontrados para os teores de Pb. Entretanto, na fração solúvel só foi verificada correlação positiva e significativa para os teores de Zn nos grãos. Ainda com relação ao Zn, verificou-se que exceto para os grãos e para a produtividade, foram observadas correlações altas e positivas entre os teores de Zn nas frações ácido fúlvico, ácido húmico e humina em relação aos valores acumulados de Zn nas partes das plantas.

Tabela 18. Coeficientes de correlação (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t entre as frações de Zn e Pb (mg kg^{-1}) no solo (fracionamento da matéria orgânica), quantidades acumuladas (µg por planta) destes elementos nas plantas e produtividade (t ha^{-1}).

Frações da matéria orgânica	Colmo	Folhas	Palha	Sabugo	Grãos	Parte aérea[1]	Produtividade
				Zinco			
Solúvel	0,16^{NS}	0,34^{NS}	0,05^{NS}	0,12^{NS}	0,49*	0,41^{NS}	0,12^{NS}
Ácido fúlvico	0,69**	0,50*	0,62**	0,80**	0,37^{NS}	0,61**	0,24^{NS}
Ácido húmico	0,52*	0,50*	0,62**	0,67**	0,47*	0,60**	0,31^{NS}
Humina	0,46*	0,45*	0,55*	0,57*	0,54*	0,60**	0,16^{NS}
				Chumbo			
Solúvel	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Ácido fúlvico	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Ácido húmico	-0,27^{NS}	-0,15^{NS}	-0,07^{NS}	0,06^{NS}	Nd	-0,12^{NS}	-0,04^{NS}
Humina	0,10^{NS}	0,40^{NS}	0,46*	0,47*	Nd	-0,21^{NS}	0,16^{NS}

[1]Soma de todas as partes das plantas. **, * e ^{NS} - Significativo a 1% e 5% de probabilidade, e não significativo, respectivamente. Nd = não determinado.

Conforme verificado na Tabela 18, não foram determinadas as correlações de Pb ligados às frações solúvel e ácido fúlvico. Observou-se também que, de forma geral, os

teores de Pb nas frações da matéria orgânica não se correlacionaram com as partes das plantas. Podendo-se apenas evidenciar correlação positiva entre os teores de Pb na fração humina com os teores de Pb na palha e no sabugo.

REVOREDO (2005), com exceção da fração solúvel, obteve correlação positiva entre os teores de Ni no solo, obtidos pelo fracionamento da matéria orgânica, e as quantidades deste elemento absorvidas pelas plantas de sorgo cultivadas em solo tratado com LE.

De forma similar aos resultados obtidos com os métodos de extração, percebe-se com este estudo, não haver qualquer relação com os teores de Zn e de Pb no solo, obtidos nas frações da matéria orgânica do solo com a produtividade das plantas de milho.

4.3.4. Extração seqüencial, Zn e Pb nas plantas e produtividade

As frações de Zn e de Pb no solo obtidas por meio da extração seqüencial, correlacionaram de forma distinta com os acúmulos destes elementos nas plantas (Tabela 19).

Apenas o Zn acumulado no colmo e nos grãos não se correlacionou com o Zn ligado à fração trocável. O Zn associado à fração matéria orgânica apenas correlacionou-se com a palha, os grãos e a parte aérea das plantas. IYENGAR et al. (1981) verificaram que, apesar dos maiores teores de Zn estarem relacionados às frações residual e de óxidos de Fe, o Zn absorvido por plantas de milho correlacionou-se diretamente com o metal extraído das frações trocável e orgânica. Resultados semelhantes foram descritos por CONSOLINI (1998).

Para a cultura de amendoim, DAVIS-CARTER & SHUMAN (1993) verificaram que o teor de Zn na planta relacionou-se, principalmente, com a fração trocável. BORGES (2000), trabalhando com dois solos, verificou que no solo arenoso, apenas a fração trocável foi suficiente para explicar o Zn absorvido pelo milho, mas, no solo argiloso, as frações trocável e orgânica foram as responsáveis pelo fornecimento do metal às plantas. As quantidades acumuladas de Zn no capim *Cynodon* spp., cultivado

num Argissolo, relacionou-se com o Zn nas frações trocável, matéria orgânica e óxidos de Mn (ANDRÉ et al., 2003).

Tabela 19. Coeficientes de correlação (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t entre as frações de Zn e Pb (mg kg^{-1}) no solo (extração seqüencial), acúmulo (µg por planta) destes elementos nas plantas e produtividade (t ha^{-1}).

Extração seqüencial	Colmo	Folhas	Palha	Sabugo	Grãos	PA	Produtividade
				Zinco			
Troc	0,35^{NS}	0,45*	0,51*	0,57**	0,38^{NS}	0,49*	0,28^{NS}
MO	0,39^{NS}	0,26^{NS}	0,56*	0,08^{NS}	0,45*	0,55*	0,15^{NS}
OxFeA	0,47*	0,44^{NS}	0,61**	0,66**	0,54*	0,62**	0,21^{NS}
OxFeC	0,48*	0,44^{NS}	0,51*	0,41^{NS}	0,21^{NS}	0,41^{NS}	0,03^{NS}
Res	0,50*	0,55*	0,65**	0,07^{NS}	0,43^{NS}	0,58**	-0,15^{NS}
				Chumbo			
Troc	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
MO	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
OxFeA	0,41^{NS}	0,45^{NS}	0,64**	0,69**	Nd	0,66**	0,31^{NS}
OxFeC	0,26^{NS}	0,36^{NS}	0,11^{NS}	0,30^{NS}	Nd	0,27^{NS}	0,31^{NS}
Res	0,33^{NS}	0,32^{NS}	0,47*	0,43^{NS}	Nd	0,49*	0,09^{NS}

PA = Parte aérea (soma de todas as partes das plantas). **, * e ^{NS} - Significativo a 1% e 5% de probabilidade, e não significativo, respectivamente. Nd = não determinado. Troc = fração trocável; MO = fração matéria orgânica; OxFeA = fração óxido de ferro amorfo; OxFeC = fração óxido de ferro cristalino; Res = fração residual.

Exceto para o Zn acumulado nas folhas, as demais partes das plantas correlacionaram-se com o Zn ligado à fração óxidos de Fe amorfo. Já o Zn associado à fração óxidos de Fe cristalino, correlacionou-se apenas com o Zn acumulado no colmo e na palha. Por fim, pôde-se verificar que o Zn ligado à fração residual, exceto para o sabugo e para os grãos, correlacionou-se de forma positiva com as demais partes das plantas. Comportamento contrário foi verificado por CONSOLINI (2003) que observou em seu estudo, correlações significativas e positivas apenas entre o Zn na planta e o ligado às frações trocável e matéria orgânica para os três solos estudados.

Conforme verificado na Tabela 19, não foram determinadas as correlações de Pb ligados às frações trocável e matéria orgânica. Já para o Pb associado à fração óxido de ferro amorfo, observou-se correlação positiva com o Pb acumulado nas plantas, apenas para a palha, sabugo e parte aérea. Para o Pb ligado à fração óxidos de ferro cristalino, não foram verificadas correlações com a quantidade acumulada deste elemento nas partes da plantas. Quanto ao Pb associado à fração residual, verificou-se correlação positiva apenas com o Pb acumulado na palha e na parte aérea das plantas.

REVOREDO (2005), com exceção da fração solúvel, obteve correlação positiva entre os teores de Ni no solo, obtidos pela extração seqüencial, e as quantidades deste elemento absorvidas pelas plantas de sorgo cultivadas em solo tratado com LE.

De forma similar aos resultados obtidos com os métodos de extração e fracionamento da matéria orgânica, não foi verificada qualquer relação com os teores de Zn e de Pb no solo, obtidos na extração seqüencial, com a produtividade das plantas de milho.

4.3.5. Produtividade x Zn e Pb nas plantas

De forma geral, não houve correlação entre a produtividade das plantas de milho e as quantidades de Zn e de Pb acumuladas na partes das plantas (Tabela 20).

Tabela 20. Coeficientes de correlação (r) e respectivas significâncias estatísticas pelo teste t entre as quantidades acumuladas (µg por planta) de Zn e Pb nas plantas e a produtividade (t ha^{-1}).

Correlação	Colmo	Folhas	Palha	Sabugo	Grãos	Parte aérea [(1)]
			Zinco			
Produtividade	$0,26^{NS}$	$0,15^{NS}$	$0,34^{NS}$	$0,39^{NS}$	0,55*	0,46*
			Chumbo			
	$0,25^{NS}$	$-0,19^{NS}$	$0,28^{NS}$	$0,43^{NS}$	Nd	$0,25^{NS}$

[(1)]Soma de todas as partes das plantas. * e ^{NS} - Significativo a 5% de probabilidade e não significativo. Nd = não determinado.

Dessa forma, só foram verificadas correlações para a produtividade e os acúmulos de Zn nos grãos e na parte aérea da plantas, evidenciando que a maior absorção de Zn nas plantas de milho pode ter proporcionado aumento na produtividade das mesmas. Estes resultados são em partes discordantes dos apresentados por ANJOS (1999). Segundo este autor, no tratamento Latossolo Roxo + LE (tratamento que recebeu a maior quantidade de LE, equivalente a 387,89 kg ha^{-1}, base seca), a maior absorção de Zn nas plantas de milho pode ter contribuído para uma redução significativa de produtividade das plantas. Sendo que este fato pode estar relacionado com os teores médios de Zn encontrados na folha diagnose das plantas que se desenvolveram nos tratamentos com LE, pois, estas se encontravam bem acima da faixa considerada adequada para a cultura.

V. CONCLUSÕES

O lodo de esgoto da ETE de Barueri-SP mostra-se adequado ao cultivo do milho, sendo notados efeitos semelhantes na produção de fitomassa e na produtividade das plantas quando comparados à fertilização mineral.

Os teores de Zn, Cd e Pb no solo e nos grãos de milho não ultrapassam os limites estabelecidos conforme a legislação brasileira, mesmo após sucessivas aplicações de lodo ao solo.

O método 3050 da USEPA mostra-se mais adequado para estudos de contaminação de Zn, Cd e Pb no solo do que os teores totais obtidos por meio da digestão com $HClO_4$ + HF.

A maior parte dos metais encontra-se nas frações com ligações mais estáveis, fração humina (matéria orgânica) e residual (extração seqüencial).

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; BETON, R.S.; ANDRANDE, J.C. Comparison of methods to evaluate heavy metals in organic wastes. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 27, n.5/8, p. 1125-1153, mar./apr. 1996.

ABREU, C.A.; FERREIRA, M.E.; BORKERT, C.M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: zinco e cobre. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. de. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura.** Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. cap. 6, p. 123-150.

ABREU JUNIOR, C.H.; BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J.C. Uso agrícola de resíduos orgânicos: propriedades químicas do solo e produção vegetal. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P.; CARDOSO, E.J. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 4, p. 391-470, 2005a.

ABREU JUNIOR, C.H.; OLIVEIRA, F.C.; BERTON, R.; SILVA, F.C. Uso de resíduos orgânicos no pomar. In: MATTOS JUNIOR, D.; DE NEGRI, J.D.; PIO, R.M.; POMPEU JUNIOR, J. (Org.). **Citros.** Campinas: Instituto Agronômico e Fundag, 2005b. cap. 29, p. 871-896.

ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment.** New York: Springer-Verlang, 1986. 533p.

AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, n. 6, p.1650-1658, nov./dec.1999.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils.** 2. ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 9-16, jan./mar. 1997.

ANDRÉ, E.M. **Distribuição de Cu, Fe, Mn e Zn em latossolo tratado com vermicomposto de lixo urbano e sua relação com fitodisponibilidade.** 2003. 94 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2003.

ANDRÉ, E.M.; CRUZ, M.C.P.; FERREIRA, M.E.; PALMA, L.A.S. Frações de zinco em solo arenoso e suas relações com disponibilidade para *Cynodon* spp cv. Tifton-85. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 3, p. 451-459, maio/jun. 2003.

ANDREOLI, C.V.; PEGORINI, E.S. Gestão de biossólidos: situação e perspectivas. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., 1998, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SANEPAR/ABES, 1998. p. 11-18.

ANDREUX, F. Húmus in world soils. In: PICCOLO, A. (Ed) **Humic substances in terrestrial ecosystems.** Amsterdam: Elsevier, 1996. p. 45-100.

ANJOS, A.R. **Lixiviação de espécies químicas em latossolos sucessivamente tratados com biossólido e disponibilidade de metais pesados para as plantas de milho.** 1999. 191 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de íons inorgânicos em solos repetidamente tratados com biossólidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, n. 4, p. 927-938, out./dez. 2000.

ANTOSIEWICZ, D.M. Adaptation of plants to an environment polluted with heavy metals. **Acta Societatis Botanicorum Poliniae**, v. 61, p. 281-299, 1992.

ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 6, p. 977-985, nov./dez. 2005.

ARUNACHALAM, J.; EMONS, H.; KRASNODEBSKA, B.; MOHL, C. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. **The Science of the Total Environment**, v. 181, n. 2, p. 147-159, march 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO. ABIA. **Compêndio da legislação dos alimentos.** São Paulo: ABIA, 1985. Não paginado.

ATSDR – ***Agency for Toxic Substances and Disease Control. Toxicological Profile Information Sheet.*** Disponível em: http://www.astdr.cdc.gov/toxpro2.html. Acesso em: 26 nov. 2007.

BELL, P.F.; JAMES, B.R.; CHANEY, R.L. Heavy metal extractability in long-term sewage sludge and metal salt-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 20, p. 481-486, 1991.

BERTON, R.S. Especiação iônica da solução do solo: Metodologia e Aplicações. In: DECHEN, A.R.; CARMELLO, O.A.C.; FLOSS, E.L. SIMPÓSIO AVANÇADO DE SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, Piracicaba. **Anais...** Campinas, Fundação Cargil, 1989. p. 17-41.

BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência de Solo,** Campinas, v. 13, n. 2, p. 187-192, maio/ago. 1989.

BERTON, R.S.; VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A.; BATAGLIA, O.C. Peletilização do lodo de esgoto e adição de $CaCO_3$ na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v. 21, n. 4, p. 685-691, 1997.

BERTON, R.S. Risco de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto.** Ed. Jaguariúna, SP: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. 312p.

BERTONCINI, E.I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em Latossolos sucessivamente tratados com biossólidos:** extração seqüencial, fitodisponibilidade e caracterização das substâncias húmicas. 2002. 195 f. Tese (Doutorado em Agronomia – Departamento de Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

BETTIOL, W.; CARVALHO, P.C.T.; FRANCO, B.J.D.C. Utilização do lodo de esgoto como fertilizantes. **O solo**, Piracicaba, v. 75, n. 1, p. 44-54, jan./jun. 1983.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. A disposição de lodo de esgoto em solos agrícolas. In: **Lodo de esgoto impactos ambientais na agricultura.** Jaguariúna: Embrapa Meio-Ambiente, 2006. cap. 2, p. 25-36.

BORGES, M.R. **Distribuição e disponibilidade de metais pesados no solo após aplicação de lodo de esgoto.** 2000. 140 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2000.

BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados após aplicação de biossólido. II – Disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, Viçosa, v. 28, n. 3, p. 557-568, maio/jun. 2004a.

BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados após aplicação de biossólido. I – Fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, Viçosa, v. 28, n. 3, p. 543-555, maio/jun. 2004b.

BOUWER, H. Integrated water management: emerging is sues and challenges. **Agricultural Water Management**, v. 45, p. 217-228, 2000.

BRADY, N.C. **Natureza e propriedades do solo.** 7. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989. 878 p.

BRAMS, E.; ANTHONY, W. Residual cadmium in a soil profile and accumulation in wheat grain. **Plant and Soil**, v. 109, n. 1, p. 3-8, june 1988.

CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; ZONTA, E. Alterações eletro-químicas em solo inundados. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.29, p. 171-180, 1999.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Eds.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura.** Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. cap. 5, p. 89-124.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; RUMJANEK, V.M.; MORAES, A.A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, dez. 2001.

CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van; CAMARGO, C.E.O. Cereais. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo.** 2. ed. rev. atual. Campinas: Instituto Agronômico, 1997. cap. 13, p. 45-71. (Boletim Técnico 100)

CANTO, E.L. **Minerais, minérios, metais. De onde vêm? Para onde vão?** Editora Moderna Ltda, São Paulo. 1996. 128p.

CHANEY, R.L. Health ricks associated with toxic metals in municipal sludge. In: BITTON, G.; DAMRO, D.L.; DAVIDSON, G.T.; DAVIDSON, J.M. (Ed). **Sludge: health ricks of land application.** Minessota: Ann Arbor Science, p. 59-83, 1980.

CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WARNEKE, J.E.; GRGUREVIC, E. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, p. 33-38, 1984.

CHANG, A.C.; HYUN, H.-nam; PAGE, A.L. Cadmium uptake for swiss chard grown on composted sewage sludge treated field plots: plateau or time bomb? **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 1, p. 11-19, jan./feb. 1997.

CHAO, T.T.; ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, n. 2, p. 225-232, mar./apr. 1983.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. CETESB. **Critérios para aplicação de biossólidos em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação (manual técnico).** Norma P 4.230, São Paulo: CETESB, 1999. 32 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. CETESB. **Decisão de diretoria Nº195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.** Disponível em:

<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 5 março 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>. Acesso em: 5 dezembro 2007.

CONSOLINI, F. **Distribuição e disponibilidade das frações de zinco em alguns solos do estado de São Paulo.** 1998. 80 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1998.

CONSOLINI, F. **Efeito do pH na disponibilidade e distribuição de zinco nas frações do solo.** 2003. 66 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2003.

COREY, R.B.; KING, L.D.; LUE-HING, C.; FANNING, D.S.; STEWART, J.J.; WALKER, J.M. Effects of sludge properties on accumulation of trace elements by crops. In: **Land application of sludge:** food chain implications. Chelsea, Lewis Publ., 1987. p. 25-52.

DA ROS, C.O.; AITA, C.; CERETTA, C.A.; FRIES, M. R. Lodo de esgoto: efeito imediato no milheto e residual na associação aveia-ervilhaca. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 17, n. 2, p. 257-261, maio/ago. 1993.

DABIN, B. Étude d'une méthode d'extraction de la matière humique du sol. **Science du Sol**, v.1, p. 47-63, 1971.

DABIN, B. Relação entre a evolução dos compartimentos húmicos sob cultura e os fatores físicos e químicos da fertilidade em diferentes solos tropicais. In: COLÓQUIO

REGIONAL SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO, 1., 1982, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: CENA-USP/PROMOCET, 1982. p. 87-96.

DAVIS-CARTER, J.G.; SHUMAN, L.M. Influence of texture and pH of kaolinitic soils on zinc fractions and zinc uptake by peanuts. **Soil Science**, Baltimore, v. 155, p. 376-384, 1993.

DEFELIPO, B.V.; NOGUEIRA, A.V.; LOURES, E.G.; ALVAREZ, V.H. Eficiência agronômica do lodo de esgoto proveniente de uma indústria siderúrgica. **Revista Brasileira de Ciência de Solo.** Campinas, v. 15, n. 3, p. 389-393, set/dez. 1991.

DOU, H., ALVA, A.K., KHAKURAL, B.R. Nitrogen mineralization from citrus tree residues under different production conditions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 61, n. 4, p. 1226-1232, jul./aug. 1997.

DUARTE, A.P. **Calagem e sistemas de rotação de culturas. Efeitos nas características e propriedades da matéria orgânica do solo.** 1994. 165 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1994.

DUFFUS, J.H. “Heavy Metals” – a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

ELLIOTT, H.A., LIBERATI, M.R., HUANG, C.P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 15, n. 3, p. 214-217, 1986.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.

ESCOSTEGUY, P.A.V.; PARCHEN, C.A.P.; SELBACH, P.A. Bactérias enteropatogênicas em compostos de lixo domiciliar, solo e planta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 365-369, set./dez. 1993.

ESCOSTEGUY, P.A.V. Poluição do solo com metais. In: AZEVEDO, A.C.; DALMOLIN, R.S.D.; PEDRON, F.A. **I Fórum Solos & Ambiente**. Santa Maria: Pallotti, 2004. cap. 4, p. 54-78.

ESTAT: **Sistema de análises estatísticas**. 1994. DCE – FCAV/UNESP.

FARIAS, E.P.; ZONTA, E.; CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. Aporte de carbono solúvel pelo sistema radicular de arroz e sua influência nos teores de substâncias húmicas de um latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 6, p. 875-882, nov./dez. 2005.

FAUST, J.G.; OBERST, R.L. Economic value of biosolids to farmers. **Biocycle**, v. 37, p. 67-69, 1996.

FAVARETTO, N.; DESCHAMPS, C.; DAROS, E. PISSAIA, A. Efeito do lodo de esgoto na fertilidade do solo e no crescimento e produtividade de milho (*Zea mays* L.). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 40, n. 4, p. 837-848, 1997.

FEIGIN, A.; RAVINA, I.; SHALHEVET, J. **Irrigation with treated sewage effluent: management for environment protection.** Berlin: Springer-Verlag, 1991. 224p.

FERNANDES, F.A.; CERRI, C.C.; FERNANDES, A.H.B.M. Alterações na matéria orgânica de um podzol hidromórfico pelo uso com pastagens cultivadas no pantanal mato-grossense. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 10, p. 1943-1951, out. 1999.

FERREIRA, A.C.; ANDREOLI, C.V.; LARA, A.I. Riscos associados ao uso do lodo de esgoto. In: ANDREOLI, A.C. (Cord). **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura**. Rio de Janeiro: PROSAB, 1999. p. 29-33.

FRASER, C.M. **The Merck veterinary manual**. Toxicology Part VII. 6. ed. Rahway, Merck and Co. Inc., 1986. p. 1328-1413, 1645-1611.

GALDOS, M.V.; MARIA, I.C.; CAMARGO, O.A. Atributos químicos e produção de milho em um latossolo vermelho eutroférrico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 3, p. 569-577, maio/jun. 2004.

GINÉ-ROSIAS, M.F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).** Piracicaba: CENA, v. 3, p. 125-128. 1998. (Série Didática)

GOMES, P.C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em latossolo vermelho-amarelo.** 1996. 161 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

GOMES, P.C.; FONTES, M.C.F.; COSTA, L.M. MENDONÇA, G.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, n. 4, p. 543-551, out./dez. 1997.

GOMES, S.B.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M.; ACCIOLY, A.M.A. Distribuição de metais pesados em plantas de milho cultivadas em Argissolo tratado com lodo de esgoto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 6, p. 1689-1695, nov./dez. 2006.

GUPTA, U.C.; GUPTA, S.C. Trace element toxicity relationships to crop production and human health: implications for management. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, n.11&14, p. 1491-1522, jun./jul. 1998

HERNÁNDEZ, T.; MORENO, J.I.; COSTA, F. Influence of sewage sludge application on crop yields and heavy metal availability. **Soil Science Plant Nutrition**, Tokyo, v. 37, n. 2, p. 201-210, jun. 1991.

IYENGAR, S.S.; MARTENS, D.C.; MILLER, W.P. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 45, n. 4, p. 735-739, jul./aug. 1981.

JACKSON, M.L. **Soil Chemical Analyses**. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1958. 498p.

JARAUSCH-WEHRHEIM, B.; MOCQUOT, B.; MENCH, M. Absorption and translocation of sludge-borne zinc in field-grown maize (*Zea mays* L.). **European Journal Agronomy**, v. 11, p. 23-33, 1999.

JEEVAN RAO, K.; SHANTARAM, M.V. Effect of urban solid wastes on dry matter yield, uptake of micronutrients and heavy metals by maize plants. **Journal Environmental Biology**, v. 17, p. 25-32, 1996.

JORGE, J.A., CAMARGO, O.A., VALADARES, J.M.A.S. Condições físicas de um Latossolo Vermelho-Escuro quatro anos após aplicação de lodo de esgoto e calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 15, n. 3, p. 237-240, set./dez. 1991.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants.** Boca Raton: CRC Press. 1992. 365p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants.** 3. ed. Boca Raton: CRC Press. 2001. 413p.

KELLER, C.; VÉDY, J.C. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 23, n. 5, p. 987-999, sep./oct. 1994.

KIEHL, E.J. **Manual de Compostagem: maturação e qualidade do composto.** 4. ed. Piracicaba: E. J. Kiehl, 2004. 173p.

KIM, S.J.; CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WARNEKE, J.E. Relative concentrations of cadmium and zinc in tissue of selected food plants grown on sludge-treated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 17, n. 4, p. 568-573, oct./dec. 1988.

KONONOVA, M.M. **Materia orgánica del suelo:** su naturaleza, propriedades y métodos de investigación. Barcelona: Oikos-tau ediciones, 1982. 365p.

KREBS, R.; GUPTA, S.K.; FURRER, G.; SCHULIN, R. Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 1, p. 18-23, jan./feb. 1998.

LEVINE, M.B.; HALL, A.T.; BARRETT, G.W.; TAYLOR, D.H. Heavy metal concentrations during ten years of sludge treatment to an old-field community. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 18, n. 4, p. 411-418, 1989.

LI, Z.; SHUMAN, L.M. Heavy metal movement in soil metal-contaminated soil profiles. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, n. 10, p. 656-666, oct. 1996.

LOGAN, T.J.; CHANEY, R.L. **Metals.** In: Workshop on Utilization of Municipal Wastewater and Sludge on Land, 1983. Riverside: University of California, 1983. p. 235-323.

LOPES, J.C.; RIBEIRO, L.G.; ARAÚJO, M.G.; BERALDO, M.R.B.S. Produção de alface com doses de lodo de esgoto. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 23, n. 1, p. 143-147, jan./mar. 2005.

LUCCHESI, L.A.C. Características dos biossólidos e efeitos de sua reciclagem em ambientes edáficos com ênfase na dinâmica de elementos traço. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., 1998, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SANEPAR/ABES, 1998. p. 77-83.

LUDUVICE, M. Gestão de biossólido e o Mercosul. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., 1998, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SANEPAR/ABES, 1998. p. 9-10.

MA, L.Q.; RAO, G.N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 1, p. 259-264, jan./feb. 1997.

MA, Y.B.; UREN, N.C. Transformations of heavy metals added to soil apllication of a new sequential extraction procedure. **Geoderma,** Amsterdam, v. 84, n. 1, p. 157-168, jun. 1998.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental:** micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo: Produquímica, 1994. 153p.

MALAVOLTA, E. Elementos benéficos e tóxicos. In: **Manual de nutrição mineral de plantas.** São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006. cap. 5, p. 418-511.

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**, Melbourne, v. 31, n. 3, p. 255-270, 1993.

MARQUES, M.O. **Efeito da aplicação de lodo de esgoto na produtividade e qualidade da cana-de-açúcar.** 1990. 164 f. Tese (Doutorado em Agronomia – Departamento de Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1990.

MARQUES, M.O. **Incorporação de lodo de esgoto em solo cultivado com cana-de-açúcar.** 1996. 111 f. Livre-docência – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1996.

MARQUES, M.O.; MELO, W.J.; BELLINGIERI, P.A.; OLIVEIRA, F.C.; PERECIN, D. Metais pesados em solo acrescido de lodo de esgoto e em plantas de sorgo granífero. **Científica,** São Paulo, v. 27, n. 1/2, p. 13-29, 1999.

MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C.; CAMARGO, O.A. Copper, nickel and zinc phytoavailability in an oxisol amended with sewage sludge and liming. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 4, p. 747-754, oct./dec. 2003a.

MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C.; CAMARGO, O.A.; CATARELLA, H. Produção de grãos e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 3, p.563-574, maio/jun. 2003b.

MATTIAZZO, M.E.; ANDRADE, C.A. Aplicabilidade do biossólido em plantações florestais: lixiviação de N orgânico e toxicidade de metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Eds.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto.** Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 203-213.

MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.

van; ABREU, C.A. (Eds) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura.** Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. cap. 9, p. 213-234.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, n. 3, p. 379-386, set./dez. 1996.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils.** New York: Oxford University, 1994. 406p.

McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agriculture use of sludge: are USEPA regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, n.1, p. 5-18, jan./feb. 1995.

McGRATH, S.P.; CEGARRA, J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage-sludge to soil. **Journal of Soil Science,** Oxford, v. 43, n. 2, p. 313-321, june 1992.

MELFI, A.J.; MONTES, C.R. Impacto dos biossólidos sobre o solo. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, P. et al. (ed.). **Biossólidos na agricultura**. 2.ed. São Paulo: ABES/SP, p. 243-272, 2002.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SANTIAGO, G.; CHEELI, R.A.; LEITE, S.A.A. Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, n. 3, p. 449-455, set./dez. 1994.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E. Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais. In: CONGRESSO BRASILERIO DE

CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBCS, 1997. CD ROM. Seção Poluição.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A., ed. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto.** Jaguariúna, Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 109-142.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; MELO, V.P. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. In: TSUTIYA, M.T. **Biossólido na agricultura.** São Paulo: SABESP, 2001. p. 289-363.

MELO, V.P. **Propriedades químicas e disponibilidade de metais pesados para a cultura de milho em dois latossolos que receberam adição de lodo de esgoto.** 2002. 134 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2002.

MELO, V.P.; BEUTLER, A.N.; SOUZA, Z.M.; CENTURION, J.F.; MELO, W.J. Atributos físicos de latossolos adubados durante cinco anos com biossólido. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 1, p. 67-72, jan. 2004a.

MELO, G.M.P.; MELO, V.P.; MELO, W.J. **Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto na agricultura.** Grupo de Trabalho Regulamentação do uso agrícola do Lodo de Esgoto. Brasília: CONAMA, MMA. 2004b. 98 p. Disponível em: <www.mma.gov.br/conama>. Acessado em: 02/07/2005. (Grupo de Trabalho Regulamentação do uso agrícola do Lodo de Esgoto).

MELO, W.J.; AGUIAR, P.S.; MELO, G.M.P.; MELO, V.P. Nickel in a tropical soil treated with sewage sludge and cropped with maize in a long-term field study. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 39, n. 6, p. 1341–1347, jun. 2007.

MENDONÇA, E.S.; MATOS, E.S. **Matéria orgânica do solo:** métodos de análises. Viçosa: UFV, 2005. 107p.

MILLER, W.P.; MARTENS, D.C.; ZELAZNY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, n. 3, p. 598-601, may/jun. 1986.

MIYAZAWA, M.; KAMAGAWA, M.Y.; MATTOS, M.S.; MORAES, S.R.; PARRA, M.S. Lixiviação de metais pesados do lodo de esgoto no solo. **Sanare**, Curitiba, v. 5, n. 5, p. 63-67, 1996.

MIYAZAWA, M.; GIMENEZ, S.M.N.; FERNANDES, F.; OLIVEIRA, E.L.; SILVA, S.M.C.P. Efeito do lodo de esgoto nos teores de metais pesados no solo e na planta. In: ANDREOLI, C.V.; LARA, A.I.; FERNANDES, F. **Reciclagem de biossólidos: transformando problemas em soluções**. Curitiba: Sanepar/Finep, 1999. p. 204-225.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo.** 2. ed. Lavras: Editora UFLA, 2006. 729p.

NASCIMENTO, C.W.A.; BARROS, D.A.S.; MELO, E.E.C.; OLIVEIRA, A.B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 385-392, mar./abr. 2004.

NOGUEIRA, T.A.R.; SAMPAIO, R.A.; FERREIRA, C.S.; FONSECA, I.M. Produtividade de milho e de feijão consorciados adubados com diferentes formas de lodo de esgoto. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, Campina Grande, v. 6, n. 1, p. 122-131, jan./jun. 2006.

NOGUEIRA, T.A.R.; SAMPAIO, R.A.; FONSECA, I.M.; FERREIRA, C.S.; SANTOS, S.E.; FERREIRA, L.C.; GOMES, E.; FERNANDES, L.A. Metais pesados e patógenos em milho

e feijão caupi consorciados, adubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 11, n. 3, p. 331-338, maio/jun. 2007.

OLIVEIRA, F.C.; MARQUES, M.O.; BELLINGIERI, P.A.; PERECIN, D. Lodo de esgoto como fonte de macronutrientes para a cultura do sorgo granífero. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 52, n. 2, p. 360-367, 1995.

OLIVEIRA, F.C.; MATIAZZO, M.E. Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 581-593, jul./sept. 2001.

OLIVEIRA, F.C.; MATIAZZO, M.E.; MARCIANO, C.R.; ROSSETO, R. Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em Latossolo Amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 505-519, abr./jun. 2002.

OLIVEIRA, K.W.; MELO, W.J.; PEREIRA, G.T.; MELO, V.P.; MELO, G.P. Heavy metals in oxisols amended with biosolids and cropped with maize in a long-term experiment. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v, 62, n. 4, p. 381-388, jul./aug. 2005.

PEDROZA, J.P.; HAANDEL, A.C. van.; BELTRÂO, N.E. de M.; DIONÍSIO, J.A. Produção e componentes do algodoeiro herbáceo em função da aplicação de biossólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 7, n. 3, p. 483-488, set./dez. 2003.

PEGORINI, E.S.; ANDREOLI, C.V. Introdução. In: ANDREOLI, C.V. **Alternativas de uso de resíduos do saneamento.** Rio de Janeiro: ABES, 2006. cap. 1, p. 01-06.

PETRUZZELLI, G. Recycling wastes in agriculture: heavy metals bioavailability. **Agriculture, Ecosystems and Environment,** Amsterdam, v.27, n.1/4, p. 493-503, nov. 1989.

PIERRISNARD, F. **Intact de l' amendment dês bous residuaires de la ville de Marseille sur de sols a vocation agricole: comportment du Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn dês hidrocarures et des compeses polares.** 1996. 498 f. These (Docteur Géosciences de l' Environnement) – Université de Droit d' Economie et dês Science d' AIX-MARSEILLE, 1996.

PIGOZZO, A.T.J. **Disposição de lodo de esgoto: acúmulo de metais pesados no solo e em plantas de milho (*Zea mays* L.).** 2003. 200 f. Tese (Doutorado Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

PIMENTEL-GOMES, F.; GARCIA, C.H. **Estatística aplicada a experimentos agronômicos e florestais:** exposição com exemplos e orientações para uso de aplicativos. Piracicaba, FEALQ, 2002. 309p.

PINHEIRO, E.F.M.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C.; PALMIERI, F.; SOUZA, R.C. Matéria orgânica em latossolo vermelho submetido a diferentes sistemas de manejo e cobertura do solo. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 9, n. 1, p. 53-56, jan/mar, 2003.

PIRES, A.M.M. **Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos.** 2003. 94 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

PIRES, A.M.M.; ANDRADE, C.A.; COSCIONE, A.R. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: SPADOTTO, C.A.; RIBEIRO, W.C., ed**. Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria.** Botucatu: FEPAF, 2006. p. 205-232.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H. Milho. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo.** 2ª ed. rev. atual. Campinas: Instituto Agronômico, 1997. p. 56-59. (Boletim Técnico 100)

RAIJ, B. van. Uso agrícola de biossólidos. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., 1998, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SANEPAR/ABES, 1998. p. 147-151.

RAIJ, B. van; ANDRANDE, J.C.; CANTARELLA, H.; GUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** 1.ed. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285p.

RAISON, R.J., CONNELE, M.J., KHANNA, P.K. Methodology for studying fluxes of soil mineral N in situ. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 19, n. 5, p. 521-530, 1987.

RANGEL, O.J.P.; SILVA, C.A.; BETTIOL, W.; GUILHERME, L.R.G.; DYNIA, J.F. Acúmulo de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo Vermelho adubado com fontes de lodo de esgoto e cultivado com milho. **Ciência & Agrotecnologia**, Lavras, v. 28, n. 1, p. 15-23, jan./fev. 2004.

RANGEL, O.J.P.; SILVA, C.A.; BETTIOL, W.; DYNIA, J.F. Efeito de aplicações de lodo de esgoto sobre os teores de metais pesados em folhas e grãos de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 3, p. 583-594, maio/jun. 2006.

RAPPAPORT, B.D.; MARTENS, D.C.; SIMPSON, T.W.; RENEAU Jr, R.B. – Prediction of available zinc in sewage sludge-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 15, n. 2, p. 133-136, mar./apr. 1986.

RAURET, G.; RUBIO, R.; LOPEZ-SANCHEZ, J.R.; CASASSAS, E. Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments. **International Journal Environmental Analytical Chemistry,** v. 35, p. 89-100, 1989.

REDDY, M.R.; LAMECK, D.; REZANIA, M.E. Uptake and distribution of copper and zinc by soybean and corn from soil treated with sewage sludge. **Plant and Soil**, v. 113, n. 2, p. 271-274, 1989.

REIS, T.C. **Distribuição e biodisponibilidade do níquel aplicado ao solo como $NiCl_2$ e biossólido.** 2002. 105 f. Tese (Doutorado em Agronomia – Departamento de Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

REVOREDO, M.D. **Atributos químicos e bioquímicos de um latossolo tratado com lodo de esgoto contaminado com sorgo.** 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2005.

REVOREDO, M.D.; MELO, W.J. Disponibilidade de níquel em solo tratado com lodo de esgoto e cultivado com sorgo. **Bragantia**, Campinas, v. 65, n. 4, p. 679-685, 2006.

ROCHA, R.E.M.; PIMENTEL M.S.; ZAGO, V.C.P.; RUMJANEK, N.G.; POLLI H. Avaliação de biossólido de águas servidas domiciliares como adubo em couve. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n.12, p. 1435-1441, dez. 2003.

ROGALLA, F. Produção, caracterização e processamento de biossólidos. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., 1998, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SANEPAR/ABES, 1998. p. 35-40.

SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo.** Porto Alegre: Gênesis, 1999. 508p.

SANTOS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. Influência de diferentes manejos agrícolas na distribuição de metais pesados no solo e em plantas de tomate. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 535-543, apr./jun. 2002.

SHIOWATANA, J.; TANTIDANAI, N.; NOOKABKAEW, S.; NACAPRICHA, D. A flow system for the determination of metal speciation in soil by sequential extraction. **Environment International**, v. 26, p. 381-387, 2001.

SHUMAN, L.M. Zinc, manganese and copper in soil fractions. **Soil Science**, Baltimore, v. 127, n. 1, p. 10-17, jan. 1979.

SHUMAN, L.M. Separating soil iron- and manganese – oxide fractions for microelement analysis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, n. 5, p. 1099-1102, sep./oct. 1982.

SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, Baltimore, v. 140, n. 1, p. 11-22, jul. 1985.

SHUMAN, L.M. Chemical forms of micronutrients. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. **Micronutrients in Agriculture**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America Journal, 1991. p. 113-144.

SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E.; BERTON, R.S.; ZOTELLI, H.B.; PEXE, C.A.; BERNARDES, E.M. Cana-de-açúcar cultivada em solo adubado com lodo de esgoto: nutrientes, metais pesados e produtividade. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 33, n. 1, p. 1-8, jan. 1998.

SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E.; BERTON, R.S.; ZOTELLI, H.B.; PEXE, C.A.; BERNARDES, E. M. Efeito do lodo de esgoto na fertilidade de um Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 5, p. 831-840, maio 2001.

SILVA, N.L. **Utilização de lodo de lagoa de estabilização na cultura de sorgo granífero (*Sorghum bicolor,* L. Moench) em condições de casa de vegetação.** 2001. 87 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

SILVA FILHO, A.V.; SILVA, M.I.V. **Importância das Substâncias Húmicas para a Agricultura.** Disponível em: <www.google.com.br>. Acessado em: 12/05/2007.

SILVA, I.R.; MENDONÇA, E.S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. **Fertilidade do Solo.** Viçosa: SBCS, 2007. p. 275-374.

SILVA, J.E.; RESCK, D.V.S.; SHARMA, R.D. Alternativa agronômica para o biossólido produzido no distrito federal. I – Efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 487-495, abr./jun. 2002.

SILVA, C.A.; RANGEL, O.J.P.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C.V.; BOEIRA, R.C.; DYNIA, F. Dinâmica de metais pesados em latossolo adubado com lodo de esgoto e em plantas

de milho. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Eds.) **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura.** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. 2006. p. 45-77.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração seqüencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido.** 2002. 166 f. Tese (Doutorado em Agronomia, Área de Concentração em Solos e Nutrição de Plantas). - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A.; CHANG, A.C. Heavy metal sequential extraction methods – A modification for tropical soils. **Chemosphere**, v. 64, n. 11, p. 1929-1938, september 2006.

SIMONETE, M.A.; KIEHL, J.C.; ANDRADE, C.A.; TEIXEIRA, C.F.A. Efeito do lodo de esgoto em um Argissolo e no crescimento e nutrição de milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 10, p. 1187-1195, out. 2003.

SINGH, B.R.; STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAL, R.; STEWART, B.A. **Advances in soil science: soil processes and water quality.** Boca Raton: Lewis Publ., 1994. p. 233-271.

SOPPER, W.E. **Municipal sludge use in land reclamation**. New York: Lewis publishers, 1993. 163p.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. trace metal chemistry in arid-zonefield soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, n. 2, p. 260-264, mar./apr. 1982.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry:** genesis, composition, reactions. 2.ed. New York: John Wiley, 1994. 496p.

TAYLOR, R.W.; XIU, H.; MEHADI, A.A.; SHUFORD, J.W.; TADESSE, W. Fractionation of residual cadmium, copper, nickel, lead and zinc in previously sludge-amended soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 26, n. 13&14, p. 2193-2204, july 1995.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, p. 844-851, 1979.

TRANNIN, I.C.B.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Avaliação agronômica de um biossólido industrial para a cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 3, p. 261-269, mar. 2005.

TSADILAS, C.D.; MATSI, T.; BARBIS, N.; DIMOYIANNIS, D. Influence of sewage sludge application on soil properties and on the distribution and availability of heavy metal fractions**. Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 26, n.15&16, p. 2603-2619, sep. 1995.

TSUTIYA, M.T. Qualidade e perspectiva de produção de biossólidos no Brasil. In: Workshop sobre uso de biossólidos na agricultura, 2., 2000, Jaboticabal. **Resumos...** Jaboticabal: Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. p. 10-18, 2000.

TSUTIYA, M.T. Alternativas de disposição final de biossólidos In: **Biossólidos na agricultura.** São Paulo: Sabesp, 2001. p. 133-180.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. USEPA. **Test method for evaluating solid wast.** Report number SW-846. Washington. DC. 1986. 152p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. USEPA. Title 40 CFR – Part 503. Final rules: Standards for the use or disposal of sewage sludge. **Federal Register**, v. 58, n. 32, p.9387-9415, 1993.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo