

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

ANA CAROLINA RIBEIRO GRANJA

**Elementos potencialmente tóxicos em caldo de cana-de-açúcar cultivada em solo
tratado com lodo de esgoto**

Piracicaba

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ANA CAROLINA RIBEIRO GRANJA

**Elementos potencialmente tóxicos em caldo de cana-de-açúcar cultivada em solo
tratado com lodo de esgoto**

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear
na Agricultura, Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Química na Agricultura e no
Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Cassio Hamilton Abreu Júnior

Piracicaba

2009

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Ribeiro-Granja, Ana Carolina

Elementos potencialmente tóxicos no caldo de cana-de-açúcar cultivada em solo tratado com lodo de esgoto / Ana Carolina Ribeiro-Granja; orientador Cassio Hamilton Abreu Junior. - - Piracicaba, 2009.

70 f.: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Cádmiio 2. Espectrometria de massas 3. Impactos ambientais 4. Metais pesados 5. Resíduos sólidos 6. Tálíio I. Título

CDU 628.381:633.61

A DEUS, minha eterna luz, sem Ele nada seria.

Aos meus pais, meus grandes amigos, que me ensinaram a arte de resistir, persistir e superar as barreiras existentes nesta caminhada.

Aos meus irmãos, Marco Aurélio e Ana Letícia, companheiros de todas as horas sempre presentes.

Ao meu irmão Matheus, que cedo partiu deixando insuperáveis saudades.

Ao meu sobrinho Matheus, por ter preenchido o vazio do nosso coração e ter resgatado alegria para as nossas vidas.

Ao meu esposo, Paulo César, pela harmonia, companheirismo, carinho e paciência.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo, pela oportunidade e estrutura oferecida para o desenvolvimento de meus trabalhos.

À Comissão de Pós-graduação do curso de Química na Agricultura e no Ambiente.

À Coordenadoria do Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado, e a Fundação de Amparo a Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP), pelo auxílio financeiro à pesquisa.

Ao Prof. Dr. Cassio Hamilton Abreu Junior, pela orientação, amizade e apoio para execução desse trabalho.

Ao Sr. Celso Batagin, pela cessão da área experimental e disponibilização de recursos para o desenvolvimento do experimento no campo.

Ao Prof. Dr. Antonio Enedi Boaretto, que sempre bem humorado, me ofereceu um bom convívio e ótimos ensinamentos, desde minha iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Takashi Muraoka e *in memoriam* ao Prof. Dr. Eurípedes Malavolta, por viabilizar as instalações laboratoriais para realização das análises.

Ao Dr. Ademir Franco, por participar do início ao fim do meu trabalho com suas críticas construtivas, correções do meu trabalho, pela colaboração e amizade.

Ao Dr. Felipe Villanueva, pelo auxílio na discussão e conclusão do meu trabalho e amizade.

À bióloga do laboratório de Nutrição Mineral de Plantas, Henriqueta Maria Gimenes Fernandes, pelo auxílio na realização das análises laboratoriais, e por ser uma pessoa especial, ser humano ímpar, amiga para sempre.

À bióloga do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas, Cleusa Cabral, pelo apoio técnico no desenvolvimento da pesquisa e pela amizade.

Ao Dr. Glauco Arnold Tavares e a Dra. Claudinéia Raquel Tavares, do Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP, que me incentivaram e apoiaram na realização dessa etapa da minha vida.

Aos amigos de laboratório Carlos, Denis, Felipe, José Lavres, Leila, Lilian, Lúcia, Majú, Marcelo, Milton, Thiago, Victor, Vivian, pela ajuda no desenvolvimento do trabalho, conselhos e pelas horas de descontração.

As amigas do CENA: Grazi, Isabeli, Larissa e Nádia, que surgiram no percurso do mestrado e fazem parte da minha vida.

Aos estagiários: Adriana, Amanda, André, Henrique, Juliana e Luis, que ajudaram no desenvolvimento do projeto.

As minhas amigas de graduação, Gleice Malosso e Maysa Rodrigues, por estarem sempre ao meu lado, me apoiando.

Às funcionárias da biblioteca, e em especial a Marília, Raquel e Celsinho, pela amizade.

A toda comunidade do CENA, que propiciam diariamente, agradável convivência.

Meu sincero agradecimento.

*Nunca ande pelo caminho traçado,
pois ele conduz somente até onde os
outros foram.*

(Alexander Graham Bell)

RESUMO

RIBEIRO-GRANJA, A. C. **Elementos potencialmente tóxicos no caldo de cana-de-açúcar cultivada em solo tratado com lodo de esgoto.** 2009. 70f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

Não obstante aos benefícios evidentes da aplicação do lodo de esgoto na cultura da cana-de-açúcar, conforme a norma N° 375 do CONAMA, há ausência de informações sobre os elementos Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Tl e V que estão presentes lodo. Estes elementos podem contaminar o solo e a planta. Todavia, eles têm sido muito pouco avaliados, principalmente pelos baixos teores no solo e na planta, assim como pela baixa sensibilidade das técnicas convencionais de análise. O presente trabalho objetivou avaliar os efeitos da aplicação de lodo de esgoto na cana-planta sobre os teores de Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Tl e V no caldo. Foram aplicadas quatro doses de lodo (0; 3,6; 7,2 e 10,8 t ha⁻¹, base seca) em experimento de campo, com cana-planta. Para obtenção do caldo de cana, os colmos foram colhidos, após 12 meses de cultivo da cana, e prensados. Inicialmente, verificou-se a viabilidade da decomposição assistida por radiação micro-ondas, utilizando-se de 5 mL de amostras de caldo, com ácido nítrico e ácido clorídrico concentrado. Este procedimento mostrou-se inadequado, pois a pressão interna gerada no tubo reacional foi superior ao limite máximo de 3.500 kPa (35 bar), com temperatura na faixa de 140°C, gerando extrato com material orgânico residual. Em novo teste, utilizando-se de 2,5 mL de amostras de caldo, com ácido nítrico, ácido clorídrico concentrados e peróxido de hidrogênio, obteve-se sucesso na decomposição da amostra, pois a pressão interna gerada no tubo reacional foi inferior ao limite máximo de 3.500 kPa (35 bar), com temperatura na faixa de 185°C, gerando extrato límpido, sem material orgânico residual. A partir de digeridos obtidos com o segundo protocolo, os teores Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Tl e V foram determinados por espectrometria de massa com plasma (ICP-MS). Os teores Be, Co, Cr, Ni, Pb, Tl e V no caldo de cana-de-açúcar não foram alterados pela aplicação do lodo de esgoto, cujos valores variaram de 1,1 a 36,4 µg kg⁻¹. Na dose 10,8 t ha⁻¹, os teores de Cr e Pb no caldo foram menores e os de Cd, maiores, em relação às demais doses de lodo. Todos os teores observados foram muito abaixo dos limites máximos permitidos em alimentos, exceto o Tl, que foi o elemento que, independentemente da dose de lodo, mais limitou o consumo do caldo, em 0,6 kg dia⁻¹.

Palavras-chave: Espectrometria de massas. Impactos ambientais. Metais pesados.

Resíduos Sólidos.

ABSTRACT

RIBEIRO-GRANJA, A. C. **Potencial toxic elements in sugarcane juice cultivated in soil treated with sewage sludge.** 2009. 70f. Dissertação (mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

Despite the obvious benefits of sludge application in the sugarcane crop, as the CONAMA n° 375 resolution, there is a lack of information about Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Tl and V elements present in the sewage sludge, which can contaminate soil and plant. However, they have been poorly evaluated, especially by the low contents in soil and plant, as the low sensitivity of conventional techniques. This study aimed to evaluate the effects of the sewage sludge application on the cane-plant, on the Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Tl and V contents in the juice. Four sewage sludge doses were applied (0, 3.6, 7.2 and 10.8 t ha⁻¹, dry basis) in field experiment with cane-plant. To obtain the sugarcane juice, the stalks were harvested after 12 months of sugarcane cultivation, and pressed. Initially, there was the feasibility of decomposition assisted by microwave radiation, using 5 mL juice samples, with nitric acid and concentrated hydrochloric acid. This procedure was inadequate because the internal pressure generated in the reaction tube was above the limit of 3,500 kPa (35 bar), with temperatures from 140 °C, leading to extract with residual organic material. In a new test, using 2.5-mL samples of juice, with nitric acid, hydrochloric acid and concentrated hydrogen peroxide, were successful in decomposing the sample, because the internal pressure generated in the reaction tube was below the limit maximum of 3500 kPa (35 bar), with temperatures in the range of 185°C, generating clear extract, without residual organic material. From digested obtained with the second protocol, the concentration of Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Tl and V were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. The Be, Co, Cr, Ni, Pb, Tl and V concentration in sugarcane juice were not affected by the application of sewage sludge, with values ranging from 1.1 to 36.4 µg kg⁻¹. In dose 10.8 t ha⁻¹, the Cr and Pd concentration in the juice were lower and Cd contents were higher compared to other doses of sludge. All concentration observed were below the maximum allowed levels in food, except for Tl, which was the element that, regardless of sludge dose, limited the consumption of juice, at 0.6 kg day⁻¹.

Words key: Mass spectrometry. Environmental impacts. Heavy metal. Sewage sludge.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros instrumentais selecionados para as determinações por ICP-MS.....	37
Tabela 2. Caracterização química do solo da área do experimento com cana-planta, antes da aplicação do lodo de esgoto, e de teores de macro e micronutrientes e de elementos potencialmente tóxicos, extraídos com ácido nítrico e ácido clorídrico concentrado, em sistema fechado de micro-ondas, conforme método 3051, da USEPA, e determinados por ICP-MS (julho de 2005) (Anexo A).....	69
Tabela 3. Caracterização química do lodo de esgoto utilizado no experimento com cana-planta (Anexo B).....	70
Tabela 4. Programa de aquecimento em forno de micro-ondas com frascos fechados para abertura de caldo de cana-de-açúcar. Temperatura máxima de trabalho: 180 °C; Pressão máxima de trabalho: 37 bar.....	45
Tabela 5. Programa de aquecimento em forno de micro-ondas com frascos fechados para abertura de caldo de cana-de-açúcar. Temperatura máxima de trabalho: 180 °C; Pressão máxima de trabalho: 35 bar.....	46
Tabela 6. Teores médios de elementos potencialmente tóxicos no caldo de cana-de-açúcar cultivada em solo tratado com lodo de esgoto.....	56

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Micro-ondas Milestone, modelo Ethos TC Plus Microwave Labstation e computador acoplado. No destaque, rotor do micro-ondas para 12 monoblocos; monobloco; tubo reacional de referência com termopar.....34
- Figura 2. Espectrofotômetro de massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Agilent, modelo 7500ce.....36
- Figura 3. Aplicação mecanizada do lodo de esgoto no sulco de plantio.....41
- Figura 4. Colmos sendo triturados mecanicamente; no destaque, colmos desfibrados e identificado.....42
- Figura 5. Prensa hidráulica utilizada para extração do caldo; amostra de caldo de cana sendo recolhida em frascos de polietileno.....43
- Figura 6. Esquema de operações e fluxo de amostras durante o procedimento analítico estabelecidos para a determinação por ICP-MS.....47
- Figura 7. Tubo reacional do micro-ondas com amostra de caldo de cana parcialmente digerida; perfil do programa de aquecimento em forno de microondas digestão das amostras de caldo; pressão durante a digestão da amostra atingiu o limite de 35 bar.....51
- Figura 8. Perfil do programa de aquecimento em forno de microondas digestão das amostras de caldo; pressão durante a digestão da amostra atingiu 18 bar.....52
- Figura 9. Apresentação gráfica dos resultados para a determinação dos elementos pelo método de adição-padrão.....54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 Lodo de esgoto	18
2.2 Características físico-químicas gerais do lodo de esgoto	19
2.3 Disposição do lodo de esgoto	20
2.4 Lodo de esgoto na agricultura.....	21
2.5 A cultura de cana-de-açúcar	24
2.6 Elementos Potencialmente Tóxicos	25
2.7 Determinação de elementos potencialmente tóxicos no caldo de cana-de-açúcar	29
3. MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 Área experimental	31
3.2 Equipamentos e acessórios	31
3.2.1 Forno de micro-ondas	32
3.2.2 ICP-MS	35
3.3 Reagentes empregados	36
3.3.1 Soluções.....	37
3.3.1.1 Soluções de calibração	37
3.3.1.2 Soluções multielementar para preparo da curva de calibração.....	38
3.3.1.3 Solução multielementar para método de adição-padrão	38
3.3.2 Amostras e lodo de esgoto	38
3.4 Procedimentos.....	39
3.4.1 Solo: caracterização e calagem	39
3.4.2 Lodo de esgoto: caracterização e doses.....	40
3.4.3 Caldo de cana-de-açúcar.....	42
3.4.4 Aberturas de amostras.	44
3.4.5 Determinação.	46

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Preparo das amostras e procedimentos.....	47
4.2 Determinação dos teores de elementos potencialmente tóxicos em relação as doses de lodo de esgoto.....	52
5. CONCLUSÕES.....	59
6. REFERÊNCIAS.....	60

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional traz como consequência a disputa por alimentos, bem como alterações na qualidade de vida e no ambiente. No século XVIII, o sociólogo e economista Thomas Malthus foi o primeiro a estabelecer uma relação entre o crescimento populacional e a produção de alimentos, teorizando que a população crescia em razão geométrica e a quantidade de alimentos em progressão aritmética atestando um possível desequilíbrio ambiental (ALVES, 2000).

O desafio da humanidade nas próximas décadas será a produção de alimentos para uma população crescente. Para tanto, as constantes inovações originárias das pesquisas ampliaram e revolucionaram o sistema produtivo, que está diretamente atrelado a nutrição mineral das plantas contribuindo para diagnosticar e controlar as restrições de produtividade devido as deficiências ou aos excessos de nutrientes para garantir a sustentabilidade dos agrossistemas.

Outra consequência do aumento populacional nas cidades é a quantidade de água residuária gerada e destinada aos rios. Nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, em decorrência do desenvolvimento industrial explosivo, intensificou a deterioração do ambiente e, inclusive, de fontes naturais essenciais à própria vida, como a escassez da água potável. Porém, com aumento da conscientização ambiental da sociedade, principalmente no que diz respeito à qualidade de água potável e à preservação dos recursos naturais, o descarte de esgoto urbano sem tratamento tem se tornado cada vez mais inconcebível. Essas informações preocupantes explicitam a urgência de ações no controle dos riscos deletérios à saúde não apenas da população, mas da qualidade do ambiente como um todo. Dessa forma, é crescente o número de estações de tratamento de esgoto (ETE) nas cidades. Estas estações devolvem aos rios uma água com menor carga orgânica e de organismos patogênicos (ANDREOLI; PEGORINI,

1998) e resulta, deste tratamento, a produção de um lodo, denominado lodo de esgoto ou biossólido, havendo necessidade de uma adequada disposição final desse “resíduo”.

Das alternativas para a disposição final desse resíduo podem ser citadas: disposição em aterros sanitários, incineração, produção de agregados para a construção civil e a sua utilização em solos agrícolas. Entre as diversas alternativas existentes, aquela para fins agrícolas, apresenta-se com uma das mais convenientes, pois, como o lodo é rico em matéria orgânica e em macro e micronutrientes para as plantas, é amplamente recomendada sua aplicação como condicionador de solo e ou fertilizante, além de representar um benefício de ordem social pela disposição final menos impactante do resíduo no ambiente.

A utilização de lodo de esgoto em áreas agrícolas, entretanto, requer que alguns critérios sejam observados quanto às doses, espécies de plantas cultivadas e teores máximos de metais ou elementos potencialmente tóxicos permitidos. Dessa forma há necessidade de se controlar e monitorar o lodo de esgoto que será incorporado no solo. No Brasil o Conama (Conselho Nacional de Meio Ambiente) estabelece critérios, baseado em pesquisa em domínio nacional. No Estado de São Paulo, em 1999, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) divulgou a norma P 4.230 (CETESB, 1999) regulamentando sobre o uso de lodo de esgoto na agricultura. Nessa norma são estabelecidos critérios para calcular as quantidades adequadas de lodo de esgoto a serem aplicados aos solos agrícolas, baseados em atributos do resíduo, como os teores de metais pesados e de nitrogênio, sem correr o risco de toxicidade às plantas, aos animais e aos seres humanos.

Dentre as principais culturas na qual o lodo de esgoto vem sendo aplicado no país, a cana-de-açúcar ocupa uma posição de destaque no cenário do agronegócio brasileiro. Dentre as vantagens dessa utilização, destacam-se as extensas áreas de cultivo próximo a centros urbanos geradores de lodo, da exigência da cultura no fornecimento de nitrogênio que pode ser suprido pelo lodo.

Se por um lado a utilização agrícola do lodo de esgoto apresenta uma série benefícios, a presença de elementos potencialmente tóxicos neste insumo, como berílio (Be), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cromo (Cr), níquel (Ni), tálio (Tl) e vanádio (V) pode ocasionar sérios problemas ambientais. A introdução desses elementos no solo e aliado à possibilidade de transferência destes elementos para as plantas e animais, e, portanto, entrada na cadeia alimentar, vem tornando-se um entrave na generalização do uso agrícola deste resíduo.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar elementos potencialmente tóxicos em amostras de caldo de cana-de-açúcar cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto utilizando para determinação o Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS). Para viabilizar as determinações foi necessário investigar de procedimentos de aberturas como: 1) abertura com ácido nítrico e clorídrico; 2) abertura com ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico, ambos em sistema aquecido em forno de micro-ondas, seguindo o método oficial US EPA 3051A, recomendado para determinação de elementos voláteis.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Lodo de esgoto

A intensidade do tratamento e o tipo de esgoto geram um resíduo sólido em quantidades e qualidades variáveis, denominado lodo de esgoto (PROSAB, 1999; CETESB, 1999; CONAMA, 2006).

O lodo de esgoto enquadra-se como resíduo, segundo definição da Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 10004; ABNT, 2000): “Resíduos nos estados sólidos e semisólidos, que resultam da comunidade e origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços de varrição”. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água.

Os lodos de esgotos também são chamados de “águas residuárias”, numa tradução literal da palavra “*wastewater*”, muitas vezes substituindo o termo “*sewage*”. Os esgotos em geral são classificados como domésticos e industriais. Segundo a NBR 7.229 da ABNT, uma pessoa da região urbana produz de 150 a 200 L de esgoto, enquanto em área rural esse volume cai para 120 L de esgoto. Numa indústria, um pessoa produz aproximadamente um volume de 70 L de esgoto (JORDÃO, 1995).

Lodo de esgoto é um material heterogêneo, resultante da biodigestão aeróbica e/ou anaeróbica da matéria orgânica e outros materiais e substâncias não digeridas presentes nos esgotos. O tratamento de esgotos consiste, de maneira genérica, num conjunto de processos físicos, químicos e biológicos que resultam na remoção dos sólidos sedimentáveis e da matéria orgânica das águas residuárias (MAIA, 2006; PINHEIRO, 2007). Geralmente, tratamentos mais avançados resultam em volumes maiores de lodo. O manejo do lodo compreende operações como adensamento, desaguamento, estabilização, higienização e

secagem, e sua aplicação está diretamente relacionada ao destino final escolhido para o mesmo.

Neste sentido, de acordo com as características do esgoto original e dos processos adotados durante o tratamento, o lodo de esgoto pode-se caracterizar como um resíduo de disposição final problemática (CONAMA, 2006).

2.2 Características físico-químicas gerais do lodo de esgoto

As características do lodo de esgoto estão relacionadas a origem da qual ele provém, do tipo de lodo e do processo de tratamento utilizado (MAIA, 2006).

Para sua caracterização físico-química, as propriedades dos elementos relacionadas a seguir deverão ser determinadas considerando os métodos analíticos e de amostragem descritos pelo CONAMA, na resolução nº 375, publicada em 29 de agosto de 2006, para lodo de esgoto (CONAMA, 2006):

I – Propriedades: teor de umidade, sólido total, sólido volátil, pH (água);

II – Nutrientes: carbono orgânico, fósforo total, nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺), nitrogênio nitrato (N-NO₃⁻), nitrogênio Kjeldahl (N-orgânico + N-NH₄⁺), potássio, sódio;

III – Metais: alumínio, antimônio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre,

Odor, cor e matéria sólida são algumas das variáveis para a escolha da disposição final do lodo de esgoto (ROCHA; SHIROTA, 1999; MAIA 2006; PINHEIRO, 2007). O teor de matéria sólida é muito importante para dimensionar as unidades de tratamento de esgoto. Outra característica é o odor do esgoto indicando a presença dos gases que se originaram durante o processo de decomposição. Produtos sulfurosos, nitrogenados, ácidos orgânicos,

entre outros, podem estar presentes, bem como o odor de ovo podre, característico da presença de gás sulfídrico (H_2S). A cor do esgoto também está relacionada ao seu estado de decomposição. Os esgotos apresentam a coloração marrom a preto escuro, tornando-se mais escuros à medida que envelhecem (PINHEIRO, 2007). Vale ressaltar que, quando bem conduzido o tratamento do esgoto, gera-se um lodo que não apresenta características indesejáveis agrônômica e ambientalmente.

Do ponto de vista agrônômico, o lodo de esgoto pode ser caracterizado como um material rico em nutrientes essenciais e benéficos para o desenvolvimento das plantas, uma vez que é constituído por matéria orgânica, com alto teor de umidade e com concentração relativamente elevada de elementos como o nitrogênio e o fósforo. Outros elementos como o cálcio e o magnésio, são encontrados em pequenas quantidades; porém, quando os lodos de esgoto são higienizados através da calagem, quantidades maiores de cálcio e de magnésio são adicionadas. O potássio presente está na forma assimilável pelas plantas, porém em solos tratados com lodo de esgoto, deve se suplementar esse elemento com fertilizantes químicos. Outro macronutriente disponível é o enxofre (ROCHA; SHIROTA, 1999).

Os micronutrientes necessários para fertilidade dos solos, como cobre, ferro, manganês, zinco, boro, cobalto, selênio, sódio e cloro, são encontrados em quantidades variáveis.

2.3 Disposição do lodo de esgoto

A disposição final do lodo de esgoto tem diferentes destinos, contudo, o tipo e a qualidade dos lodos gerados e os custos envolvidos em seu tratamento e encaminhamento influenciam consideravelmente a escolha da alternativa de disposição mais adequada (ROCHA; SHIROTA, 1999).

Nos processos de disposição benéfica, como aplicação na agricultura, normalmente as fases de produção e secagem do lodo são gerenciadas dentro das estações de tratamento, visando a produção de um lodo de esgoto compatível com as qualidades desejadas. A definição do sistema de higienização é fundamental e deve ser realizado o quanto antes; desta definição dependerá toda a seqüência do processo higienização (TSUTIYA, 2000).

A disposição na agricultura com biofertilizante é uma alternativa particularmente promissora para países como o Brasil, possibilitando aumento da produtividade das culturas e menor impacto ambiental (CHIBA, 2005).

2.4 Lodo de esgoto na agricultura

Conforme Jeweel e Seabrook (1979), em 1531, a Alemanha já utilizava como disposição final do lodo de esgoto em áreas agrícolas. Em 1869 essa prática foi implantada em na capital Berlim, em uma área extensa que foi irrigada com esgoto *in natura*.

Na França, uma fazenda foi irrigada com esgoto no final do século XIX. Na Austrália, em Melbourne, existe uma fazenda de tratamento de esgoto denominada Werribe (Werribe Treatment Complex) que possui uma área de 11.000 hectares, considerada como modelo de eficiência em tratamento de esgoto. Desde 1892 a Werribe Treatment Complex recebe o esgoto da cidade de Melbourne para aproveitamento deste na produção de forragem para criação de ovinos e bovinos, bem como executa o tratamento total do esgoto antes de lançá-lo no mar. A fazenda de Werribe trata 52%, ou seja, aproximadamente 485 milhões de litros por dia do esgoto produzido em Melbourne, relativo a uma população de 1,6 milhões de pessoas (MELBOURNE WATER, 2009).

Em 1890, na Cidade do México, a irrigação agrícola era 100% feita com água servida. No final da década de 90, cerca de $45 \text{ m}^3 \text{ seg}^{-1}$ de esgotos sanitários, combinados a 10 m^3 de

águas da chuva irrigam os 80.000 hectares agricultáveis que são abastecidos por um complexo sistema de canais e reservatórios. A combinação da água da chuva e de esgoto faz desse sistema de irrigação o maior do mundo (PROSAB, 1999).

Em La Soukra, na Tunísia, o uso agrícola de esgoto vem sendo feito desde 1962. Na China, a disposição do lodo de esgoto na agricultura é uma prática muito antiga, com aproximadamente 4.000 anos de experiência (SILVÉRIO, 2004). Nos Estados Unidos, durante o ano de 1998, 41% do lodo produzido foi disposto em solos agrícolas e florestais (PIRES, 2006). No Brasil, o lodo de esgoto está sendo pesquisado exaustivamente.

Em 1999 a CETESB publicou a Norma P 4.230, com o objetivo de estabelecer os procedimentos para a elaboração de projetos sobre a utilização deste insumo em áreas agrícolas no Estado de São Paulo (CETESB, 1999).

Melhorias nas propriedades biológicas, físicas e químicas do solo tem sido atribuídas à aplicação de lodo de esgoto, assim como desenvolvimento, estado nutricional e produtividade das plantas de interesse econômico, com resultados semelhantes, ou mesmo superiores, promovido pelo manejo agrícola convencional (MARQUES, 1996; SILVA et al., 1998, 2001; BERTON, 2000; MELO; MARQUES, 2000; OLIVEIRA, 2000; ABREU JUNIOR et al., 2005a, b; CHIBA, 2005).

Aplicando doses de lodo de esgoto de 40 e 80 t ha⁻¹ (base seca) na cultura de milho, Berton et al. (1989) verificaram aumentos significativos na produção de matéria seca e na absorção de nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio e zinco de acordo com as doses aplicadas.

Silva (1995), aplicando doses de lodo de esgoto (0, 20 e 40 t ha⁻¹ com 62% de umidade) com ou sem adubos NP, NK, PK e NPK (dosagens de 60, 80 e 100 kg ha⁻¹, respectivamente, para N, P₂O₅ e K₂O), demonstraram que o lodo atuou como fertilizante para a cultura de cana-de-açúcar, especialmente como fonte de cálcio, fósforo, enxofre e zinco. As doses de lodo proporcionaram aumentos lineares da produtividade de biomassa e de açúcar.

Utilizando lodo de esgoto como fonte de fósforo, em cultivo de cana-de-açúcar em Latossolo Vermelho-Escuro textura média, Marques (1996) observou que o teor de fósforo disponível no solo aumentou linearmente com a dose de lodo (40, 80 e 160 t ha⁻¹). De modo semelhante, Silva et al. (2001) verificaram aumento no teor de fósforo no solo, extraído pelo método da resina (Raij et al., 1996), cujo teor passou da classe muito baixa para a classe de média de disponibilidade de P, a partir da dose de 20 t ha⁻¹ (base seca).

Para a variedade SP 70-1143, Marques (1996) verificou que a produtividade, quando aplicadas doses 40, 80 e 160 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, com combinação de adubação mineral NPK, foi semelhante àquela obtida com adubação mineral convencional. Silva et al. (1998) verificaram ganhos de produtividade de biomassa de colmos em consequência do uso de até 30 t ha⁻¹ de lodo de esgoto (base seca). Não foram detectadas alterações nas variáveis tecnológicas (Brix, Pol e ATR), entretanto, houve acréscimo na produção de açúcar por unidade de área plantada. Resultado semelhante foi obtido por Oliveira (2000), ao aplicar 33, 66 e 99 t ha⁻¹ de lodo e, no ano seguinte, 37, 74 e 110 t ha⁻¹ de lodo, em Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Piracicaba, SP.

No intuito de avaliar o potencial do lodo de esgoto em fornecer nitrogênio para plantas cana-de-açúcar, em um Latossolo Vermelho distrófico argiloso, Franco (2003), aplicou lodo de esgoto por dois anos consecutivos nas doses 5 e 10 t ha⁻¹, 7 e 14 t ha⁻¹, em cana e verificou que os teores de nitrogênio encontrados nos colmos, folhas e palmitos e a produtividade foram semelhantes aos encontrados no tratamento com adubação mineral convencional. Chiba (2005), aplicando até 8,2 t ha⁻¹ de lodo, em cana, em combinação com adubo fosfatado, e 16 t ha⁻¹ de lodo em cana-soca, em combinação com adubo nitrogenado, verificou que o lodo pode substituir até 25% do adubo fosfatado e 100% do adubo nitrogenado. No mesmo sentido Franco (2009) aplicando até 10,8 t ha⁻¹ de lodo, em cana, em combinação com adubo

fosfatado e nitrogenado, verificou que o lodo pode substituir até 30% do adubo fosfatado e 100% do adubo nitrogenado.

2.5 A cultura de cana-de-açúcar

Originária da Nova-Guiné, a cana-de-açúcar (*Saccharum* ssp) foi introduzida no Brasil pelos colonizadores portugueses, inicialmente nos estados de Pernambuco e Bahia, posteriormente, através da criação de engenhos, atingiu São Paulo a partir de 1616, sendo o último estado, atualmente, o principal produtor da cultura no país (BARROS, 2008).

No século XVII, com a ajuda dos holandeses, houve um aumento da produção brasileira de açúcar. No século XVIII ocorreu uma queda no setor devido a concorrência com o mercado europeu. Durante os séculos XIX e XX o setor sucroalcooleiro passou por períodos de altos e baixos, novamente pela concorrência do mercado (MARQUES, 2001).

No século XIX, o Brasil, que já tinha sido o maior produtor mundial de açúcar, caiu para o quinto lugar, ficando com apenas 8% dessa produção. Já no século XX, com o fim do Ciclo do Café, houve uma retomada do cultivo da cana para produzir açúcar para o mercado interno. São Paulo e Rio de Janeiro passaram a abastecer o sul do país, fazendo com que a atividade entrasse em declínio no Nordeste.

Nos dias de hoje, o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido pela Índia, China e Tailândia. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), os estados do Centro-Sul são responsáveis pelo processamento de 90% da produção e os do Norte/Nordeste pelo restante. O estado de São Paulo continua liderando o ranking produtivo do país, com uma projeção que varia entre 360,4 e 367,7 milhões de toneladas. Esses números representam cerca de 60% da cana que será processada em todo o Brasil. A produção nacional de cana-de-açúcar destinada à indústria sucroalcooleira, na safra 2008/2009, em uma área de

7,79 milhões de hectares, o volume de moagem foi de 496,716 milhões de toneladas, ocorrendo um aumento de 15,47% quando comparada com a safra anterior, sendo que, deste total produzido, o estado de São Paulo é responsável por 60% da produção brasileira de cana. Do total esmagado, 60,22% da produção foi destinada para etanol e 39,78% para açúcar. Estimativas para os próximos anos relatam uma produção de 768 milhões de toneladas para a safra 2014/2015 (UNICA, 2009).

Nas regiões canavieiras do Brasil, as maiores limitações à produtividade não se relacionam à radiação solar, temperatura ou água, mas sim à disponibilidade de nutrientes nos solos, com especial destaque para o nitrogênio e fósforo (TRIVELIN, 2000; SEGATO et al., 2006). A aplicação de lodo de esgoto aos solos visando o fornecimento de nitrogênio e fósforo é uma prática que altera a dinâmica das formas nitrogenadas e fosfatadas podendo contribuir para o aumento da produtividade de colmo e de açúcar, sem alterar a qualidade tecnológica (FRANCO, 2009).

A aplicação agrícola de lodo de esgoto, devidamente condicionado, está se tornando uma prática comum devido à sua capacidade de melhorar as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, além de ser um manejo economicamente viável para o setor sucroalcooleiro. Não obstante aos benefícios evidentes, elementos potencialmente tóxicos (metais pesados) podem estar presentes no lodo de esgoto e contaminar o ambiente e a cadeia alimentar (ABREU JUNIOR et al., 2005a,b). Surge portanto, a condução de pesquisas agronômicas onde o enfoque contaminação não seja deixado de lado.

2.6 Elementos Potencialmente Tóxicos

Os elementos potencialmente tóxicos, também conhecidos como metais pesados tóxicos, podem ter tanto origem geoquímica quanto antrópica. Esses elementos são quase

sempre constituintes de minerais primários de rochas ígneas e são incorporados na rede cristalina pelo processo de substituição de elementos como Fe e Al no momento da cristalização (PIERRISNARD, 1996). As principais fontes antrópicas de metais nos solos são o uso de corretivos e fertilizantes, as deposições atmosféricas e o uso de resíduos como o lodo de esgoto (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). O conhecimento do processo de retenção desses elementos no solo é de extrema importância para avaliação de impacto provocado pela disposição em solos agrícolas, em vista de que a principal via de entrada na cadeia alimentar é absorção pelas plantas. Pode-se dizer que os teores fitodisponíveis de elementos potencialmente tóxicos são resultado da interação entre características do solo e do lodo de esgoto, atividade radicular e microbiana (CHANEY, 1980).

Entre os elementos inorgânicos presentes no lodo de esgoto, há os nutrientes e que se estiverem no solo em concentrações inadequadas, restringirão a produção vegetal como: boro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco; mas em altas concentrações eles poderão contaminar os solos, as águas, os alimentos, os animais e os homens. Há também aqueles elementos que são intrinsecamente tóxicos: arsênio, cádmio, chumbo, cromo e mercúrio; mas esses estão presentes no solo e nas plantas, em concentrações muito baixas (OLIVEIRA, 2000; MELO; MARQUES, 2000; PEGGORINI et al., 2003; SILVEIRA et al., 2003; GUILHERME et al., 2005; CHIBA, 2005), não sendo, na maioria dos casos, detectados pelas técnicas convencionais de análise de solo e de planta.

Alguns elementos potencialmente tóxicos apresentam baixo potencial de entrada na cadeia alimentar, uma vez que o aumento severo da absorção provoca a morte da planta antes que o mesmo seja transferido para o próximo nível trófico. Chaney (1980) denomina este efeito de “barreira solo-planta”. Baseado na retenção do elemento no solo e na sua translocação dentro da planta, este autor classificou esses elementos em quatro grupos:

- (a) Ag, Cr, Sr, Ti, Y e Zr: pequeno risco ambiental, por apresentarem baixa solubilidade e/ou alta retenção no solo;
- (b) As, Hg e Pb: risco mínimo, uma vez que são fortemente adsorvidos aos colóides do solo e quando existem teores fitodisponíveis, estes não são prontamente translocados para a parte aérea;
- (c) B, Cu, Mn, Ni e Zn: pouco risco para a saúde humana e/ou animal, pois embora sejam prontamente absorvidos pelas plantas, os danos por fitotoxicidade são comuns;
- (d) Cd, Co, Mo e Se: alto risco. Prejudicam a saúde humana e/ou animal em concentrações que normalmente não são fitotóxicas. Preocupante devido à possibilidade de acúmulo na cadeia trófica.

A maioria das pesquisas sobre elementos potencialmente tóxicos em solos tratados com lodo de esgoto tem sido focadas principalmente nos elementos catiônicos Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, enquanto elementos aniônicos As, Mo e Se tem recebido menor atenção (BASTA; RYAN; CHANEY, 2005). Estas pesquisas evidenciaram que os elementos Cd e Zn apresentam os maiores coeficientes de transferência do lodo para as plantas, enquanto que As, Ba, Cr, Cu, Ni, Se e Pb são menos disponíveis às plantas (DHILLON; DHILLON, 1991; CCME, 1999; LASAT, 2000; MOUTA et al., 2008; GADEPALLE et al., 2008).

A relação entre a concentração de um elemento químico na parte aérea das plantas e a concentração dele no solo pode ser indicativo de sua fitodisponibilidade e tem sido demonstrado que Cd e Zn possuem os maiores coeficientes de transferência para as plantas, enquanto que Cu e Cr são menos disponíveis (LASAT, 2000). Silva et al. (2006) avaliaram a disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos para milho tratado com lodo de esgoto (das Estações de Tratamento de Esgotos de Franca e de Barueri), nas doses de 1, 2, 4 e 8 vezes a quantidade para fornecer o nitrogênio necessário para a cultura, por 3 anos sucessivos de cultivo. Eles concluíram que os teores de Pb, Cu, Mn, Ni e Zn no solo aumentaram

linearmente com as doses de lodo de esgoto, porém a correlação com os teores nas folhas e nos grãos mostrou-se dependente da origem do lodo utilizado.

Os teores de metais pesados nos tecidos das plantas dependem do pH do solo, da natureza do metal, do teor de matéria orgânica e da capacidade do solo em reter cátions (CHANG et al., 1987; McBRIDE, 1995). Para Page et al. (1987)¹, citados por Rayment (2005), o padrão de acúmulo de metais em plantas cultivadas em solos adubados com lodo de esgoto inclui respostas negativas, positivas ou ausência de resposta ao acréscimo dos teores de metais em solo. As diferentes partes da planta comportam-se de modo distinto, de acordo com o elemento considerado e, em se tratando de lodo de esgoto, das fontes e doses utilizadas. Segundo Jing & Logan (1992), os frutos, em relação às partes vegetativas das plantas, acumulam menores quantidades de metais pesados, daí o uso de lodo ser mais recomendado nos casos em que são colhidos os frutos, e a parte aérea das plantas não é utilizada na alimentação animal (GARDINER et al., 1995).

De um modo geral, as pesquisas realizadas com o intuito de avaliar a dinâmica de elementos potencialmente tóxicos nos solos tratados com lodo de esgotos não demonstraram efeitos adversos sobre o ambiente canavieiro, mesmo quando foram aplicadas doses muitas vezes superiores as agronomicamente recomendadas (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001; RAYMENT; JEFFREY; BARRY, 2002; BERTONCINI; MATTIAZZO; ROSSETTO, 2004, NASCIMENTO et al., 2004). Porém, mesmo em trabalhos mais recentes como por exemplo, em Chiba, Mattiazzo e Oliveira (2008), tem sido relatada a dificuldade em se detectar os teores de elementos potencialmente tóxicos, como As, Ba, Cd, Cr, Ni, Se e Pb, no solo e, principalmente na planta, sobretudo no caldo de cana, que é parte da cultura destinada ao consumo.

¹ PAGE, A. L.; CHANG, A. C.; EI-AMAMY, M. Cadmium levels in soils and crops in the United States. In: HUTCHINSON, T. C.; MEEMA, K. M. (Ed.). **Lead, mercury, cadmium, and arsenic in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

Para garantir a detecção dos elementos tóxicos ao nível traço e ultratraço nas amostras de interesse agrônômico em resposta às questões ambientais, demonstrando efetivamente quanto do elemento traço, em especial de Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Tl e V, alterado pela aplicação do lodo, propõem-se a abertura de amostras em sistema fechado de micro-ondas, com ácidos ultrapuros, e detecção dos elementos por uso da espectrometria de massa com plasma.

2.7 Determinação de elementos potencialmente tóxicos em caldo de cana-de-açúcar

Dentre todas as operações analíticas, a etapa de abertura da amostra é a mais crítica, pois para se quantificar um analito de interesse, em geral, se requer mineralização ácida, a qual exige intenso trabalho e tempo (70-95% do tempo que compreende todo o processo analítico) e estão sujeitas a perdas do analito e/ou contaminações, podendo deteriorar o ambiente. Para tanto, os passos de um procedimento de pré-tratamento de amostra deverão ser considerados cuidadosamente (GORSUCH, 1962; KINGSTON; KOIRTYOHANN; HOPKINS, 1976; DAHLQUIST; KNOLL, 1978; McHARD, 1979; JASSIE, 1986).

A decomposição ácida do caldo para a determinação de elementos potencialmente tóxicos pode levar algumas horas até a total digestão, tornando-se uma etapa demorada no procedimento analítico (BASTOS, 1997). Esse processo, na maioria dos casos, é realizado em sistemas abertos e com controle precário de temperatura, aumentando assim, os riscos de perdas por volatilização e contaminação das amostras, além de expor o meio ambiente a vapores ácidos. Para contornar estes problemas têm sido desenvolvidas outras metodologias.

São vários os trabalhos que relatam a digestão de amostras de caldo de cana em sistema fechado (CHIBA et al., 2008; FRANCO, 2009). Em todos estes trabalhos foram

utilizadas amostras pré-concentradas de caldo para que fossem possíveis as determinações dos elementos, segundo as técnicas utilizadas pelos autores para quantificação.

Os procedimentos de digestão de amostras biológicas têm evoluído para o uso de sistema de micro-ondas, que é considerada uma técnica de alta eficiência para determinação de elementos traço (WELZ et al., 1992). O uso de sistemas de digestão ácida empregando energia de micro-ondas como fonte de aquecimento foi descrito pela primeira vez em 1975 (ABU-SAMARA; MORRIS; KOIRTYOHANN, 1975).

Durante a digestão nos sistemas fechados de micro-ondas, a energia da radiação absorvida pelo material biológico e pelos reagentes dentro do frasco hermeticamente fechado transforma-se em energia cinética molecular promovendo, assim, aumento da temperatura e da pressão, e, conseqüentemente, a digestão da amostra (KINGSTON; JASSIE, 1986). Para o presente trabalho, faz-se necessário o uso de equipamentos e técnicas analíticas com grande poder de detecção para possibilitar a determinação de baixas concentrações dos elementos de interesse. Para isso, as determinações foram realizadas por espectrometria de massa com plasma (ICP-MS), que reúne as vantagens da análise multielementar com a capacidade de atingir baixos limites de quantificação, garantindo-se a detecção dos elementos de interesse ao nível traço ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

A indisponibilidade de amostras de caldo de cana-de-açúcar certificadas de referência para comparação em análises utilizando de ICP-MS é um problema a ser considerado. Uma estratégia para contornar tal problema está relacionada ao emprego do método de adição padrão (RIBANI et al., 2004), que consiste no incremento de quantidades conhecidas dos elementos de interesse nas amostras investigadas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 *Área experimental*

O presente estudo foi realizado em área comercial de cultivo de cana-de-açúcar, na Fazenda Ventania, localizada no município de Capivari, Estado de São Paulo, de propriedade do Sr. Arlindo Batagin Jr. A área para realização do experimento foi escolhida em razão de estar inserida em projeto de utilização de lodo de esgoto na lavoura canavieira, licenciado pelos órgãos fiscalizadores, e que, na ocasião, ainda não tinha sido tratada com lodo de esgoto.

O clima no município de Capivari é do tipo Cwa (Classificação de Köppen), tropical úmido, com inverno seco e verão quente e úmido. A precipitação pluvial foi de 1.565 mm no período de setembro de 2005 a setembro de 2006, conforme registros locais da Usina Cosan S/A.

3.2 *Equipamentos e acessórios*

Os equipamentos e acessórios utilizados pertencentes ao Laboratório de Análise e Referência em Amostras Ambientais e Fertilizantes – LARAFER (FINEP/MCT nº 01.04.0389.00) do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas Professor Eurípedes Malavolta (CENA/USP – Campus “Luiz de Queiroz”, de Piracicaba, SP) foram: Balança analítica *Bel Engineering Umark® 210A*, purificador de ácidos *SubPUR/DuoPUR – Milestone*, purificador de água *Milli-Q Gradiente A10* produzindo água com resistividade de $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ e câmara de fluxo laminar (*PCR 4 Pachane*).

A estufa de circulação forçada da marca *Fanem mod. 330* utilizada pertence ao Laboratório de Fertilidade do Solo (CENA/USP – Campus “Luiz de Queiroz”, de Piracicaba, SP).

3.2.1 Forno de micro-ondas

Micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes com comprimento de onda de 1 a 30 cm, e com frequência no intervalo amplo de 300 MHz a 300 GHz. A sua utilização na digestão ácida de materiais sólidos teve início nos anos 70 do século passado (ABUSAMARA; MORRIS; KOIRTYOHANN, 1975).

Nos fornos de micro-ondas domésticos e nos equipamentos para abertura de amostras, é geralmente utilizada a frequência de 2,45 MHz e comprimento de onda de cerca de 12 cm, com potência da ordem de 1000W (COUTINHO et al., 2005). A energia de micro-ondas é uma radiação não ionizante que causa o aquecimento por migração dos íons e rotação das moléculas com momentos dipolos, não causando mudanças na estrutura molecular (SANSEVERINO, 2002).

Durante a emissão de micro-ondas a principal troca de energia ocorre entre o campo elétrico da radiação e as moléculas polares da água (KINGSTON; JASSIE, 1986). Os compostos polares absorvem a energia das micro-ondas rapidamente. A energia da radiação absorvida pelo material biológico e pelos reagentes dentro do frasco hermeticamente fechado transforma-se em energia cinética molecular promovendo, assim, aumento da temperatura e da pressão, promovendo então, a digestão da amostra (COUTINHO et al., 2005).

Para o processamento das amostras, sob pressão de até 35 bar, tubos reacionais de PTFE foram utilizados em forno de Micro-ondas Milestone, modelo Ethos TC Plus

Microwave Labstation (Soriso, Itália) – 2,45 GHz / 1000W, destinado à abertura de amostras.

Os tubos reacionais são constituídos por vasos de PTFE (fluorcarbono) de 100 mL de capacidade e tampa de PTFE. Apenas o tubo reacional de referência contém poço para instalação de termopar e entrada para gases permitindo pressurização externa (Figura 1) que monitora a temperatura e pressão de todo o conjunto de frascos reacionais. O sistema dispõe de ferramentas de controle programável, de temperatura, pressão e potência. O programa de aquecimento foi controlado e monitorado por um computador acoplado ao micro-ondas com software instalado. O sistema de aquisição de dados do forno de micro-ondas fornece gráficos de desempenho de temperatura versus tempo de aquecimento. Paralelamente, a variação da pressão interna do vaso de reação é acompanhada pela leitura no indicador de pressão (PI). Ao final da programação o sistema de aquecimento do micro-ondas é automaticamente desligado. Os vasos com amostras foram resfriados até temperatura próxima da ambiente, quando então o sistema é despressurizado e os vasos podem ser retirados.

O sistema de controle da fonte de micro-ondas modula a sua potência de forma a manter a temperatura constante. O controle da temperatura é necessário para otimizar a eficiência da abertura e fornecer condições operacionais reprodutíveis (COUTINHO et al. 2005).

A temperatura, o conteúdo de água e o(s) ácido(s) são considerados os parâmetros mais críticos de serem controlados na abertura com aquecimento assistido por micro-ondas (MOLINS et al., 2000). Altas temperaturas dos reagentes aumentam a eficiência e reduzem o tempo de digestão. A escolha dos reagentes apropriados é fundamental para a migração dos analitos da amostra para o extrato. A solubilidade do analito pode ser maximizada ajustando a mistura de reagentes e controlando a temperatura (DEAN; XIONG, 2000).

A utilização do sistema fechado, através do micro-ondas vislumbra-se vantagens em relação às formas convencionais de aquecimento como perda de elementos voláteis ser minimizadas; o volume de reagentes ser reduzido; o alcance de altas temperaturas, devido o incremento de pressão; o tempo de exposição necessário relativamente mais curto e aquecimento global mais uniforme, não havendo superaquecimento da superfície (COUTINHO et al. 2005).



Figura 1. Micro-ondas Milestone, modelo Ethos TC Plus Microwave Labstation e computador acoplado. No destaque, rotor do micro-ondas para 12 monoblocos; monobloco; tubo reacional de referência com termopar.

3.2.2 ICP-MS

O ICP-MS é um instrumento que separa íons, com base em suas razões massa-carga (m/z). Os baixos limites de detecção, a seletividade, a precisão, a exatidão e a capacidade multielementar, faz do ICP-MS uma ferramenta versátil e largamente usada na identificação dos elementos presentes nas amostras. Para determinação dos elementos de interesse, utilizou-se o Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente acoplado da marca Agilent 7500ce, com sistema de reação octopolo (cela de reação) (Figura 2).

A sensibilidade dessa técnica é aproximadamente 10^4 cps (contagens por segundo) por $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada elemento. Isto, aplicando-se a voltagem máxima ao detector e considerando uma contagem de fundo menor que 50 cps para a maioria dos elementos, possibilita a varredura dos elementos desde a massa 6 até a 238, de lítio até urânio (GINÉ-ROSIAS, 1998).

O plasma de argônio com acoplamento indutivo (ICP – Inductively Coupled Plasma) forma-se na tocha de quartzo, aonde são introduzidas amostras na forma de aerossóis, líquida ou vapor. Após a nebulização e passagem da amostra pela tocha, íons gerados são conduzidos até o analisador de massas do tipo quadrupolar – filtro de massas, possibilitando uma varredura rápida – onde são detectados em sistema multiplicador de elétrons (GINÉ-ROSIAS, 1998; AGILENT, 2005).

Outros acessórios utilizados: frasco de polietileno de 50 mL *Injeplast*, tubos de polietileno graduados de 50 mL *Falcon*, pipetas certificadas *Pipetman*® P, marca Gilson (Villiers-le-Bel, França), de $20 \pm 0,20$, $100 \pm 0,80$, 1000 ± 8 e 5000 ± 30 μL , espátulas.

3.3 Reagentes empregados

A água ultrapura utilizada no preparo de todas as soluções e diluições foi sempre obtida com uso do sistema *Milli-Q*.

Os ácidos: nítrico concentrado de qualidade p.a. *Merck*®, clorídrico de qualidade p.a. *Merck*®, foram purificados no laboratório por subdestilação (*DuoPUR – Milestone*). Foi usado peróxido de hidrogênio 30% (v/v) *suprapur Merck*®



Figura 2. Espectrofotômetro de massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Agilent, modelo 7500ce.

3.3.1 Soluções

As soluções foram preparadas a partir de diluições das soluções estoques, conforme as finalidades:

3.3.1.1 Soluções de calibração

Para estabelecer os parâmetros adequados de trabalho para as determinações no ICP-MS foi utilizado uma Solução Tune #5185-5959 (Agilent) contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ dos elementos Li, Tl, Y, Ce e Co, obtida em base as normas ISO 9001 (Sistema de Asseguramento da Qualidade). Os principais parâmetros instrumentais estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais selecionados para as determinações por ICP-MS

Potência do Plasma	1500 W
Vazão do gás auxiliar	$0,9 \text{ L min}^{-1}$
Vazão do gás de nebulização	$0,1 \text{ L min}^{-1}$
Vazão do gás do Plasma	20 L min^{-1}
Cone de amostragem e "skimer" de separação	Ni
Detector	Multiplicador de elétrons
Elementos	${}^9\text{Be}$, ${}^{111}\text{Cd}$, ${}^{59}\text{Co}$ ${}^{52}\text{Cr}$, ${}^{60}\text{Ni}$, ${}^{208}\text{Pb}$ ${}^{205}\text{Tl}$, ${}^{51}\text{V}$

Para o controle de calibração do ICP-MS, durante a medição das amostras, foi utilizado uma solução padrão para Verificação de Calibração Inicial #5183-4682 (Agilent), obtida em base as normas ISO 9001 (Sistema de Asseguramento da Qualidade), em matriz de

HNO₃ 5 % (v/v). Para tanto, prepara-se uma solução contendo 10 µg mL⁻¹ dos elementos Be, Cd, Cr, Co, Ni, Pb, Tl e V.

Para o controle de calibração contínua, durante a medição das amostras foi utilizado uma solução padrão para Verificação de Calibração Contínua #5183-4682 (Agilent), obtida em base as normas ISO 9001 (Sistema de Asseguramento da Qualidade) em matriz de HNO₃ 5 % (v/v).

3.3.1.2 Solução multielementar para preparo da curva de calibração

Para análise de Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Tl e V foi preparada curva de calibração. Uma solução (10 mg L⁻¹) Standard de Calibração # 5183-4688 (Agilent), obtida em base as normas ISO 9001 (Sistema de Asseguramento da Qualidade) em matriz de HNO₃ 5 % (v/v).

Para tanto, foram estabelecidas curvas de calibração de 0,1; 1,0; 10, 100 e 200 µg L⁻¹ em HNO₃ 1% purificado (Merck) por subdestilação.

3.3.1.3 Solução multielementar para método de adição-padrão

Para o método de Adição-Padrão, utilizou-se uma solução-padrão Spike Mix #5183-4687 (Agilent), contendo 100 mg L⁻¹ dos elementos de interesse (Ba, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Tl, V e Zn), obtida em base as normas ISO 9001 (Sistema de Asseguramento da Qualidade) e mantidas em 5% de HNO₃.

3.3.2 Amostras e lodo de esgoto

As amostras e lodo de esgoto do presente trabalho estão descritos abaixo:

- Utilizaram-se 100 amostras de caldo de canas de açúcar (*Sacharum ssp.*) variedade *RB 85 5536*, proveniente da Fazenda Ventania, cidade de Capivari – SP.
- O lodo de esgoto aplicado no solo foi obtido da Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí, operada sob regime de concessão pela Companhia Saneamento de Jundiaí, em Jundiaí, SP.

3.4 Procedimentos

3.4.1 Solo: caracterização e calagem

Antes da instalação do experimento, o solo, classificado como Argissolo Amarelo Distrófico, foi amostrado nas camadas de 0-0,2, 0,2-0,4 e 0,4-0,6 m de profundidade, para avaliação da fertilidade do solo e para caracterização quanto aos elementos potencialmente tóxicos (determinados por ICP-MS), após digestão ácida assistida por micro-ondas, pelo método 3051A, conforme Resolução nº 375 (CONAMA, 2006) (Tabela 2 - Anexo A). Os teores dos elementos potencialmente tóxicos encontravam-se abaixo dos valores de prevenção (CETESB, 2005), possibilitando, assim, a aplicação do lodo de esgoto nesta área.

Antes da implantação do experimento, em agosto de 2005, aplicou-se 0,5 t ha⁻¹ de calcário dolomítico (PRNT = 62%) em área total, para elevar a saturação por bases a 60% (SPIRONELLO et al., 1996). As parcelas experimentais foram constituídas por sete linhas de cana-de-açúcar, com 12 m de comprimento e espaçadas em 1,40 m. Como área útil foi considerada as três linhas centrais, descontando-se 2,0 m em cada extremidade das linhas.

3.4.2 Lodo de esgoto: caracterização e doses

O lodo foi gerado em sistema biológico de lagoas aeradas, de mistura completa, seguidas de lagoas de sedimentação. O lodo biológico foi estabilizado nas lagoas de sedimentação por cerca de 12 meses, resultando em lodo com teor de matéria orgânica em sólidos secos menor que 70%. Na seqüência, o lodo foi condicionado com polímeros, centrifugado e seco ao ar por 120 dias, com revolvimento mecânico periódico das pilhas, para redução significativa de agentes patogênicos e obtenção de material com até 25% de sólidos.

A caracterização química do lodo (Tabela 3 – Anexo B) foi realizada conforme recomendado pela Resolução nº 375 (CONAMA, 2006). As concentrações dos elementos potencialmente tóxicos atendem a resolução nº 375 (CONAMA, 2006), portanto, adequado para o uso agrícola.

Em setembro de 2005, o lodo de esgoto foi aplicado no sulco de plantio nas doses de 0; 3,6; 7,2 e 10,8 t ha⁻¹ de lodo, equivalentes a 0, 33, 66 e 100% do recomendado pelo critério de fornecimento do N, conforme Resolução nº 375 (CONAMA, 2006). Como o lodo de esgoto é pobre em potássio (cerca de 1 g kg⁻¹), houve a necessidade de se suprir o nutriente à cultura aplicando-se 160 kg ha⁻¹ de K₂O no plantio, na forma de cloreto de potássio, em todas as parcelas. A aplicação do lodo de esgoto e a sua incorporação no solo podem ser observadas na Figura 3. O delineamento experimental foi em blocos ao acaso (PIMENTEL GOMES, 1985) sendo 4 tratamentos com 25 repetições, totalizando 100 amostras. Foram realizados os tratos culturais convencionais para o cultivo da cana de ano e, ao atingir o ponto ideal de maturação, foi realizada a colheita do experimento nos dias 14 e 15 de setembro de 2006.



Figura 3. Aplicação mecanizada do lodo de esgoto no sulco de plantio.

3.4.3 Caldo de cana-de-açúcar

Foram coletados cinco colmos aleatoriamente dentro da área útil de cada parcela, despalhados, despontados e após lavagem, triturados mecanicamente. Uma subamostra de aproximadamente 500 g foi prensada em prensa hidráulica, de acordo com metodologia Consecana (2005), obtendo-se então, amostras de caldo, que foram acondicionadas em frascos, devidamente descontaminados e inertes, congeladas, digeridas e analisadas oportunamente (Figura 4 e 5).



Figura 4. Colmos sendo triturados mecanicamente; no destaque, colmos desfibrados e identificado.



Figura 5. Prensa hidráulica utilizada para extração do caldo; amostra de caldo de cana sendo recolhida em frascos de polietileno.

3.4.4 Aberturas das amostras

Previamente à etapa de abertura de amostras, os frascos de PTFE do rotor do micro-ondas foram submetidos a um criterioso procedimento de descontaminação, que inicia-se com a lavagem em água corrente de torneira e solução de ácido nítrico 10%. Em seguida, foi realizado descontaminação para o vaso de sensor de pressão do micro-ondas. Ao final, todos os frascos de PTFE foram repassados com água ultrapura e secos em câmara de fluxo laminar.

Foram necessárias avaliações para adequação aos métodos que empregam digestão em micro-ondas, visando melhor comportamento analítico. Para a digestão das amostras de caldo de cana, com base no manual SW-846, da USEPA, foram realizados testes baseado no método 3051, com ácido nítrico e ácido clorídrico. Na primeira avaliação, utilizou-se forno de micro-ondas, sendo pipetado 5 mL de amostra de caldo em frasco de TPFE, ao qual foram adicionados 2,5 mL de ácido nítrico concentrado e purificado, 1,5 mL de ácido clorídrico e 2,5 mL de água ultrapura, sendo os frascos aquecidos, conforme programa na Tabela 4. Após o devido resfriamento, a solução da amostra digerida foi transferida para frasco de polipropileno de 50 mL sendo então o volume aferido para 25 mL, com água ultrapura.

Após procedimentos para adequação da digestão, de modo a possibilitar a determinação dos elementos, a segunda avaliação apresentou modificações na quantidade de amostra utilizada, além do tempo da digestão, temperatura e pressão no micro-ondas. Visualmente, o digerido apresentou total digestão e após determinação no ICP-MS, foi concluído que a melhor relação seria de: 2,5 mL de amostra de caldo de cana-de-açúcar, com uma solução composta de 1,5 mL ácido nítrico, 1,0 mL peróxido de hidrogênio, 0,075 mL ácido clorídrico e 5 mL de água ultrapura, com um período de repouso de 30 minutos. O programa de aquecimento foi implementado em 46 minutos (Tabela 5). Após a redução da temperatura e pressão interna dos frascos, para as condições do laboratório, os tubos

reacionais foram abertos em capela, com exaustão de gases ácidos, e o conteúdo dos mesmos transferidos quantitativamente para frascos de polipropileno de 50 mL, sendo então o volume aferido para 25 mL, com água ultrapura.

Tabela 4. Programa de aquecimento em forno de micro-ondas com frascos fechados para abertura de caldo de cana-de-açúcar. Temperatura máxima de trabalho: 180 °C; Pressão máxima de trabalho: 37 bar.

Etapa	Potência W	Tempo min	Temperatura °C	Pressão bar	Descrição
1	200	3	90	5	Pré-aquecimento
2	200	5	99	23	Aquecimento
3	200	5	100	23	Aquecimento
4	200	10	120	30	Aquecimento
5	200	0,5	115	30	Aquecimento
6	200	2	125	32	Aquecimento
7	200	8	140	33	Aquecimento
8	200	11	180	36	Aquecimento
9	200	15	180	37	Aquecimento
10	0	8	0	0	Resfriamento

Tabela 5. Programa de aquecimento em forno de micro-ondas com frascos fechados para abertura de caldo de cana-de-açúcar. Temperatura máxima de trabalho: 180 °C; Pressão máxima de trabalho: 35 bar.

Etapa	Potência W	Tempo min	Temperatura °C	Pressão bar	Descrição
1	1000	4	99	5	Pré-aquecimento
2	1000	5	110	23	Aquecimento
3	1000	20	180	35	Aquecimento
4	1000	9	180	35	Aquecimento
5	0	8	0	0	Resfriamento

Observou-se que a potência na primeira avaliação, encontra-se a 200 W. Essa medida foi tomada, devido a utilização de apenas dois conjuntos de monobloco (camisa, vaso e tampa de TPFPE) no rotor do microondas. Na segunda avaliação, o rotor com os 12 conjuntos de monoblocos foram utilizados, para tanto, a potência encontra-se definida em 1000 W.

3.4.5 Determinação

Para as determinações dos elementos potencialmente tóxicos como Be, Cd, Cr, Co, Ni, Pb, Tl e V nas amostras de caldo, foram utilizados os gases como argônio de 99,999% de pureza e, para a reação e colisão, hidrogênio e hélio, com 99,999% de grau analítico ICP-MS, de alta pureza. Os parâmetros instrumentais e o esquema de operações do ICP-MS podem ser observados na Tabela 1 e Figura 6.

Avaliando o método de adição-padrão, a partir do procedimento de determinação, separou-se a amostra cujas concentrações dos elementos de interesse se apresentavam mais elevadas. Para tanto, seis alíquotas de 2,5 mL de amostra receberam adições de 250 e

1000 μL de Be, Cd, Cr, Co, Ni, Pb, Tl e V partindo de diluição realizada da solução multielementar para método de adição-padrão de 100 mg L^{-1} .

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e à comparação de médias pelo teste de Tukey, à 5 % de probabilidade, realizado no programa ASSISTAT.

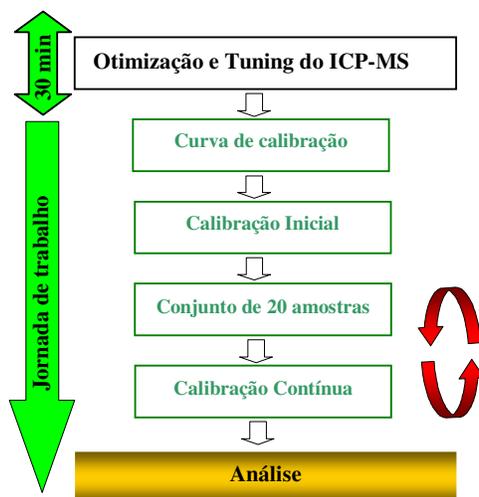


Figura 6. Esquema de operações e fluxo de amostras durante o procedimento analítico estabelecido para a determinação por ICP-MS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparo das amostras e procedimentos

Na primeira avaliação, verificou-se a ocorrência de uma coloração amarela intensa no material digerido, indicando a presença de matéria orgânica não digerida, como pode ser observado na Figura 7. Observação semelhante foi destacada por Maher et al. (2007) que digerindo amostras de frutos do mar com ácido nítrico, em sistema de micro-ondas, relatou que o digerido apresentava coloração amarelada e concluiu que a abertura das amostras foi incompleta, apresentando carbono residual no digerido.

Segundo Moura (2006), a digestão total de matéria orgânica poderá ser realizado utilizando pré-tratamentos com grandes quantidade de ácidos sulfúricos ou ácidos fumegantes o que gera amostras muito ácidas, viscosas e de grande volume, que necessitam ser muito diluídas.

Segundo Knapp et al. (1997), matéria orgânica remanescentes da solução digerida são fontes de altos sinais de fundo em ICP-MS. Knapp et al., (1998), investigaram as interferências causadas em ICP-OES causadas por resíduo de matéria orgânica após a digestão assistida por micro-ondas. O ácido nicotínico foi escolhido como amostra modelo por se tratar de um composto de difícil decomposição e rico em matéria orgânica. Cerca de 200 mg de amostra foi digerido com 3 mL de HNO_3 e em três diferentes temperaturas: 184, 218 e 253 °C. Menores recuperações de arsênio e selênio estavam associadas às menores temperaturas no programa de digestão e, portanto, maiores valores de carbono residual. Os autores concluíram que, quanto mais completa a digestão da matéria orgânica, menor a interferência da detecção de metais por ICP-OES.

A presença de matéria orgânica residual nas determinações inorgânicas pode gerar possíveis erros nas técnicas espectrais, uma vez que podem ocorrer mudanças na viscosidade, gerando resultados inexatos. A total mineralização da matéria orgânica é essencial quando há determinação de elementos traços, recomendável para a obtenção de resultados exatos e livres de interferências, quando se faz uso de técnicas de espectrométricas.

Outro fato observado resultante do volume da amostra foi aumento da pressão que atingiu o seu limite de 35 bar. Esse aumento pode estar associado com a liberação de CO_2 , pois na composição do caldo de cana a sacarose, frutose e glicose, representam 16 % dos sólidos solúveis.

Na segunda avaliação, o digerido apresentou-se límpido, além de melhor desempenho durante a digestão no micro-ondas, como pode ser observado pelo perfil do programa de aquecimento em forno de micro-ondas na Figura 8.

Decomposição utilizando volume de HNO_3 concentrado menor que 4 mL, geralmente, exige uso de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) como agente auxiliar de oxidação para a matéria orgânica. A observação foi feita por Araújo et al. (2002), digerindo amostras certificadas como farelo de milho (NIST 8433) e folhas de espinafre (NIST 1570a) obtendo um digerido incolor. Corroboram Maher e Krikowa (2007), digerindo amostras de frutos do mar utilizando HNO_3 e H_2O_2 , obtiveram digeridos sem qualquer coloração.

A obtenção de resultados confiáveis no laboratório inicia-se com a abertura adequada das amostras para as posteriores determinações analíticas. Em muitos casos, recomenda-se realizar uma pré-digestão das amostras, geralmente com H_2O_2 (EGREJA FILHO, 1993).

Carrilho et al. (2002) recomendam uma proporção das misturas oxidantes de 2,0 mL de HNO_3 concentrado combinado com 1 mL de H_2O_2 30% (v/v) suficientes para digestão de 300 mg de amostras biológicas em sistema de micro-ondas. Resultados semelhantes destaca-se por Gonzalez (2007), decompondo amostras de soja em grão adicionou 2 mL de HNO_3 e 1 mL de H_2O_2 30% (v/v), em sistema fechado de micro-ondas. As aberturas realizadas com adição de H_2O_2 apresentaram aumento da sensibilidade da técnica utilizada.

Araújo et al. (2002) estudaram a utilização de diferentes concentrações de mistura de HNO_3 com volume fixo de H_2O_2 na digestão de amostras de plantas, utilizando-se a técnica de micro-ondas. A eficiência da digestão foi avaliada determinando-se o carbono residual por ICP-OES. Os procedimentos resultaram em digeridos com baixos teores de carbono residual mesmo nas concentrações baixas de HNO_3 .

Veschetti et al. (2000), avaliando a eficiência de digestão de amostras de lodo de esgoto com sistema assistido por micro-ondas, compararam as variações de temperatura e

pressão da mistura digestora com H_2O_2 e relacionaram a eficiência dos resultados com o teor de carbono e a recuperação dos digeridos. Concluíram que a adição de H_2O_2 aumentou significativamente a quantidade de matéria orgânica, oxidada reduzindo em 14 % a quantidade de carbono residual em digeridos de amostras certificadas.

Decomposições realizadas com HNO_3 e HCl apenas, como realizado na primeira avaliação, pode elevar a pressão interna dos frascos de PTFE do micro-ondas que contém amostras de caldo de cana-de-açúcar, como pode ser observado na Figura 7. Adicionando-se H_2O_2 na segunda avaliação, essa pressão ficou abaixo do limite devido a redução do carbono que como consequência a geração de CO_2 e outros gases decorrentes da decomposição da matéria orgânica.

A associação dos ácidos clorídrico, nítrico, peróxido de hidrogênio na digestão tem mostrado eficiente desempenho analítico. Segundo Vieira et al. (2005), o uso da mistura de $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ para digestão da amostra NIST 2709, de solo, em sistema de digestão assistido microondas, apresentou melhores níveis de recuperação na determinação dos elementos Al, Ba, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, V e Zn, além de, não ter apresentado precipitados de fluoretos o que ocorre quando emprega-se ácido fluorídrico para a digestão de solo.

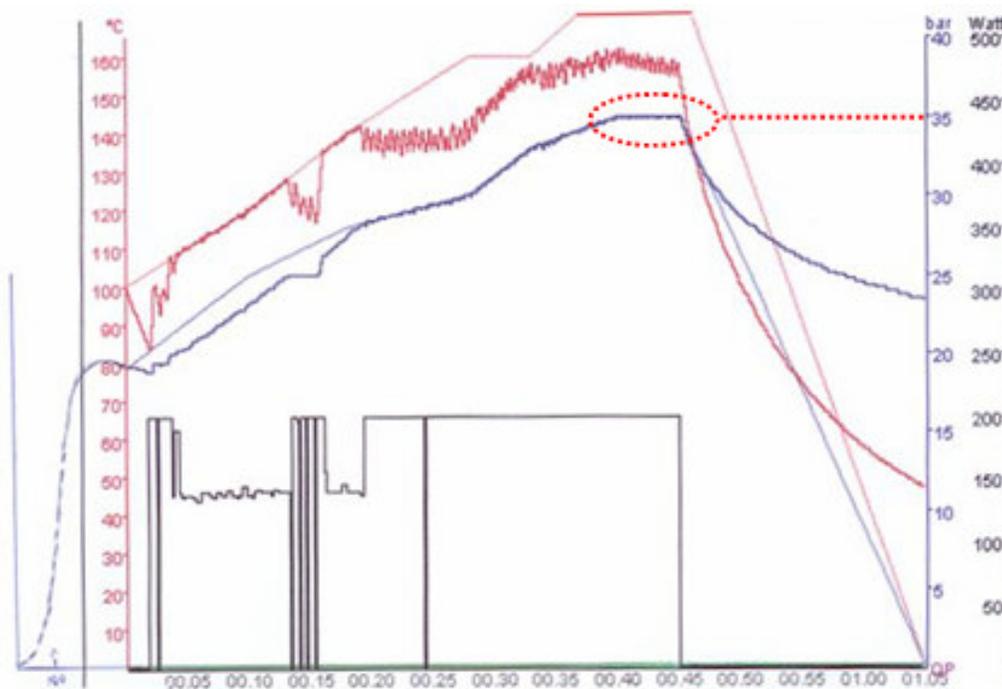


Figura 7 – Tubo reacional do micro-ondas com amostra de caldo de cana parcialmente digerida; perfil do programa de aquecimento em forno de microondas digestão das amostras de caldo; pressão durante a digestão da amostra atingiu o limite de 35 bar.

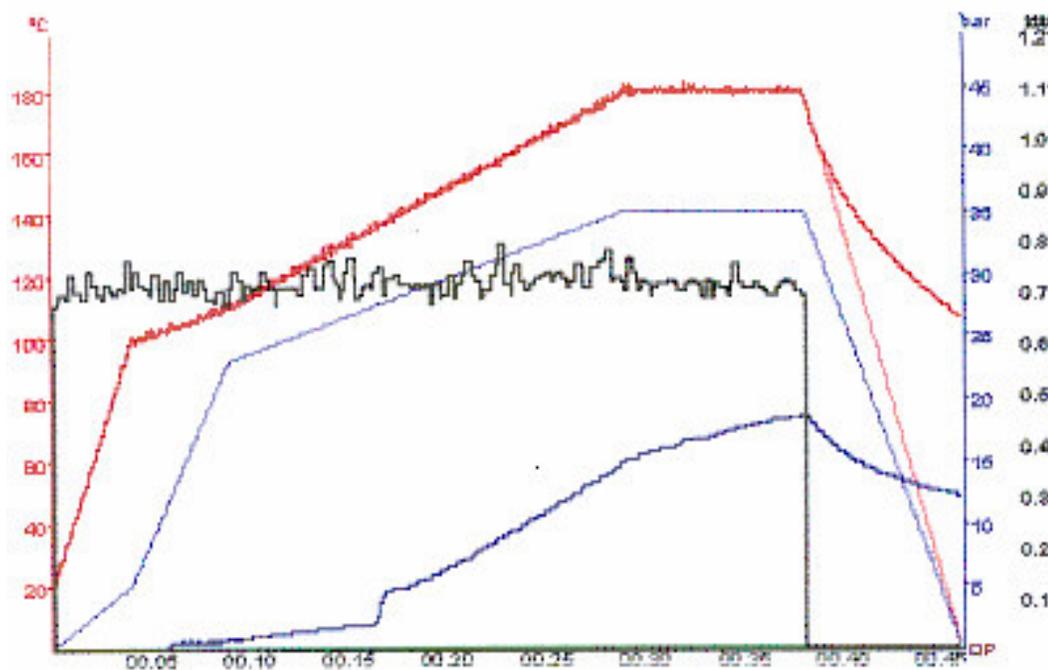


Figura 8. Perfil do programa de aquecimento em forno de microondas digestão das amostras de caldo; pressão durante a digestão da amostra atingiu 18 bar.

4.2 Determinação dos teores de elementos potencialmente tóxicos em relação as doses de lodo de esgoto

As concentrações médias, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, de Be, Cd, Cr, Co, Ni, Pb, Tl e V encontradas no caldo de cana, em função das doses de lodo de esgoto, aplicadas ao solo em que a cana-de-açúcar foi crescida, encontram-se na Tabela 6.

Com a finalidade de se verificar o grau de confiabilidade dos resultados (RIBANI et al., 2004), fez-se uso do método de adição de padrão, permitindo-se construir curvas de adição-padrão cujos coeficientes de correlação variaram entre 0,997 a 1,00 (Figura 9). Os teores de Be, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Tl e V observados na amostra de caldo tratada com $10,8 \text{ t ha}^{-1}$ selecionada foram $1,35 \pm 0,2$; $9,54 \pm 0,17$; $10,41 \pm 1,45$; $12,87 \pm 0,87$; $38,59 \pm 1,97$; $19,23 \pm 0,72$; $3,06 \pm 0,05$ e $4,32 \pm 0,18 \mu\text{g kg}^{-1}$ respectivamente. Comparando do método de adição de padrão com a curva de calibração analítica, observou-se que os resultados médios das concentrações

da amostra analisada foram semelhantes. Não foi observada diferença significativa entre os resultados obtidos em nível de 5% de probabilidade.

Observou-se que a concentração de Cd no caldo aumentou significativamente até a dose de 10,8 t ha⁻¹ (como pode ser observado na Tabela 6). Verifica-se que o Cd presente no lodo de esgoto utilizado, disponibilizou para o solo na dose recomendada pela resolução Conama nº 375 (10,8 t ha⁻¹ de lodo de esgoto), 151 g ha⁻¹, aproximadamente três vezes a concentração inicial do solo, que é 55 g ha⁻¹, sendo esse o principal fator que influi para o acúmulo na planta e aumento na concentração de Cd no colmo.

Resultado concordante foi observado por Franco (2009), na mesma área experimental, no primeiro ano de cultivo da cana-de-açúcar, observou incrementos nos teores de Cd semitotais no solo em função das doses de lodo de esgoto, além de incrementos nos teores de Cd nas folhas e nos colmos cana-plantas. Oliveira e Matiazzo (2001), trabalhando com lodo de esgoto com doses que variavam de 33 a 110 t ha⁻¹, observaram a possibilidade de incrementos na absorção de Cd pelas plantas de cana-de-açúcar, mas não foram possíveis maiores considerações tendo em vista que suas concentrações, em todas as amostras analisadas, estiveram abaixo do limite de determinação do método analítico utilizado, espectrometria de absorção atômica com chama ar/acetileno. Contudo, é possível assegurar que, caso tenha ocorrido absorção, as concentrações de Cd nas amostras de caldo ficariam abaixo de 0,02 mg kg⁻¹ OLIVEIRA (2000). Em solos tratado com lodo, foi observado aumento dos teores de Cd no solo e nas plantas (cenoura, espinafre, milho e trigo), com correlação positiva entre o teor disponível no solo e teor na planta e que a concentração do elemento no solo é o principal fator que influi para o acúmulo na planta (HOODA et al., 1997; LAVADO; RODRIGUES; TABOADA, 2005).

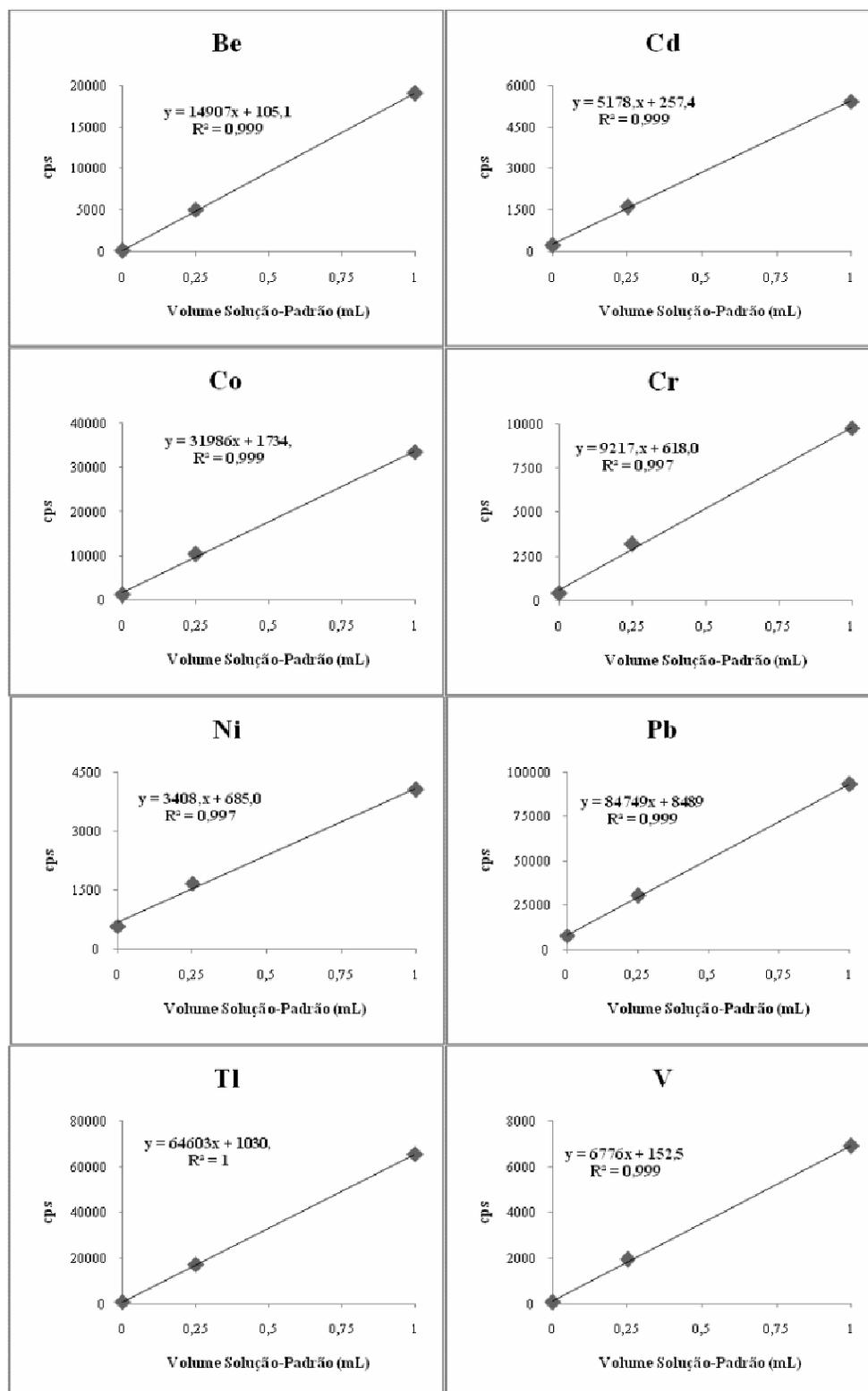


Figura 9. Apresentação gráfica dos resultados para a determinação dos elementos pelo método de adição-padrão

No presente trabalho houve diminuição nos teores de Cr e Pb na maior dose de lodo (dose recomendada pelo critério do N), em relação as doses de 0; 3,6 e 7,2 t ha⁻¹, que não diferenciaram entre si. Esse comportamento pode ser atribuído forte complexação desses elementos com a matéria orgânica do solo. A matéria orgânica presente é o principal gerador de cargas negativas dos solos, devido a grande quantidade de grupos funcionais, tais como carboxílicos e fenólicos, conseqüentemente importantes sítios de adsorção de metais (BASTA; RYAN; CHANEY, 2005). Resultados semelhantes foram observados por Chiba (2005), que, aplicando aproximadamente 15 t ha⁻¹ de lodo, em dois anos consecutivo, não observou incremento de Cr nas folhas e no caldo da cana, indicando a utilização viável do lodo como condicionador de solos canavieiros.

Para Ni não foi observado efeito significativo do lodo. O níquel na forma solúvel é prontamente absorvidos pelas raízes e apresenta mobilidade na planta. Porém, a quantidade do elemento absorvido pelas plantas depende das propriedades do solo, como o pH (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). Avaliando o efeito da calagem em solos tratados com lodo de esgoto e cultivados com trigo, cenoura e espinafre, verificaram a redução da disponibilidade dos elementos (HOODA; ALLOWAY, 1996). Os ácidos fúlvicos e húmicos derivados da matéria orgânica do solo apresentam grande afinidade com o Ni, possibilitando a redução da disponibilidade desses elementos às plantas, devido a pouca solubilidade dos complexos formados (REIS, 2002). Em experimentos com cana, Chiba (2005) observa que a aplicação de 15 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em dois anos consecutivos não causou aumento nos teores de Ni nas folhas e no caldo.

Para Be não foi observado aumento no caldo de cana, em vista de que, a matéria orgânica aplicada via lodo tenha promovido a ligação do elemento, assim resultando os menores teores observados nos tratamentos em que houve adição de lodo. Considerando a fácil e forte complexação do Be com a matéria orgânica (VESELÝ et al., 2002) e as

interações entre a matéria orgânica e compostos silicatados (MATICHENKOV; SNYDER, 1996) os quais aumentam a alocação de metais em frações mais estáveis, como polímeros silicatados e óxidos de Fe.

As concentrações de Co e Tl no caldo não foram alterados pela aplicação do lodo de esgoto, os quais mantiveram-se próximos a concentração inicial anterior a aplicação do lodo o que pode ser atribuído ao pequeno fornecimento pelo lodo frente ao teor no solo. Segundo Kabata-Pendias; Pendias (1992) apesar do Co ser relativamente móvel em ambientes ácidos, mas a alta afinidade pelos óxidos de manganês, a mobilidade e biodisponibilidade do cobalto na maioria dos solos ricos em matéria orgânica são baixas.

Para V, a dose de 10,8 t ha⁻¹ do lodo de esgoto resultou em menor concentração do elemento no caldo em relação as demais doses de lodo, com incremento de aproximadamente 20% em relação as doses 0 e 3,6 t ha⁻¹, indicando que a menor concentração no caldo ocorreu devido a uma menor extração do elemento pela cultura, supostamente devido a ligação do V com a matéria orgânica, sendo mantido na espécie catiônica (VO²⁺), preferencialmente existente em solos menos alcalinos, mais facilmente extraída pela planta, por ser absorvida de forma passiva (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Tabela 6. Teores médios de elementos potencialmente tóxicos no caldo de cana-de-açúcar cultivada em solo tratado com lodo de esgoto.

Doses de lodo de esgoto (t ha ⁻¹)	Berílio Cádmio Chumbo Cobalto Cromo Níquel Tálío Vanádio (g ha ⁻¹)							
	0	1,3 a	3,4 c	25,0 a	9,4 b	15,5 a	36,6 a	2,5 b
3,6	1,3 a	5,6 b	24,4 a	10,4 b	15,5 a	35,5 a	3,4 a	5,2 a
7,2	1,3 a	8,3 a	25,5 a	13,3 a	14,9 a	39,2 a	3,3 ab	4,9 ab
10,8	1,1 a	9,4 a	18,8 b	10,2 b	12,3 b	36,4 a	3,3 ab	4,2 b
CV%	29,5	23,1	19,8	29,4	24,3	18,6	36,0	21,0

Médias seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

No presente trabalho, considerando a maior dose de lodo de esgoto para a cultura da cana-de-açúcar ($10,8 \text{ t ha}^{-1}$), as quantidades (kg) de caldo de cana que poderia ser consumida esteve atrelada aos teores dos elementos determinados (Be, Cd, Cr, Co, Ni, Pb, Tl e V) em relação aos teores de ingestão diária máxima.

Do ponto de vista alimentar, os casos de contaminação por cádmio estão diretamente relacionados com a capacidade acumulativa do metal no organismo (HARRISON, 1993). As principais vias de exposição ao cádmio podem ser identificadas como: exposição ocupacional envolvendo principalmente inalação de poeira e fumaça; exposição ocupacional incluindo a entrada oral ou a exposição a este elemento; exposição crônica através dos alimentos, ar e água (ROBARDS; WORSFOLD, 1991; SANDHU, 1992). Os principais alimentos que contribuem como fonte deste metal contaminante para o homem são os vegetais, cereais e alimentos do mar. Considerando a ingestão máxima diária de 1 mg de cádmio (OMS, 2000), poderá ser consumido aproximadamente 106 kg dia^{-1} de caldo de cana.

Para Pais e Benton et al (1997), o cromo tem fortes propriedades oxidantes, é tóxico para as plantas, animais e o homem, embora a ocorrência não seja comum no meio ambiente. Afeta o sistema imunológico de seres humanos e é carcinogênico. A contaminação ocorre quando esgotos de indústrias não recebem tratamento adequado e são lançados nos leitos de rios e acabam por contaminar quem ingere a água destes locais. Segundo a ATSDR (2008), a ingestão máxima do cromo $0,1 \text{ mg dia}^{-1}$. Nestas condições, o consumo diário deste caldo de cana, será de aproximadamente 8 kg.

Os alimentos, a água e outras bebidas são as mais importantes fontes para o ingresso do chumbo no organismo humano (NAS, 1972). Na cadeia alimentar (solo-planta-homem) o chumbo é diluído, sendo que nenhum dano agudo por meio dela foi relatado (DUDKA; MILLER, 1999). Pessoas que consomem grande quantidade de alimento enlatado, cujas latas apresentam soldas de chumbo, costumam apresentar níveis elevados. Segundo Cholak;

Bamback, a ingestão diária de chumbo para um adulto através dos alimentos é de 300 μg (ATSDR, 2007). Considerando um indivíduo pesando 70 kg poderá consumir deste caldo aproximadamente 16 kg.

Déportes et al. (1995), estudando a ação do níquel nos vegetais, observou mínima transferência de níquel para o homem através de vegetais. Segundo a OMS (1999), aproximadamente metade da ingestão diária total do níquel é derivada do consumo de pães, cereais e bebidas. A incorporação diária deste alimento através da ingestão varia de acordo com os hábitos alimentares de cada indivíduo. Considerando a ingestão diária de 5 mg, poderá ser consumido, aproximadamente 137 kg do caldo.

A ingestão diária máxima para o elemento berílio é de 0,002 mg kg^{-1} de peso corpóreo (OMS, 2001). Se um adulto (70 kg) consumisse o caldo, levando em consideração o IDR, seria o máximo de 1270 kg dia^{-1} .

A maior fonte de exposição de cobalto para os seres humanos é o alimento, disponível na forma da vitamina B12. Pode ser encontrado em maior quantidade nas verduras e cereais. Segundo a ATSDR (2004), a ingestão diária recomendada de cobalto é de 1,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corpóreo. Nestas condições, um indivíduo pesando 70 kg, consumiria 12,3 kg do caldo de cana analisado. Para TI, a quantidade de consumo 0,606 kg dia^{-1} , considerando a ingestão de 2 $\mu\text{g dia}^{-1}$ (OMS, 1992).

Pode-se encontrar vanádio nos alimentos, como frutas, legumes, nas oleaginosas e nozes, que são particularmente ricas desse elemento. Estudos de propriedades fisiológicas e farmacológicas do vanádio sugerem que o elemento pode ser regulador para as atividades enzimáticas em tecidos dos mamíferos, além da redução do colesterol (BYRNE; KOSTA, 1978; MYRON et al. 1978). Considerando a ingestão diária de 20 μg (OMS, 1992) o consumo do caldo estaria em 3,9 kg dia^{-1} .

5. CONCLUSÕES

- ✓ A associação de ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico atrelada a redução do volume da amostra de caldo de cana-de-açúcar, em sistema assistido por micro-ondas apresentou condições adequadas para as determinações;
- ✓ A aplicação de lodo de esgoto, dentro dos critérios técnicos, não resulta em contaminação do caldo de cana pelos elementos potencialmente tóxicos Be, Co, Cr, Ni, Pb, Tl e V;
- ✓ Na maior dose de lodo de esgoto aplicada o teor de Cd no caldo, apresentou-se elevada, em relação às doses de 0; 3,6 e 7,2 t ha⁻¹ de lodo.
- ✓ O caldo da cana crescida em solo tratado com lodo de esgoto, apresenta condições para consumo *in natura* com máximo de 0,6 kg dia⁻¹, considerando o tálio como o elemento limitante.

6. REFERÊNCIAS

ABU-SAMARA, A.; MORRIS, J. S.; KOIRTYOHANN, S. R. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, p. 1475-1477, 1975.

ABREU JUNIOR, C. H.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J. C. Uso agrícola de resíduos orgânicos: propriedades químicas do solo e produção vegetal. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 4, p. 391-479, 2005a.

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

AGILENT. **Inductively coupled plasma mass spectrometry: A primer**. Santa Clara, CA: Agilent Technologies, 2005. 80 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7.229**: Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos. Rio de Janeiro: ABNT, 1993.

ALVES, J. E. D. Mitos e realidade da dinâmica populacional. In: ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDOS POPULACIONAIS, 20, 2000, Caxambu. Belo Horizonte: CEDEPLAR, 2000. 1 CD-ROM.

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

ARAÚJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta. Part B**, Oxford, v. 57, v. 12, p. 2121-2132, 2002.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological profile for thallium**. Atlanta: US Department of Health and Human Services Public Health Service, 1992. Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs54.pdf. Acesso em: 11 jun. 2009.

_____. **Toxicological profile for vanadium and compounds**. Atlanta: US Department of Health and Human Services Public Health Service, 1992. p. 5-68.

_____. **Toxicological profile for cobalt**. Atlanta: US Department of Health and Human Services Public Health Service, 2004. Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs33.pdf. Acesso em: 01 jun. 2009.

_____. **Toxicological profile for chromium**. Atlanta: US Department of Health and Human Services Public Health Service, 2008. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.html> Acesso em: 01 jun. 2009.

_____. **Toxicological profile for nickel**. Atlanta: US Department of Health and Human Services. Public Health Service, 2003. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.html>
Acesso em: 01 jun. 2009.

BARROS, F. F. **A melhoria contínua no processo de plantio da cana-de-açúcar**. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado em Máquinas Agrícolas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

BASTOS, W. R. **Métodos de digestão utilizando para determinação automatizada de Hg em amostras ambientais e humanas: Implantação de laboratórios e avaliação da qualidade analítica**. 1997. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

BASTA, N. T.; RYAN, J. A.; CHANEY, R. L. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 34, p. 49-63, 2005.

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 do Solo**, Viçosa, v. 13, n. 2, p. 187-192, 1989.

BERTON, R. S. Recomendações do uso de lodo de esgotos para algumas culturas. In: SABESP. **Uso agrícola de lodo de esgoto**. São Paulo: SABESP, 2000. 158 p. (Curso).

BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E.; ROSSETTO, R. Sugarcane yield and heavy metal availability in two biosolid-amended Oxisols. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 27, p. 1243-1260, 2004.

BYRNE, A. R.; KOSTA, L. Vanadium in foods and in human body fluids and tissues. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 10, p. 17-30, 1978.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTER OF THE ENVIRONMENT - CCME. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Barium (1999). In: _____. **Canadian environmental quality guidelines**. 1999. Winnipeg, 1999.

CHANG, A. C.; HINSELY, D.; BATES, T. E.; DONER, H. E.; DOWDY, R. H.; RYAN, J. A. Effects of long term sludge application on accumulation of trace elements by crops. In: PAGE, A. L.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A. (Ed.). **Land application of sludge: food chain implications**. Chelsea: Lewis Publishers, 1987. p. 53-66.

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

COUTINHO, R. C. C.; MOREIRA, E. M.; PINHO, A. R.; CARDOSO, M. J. B.; SILVA, C. R. R.; CUNHA, P. S. M. D.; ALT, G. P. Avaliação da aplicação da tecnologia de microondas no aquecimento de diferentes emulsões água/petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Trabalhos...** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2005. 1 CD-ROM.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas:** critérios para projeto e operação. São Paulo, 1999. 32 p. (Manual Técnico, 4230).

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Decisão de Diretoria nº 195-2005-E.** Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. São Paulo, 2005. Disponível em: <http://www.tasqa.com.br/Valores%20Orientadores%20CETESB%2001-dez-2005.pdf>. Acesso em: 20/06/09

CHIBA, M. K.; MATTIAZZO, M. E.; OLIVEIRA, F. C. Cultivo de cana-de-açúcar em argissolo tratado com lodo de esgoto: II - Fertilidade do solo e nutrição da planta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 2, p. 653-662, 2008.

CHIBA, M. K. **Uso de lodo de esgoto na cana-de-açúcar como fonte de nitrogênio e fósforo: parâmetros de fertilidade do solo, nutrição da planta e rendimentos da cultura.** 2005. 142 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

CHOLAK, J.; BAMBACK, K. Measurement of industrial lead exposure by analysis of blood and excreta of workmen. **Journal of Industrial Hygiene and Toxicology**, Baltimore, v. 27, p. 47-54, 1943.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 213, 7 nov. 2006. Seção 1, p. 59.

DAHLQUIST, R. L., KNOLL, J. W. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Analysis of biological materials and soils for major, trace, and ultra-trace elements. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 32, p. 1-29, 1978.

DEAN, J. R.; XIONG, G. Extraction of organic pollutants from environmental matrices: selection of extraction technique. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 19, n. 9, p. 553-564, 2000.

DHILLON, K. S.; DHILLON, S. K. Accumulation of selenium in sugarcane (*Sachharum officinarum* Linn.) in seleniferous areas of Punjab, India. **Environmental Geochemistry and Health**, London, v. 13, p. 165-170, 1991.

DUDKA, S.; MILLER, W. P. Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human food chain. **Journal of Environmental Science and Health, B**, New York, v. 34, n. 4, p. 681-708, 1999.

EGREJA FILHO, F. B. **Avaliação da ocorrência e distribuição química de metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano.** 1993. 174 f. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

FRANCO, A. **Cana-de-açúcar cultivada em solo adubado com lodo de esgoto e vinhaça: nitrogênio no sistema solo-planta, produtividade e características tecnológicas**. 2003. 90 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Jaboticabal, 2003.

FRANCO, A. **Uso agrícola de lodo de esgoto na cultura da cana-de-açúcar como fonte de nitrogênio e fósforo e seu impacto ambiental**. 2009, 101P. Tese (Doutorado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

GADEPALLE, V. P.; DUKI, S. K.; VAN HERWIJNEN, R.; HUTCHINGS, T. Effects of amended compost on mobility and uptake of arsenic by rye grass in contaminated soil. **Chemosphere**, Oxford. v. 72, p. 1056–1061, 2008.

GARDINER, D. T.; MILLER, R. W.; BADAMCHIAN, B.; AZZARI, A. S.; SISSON, D. R. Effects of repeated sewage sludge applications on plant accumulation of heavy metals. **Agriculture Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 55, p. 1-6, 1995.

GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)**. Piracicaba: CENA, 1999. 118 p. (Série Didática, 4).

GORSUCH, T. T. Losses of trace elements during oxidation of organic materials -the formation of volatile chlorides during dry ashing in presence of inorganic chlorides. **Analyst**, London, v. 87, p. 112-115, 1962.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. S. P.; ZULIANE, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 4, p. 345-390, 2005.

HARRISON, N. Metals. In: WATSON, D. A. **Safety of chemicals in foods: chemical contaminants**. New York: Ellis Horwood, 1993. cap. 7, p. 109-139.

HOODA, P.S. et al. Plant availability of heavy metals in soils previously amended with heavy applications of sewage sludge. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.73, p.446-454, 1997.

JEWELL, W. J.; SEABROOK, B. L. **A history of land application as a treatment alternative**. Washington, DC.: USEPA Office of Water Programs Operations, 1979. p. 12-13. EPA 430/9-79-012.

JING, J.; LOGAN, T. J. Effects of sewage sludge cadmium concentration on chemical extractability and plant uptake. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 21, p. 73-81, 1992.

JORDÃO, E. P.; COSTA, E. D.; BRUNE, W. GOULART, A. T. Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos de latossolo. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 517-520, 1993.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC PRESS, 1992. 365 p.

- KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer-Verlag, 2007. 550p.
- KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 58, p. 2534-2541, 1986.
- KNAPP, G.; ULRIKE, P.; ANJA. H. Microwave-Enhanced Flow System for High-Temperature Digestion of Resistant Organic Materials. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 71. p. 4050-4055, 1999.
- KNAPP, G.; MAICHIN, B.; BAUMGARTNER, U. Interferences in ICP-OES by organic residue after microwave-assisted sample digestion. **Atomic Spectroscopy**, Norwalk, v. 19. p. 220, 1998.
- KOIRTYOHANN, S. R., HOPKINS, C. A. Losses of trace metals during the ashing of biological materials. **Analyst**, London, v. 101, p. 870-875, 1976.
- LASAT, M. M. Phytoextraction of metal from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. **Journal of Hazardous Substance Research**, Manhattan, v.2, p.5-1-5-25, 2000.
- LAVADO, R.S.; RODRÍGUES, M.B.; TABOADA, M.A. Treatment with biosolids affects soil availability and plant uptake of potentially toxic elements. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v.109, p.360–364, 2005.
- McHARD, J. A.; FOULK, S. J.; NIKDEL, S.; ULLMAN, A. H.; POLLARD, B. D.; WINEFORDNER, J. D. Comparison study of four atomic spectrometric methods for the determination of metallic constituents in orange juice. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, p. 1613-1616, 1979.
- MAIA, M. L. **Uma contribuição na análise de viabilidade econômica, social e ambiental no uso do lodo de esgoto na agricultura do Distrito Federal**. 2006. 137 f. Dissertação (Mestrado em Gestão Ambiental) – Universidade Católica de Brasília, Brasília, 2006.
- MAHER, W.; FOSTER, S.; KRIKOWA, F.; APTE, S. Microwave-assisted sequential extraction of water and dilute acid soluble arsenic species from marine plant and animal tissues. **Talanta**, London, v. 71, p. 537-549, 2007.
- MARQUES, M. O. **Incorporação de lodo de esgoto em solo cultivado com cana-de-açúcar**. 1996. 111 f. Tese (Livre-Docente) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal, 1996.
- MARQUES, M. O.; MARQUES, T. A.; TASSO JUNIOR, L. C. **Tecnologia do açúcar**. Produção e industrialização da cana-de-açúcar. Jaboticabal: FUNEP, 2001. 170 p.
- McBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, p. 5-18, 1995.

MELBOURNE WATER. Western treatment plant: sewage treatment in Melbourne's Northern and Western suburbs. Melbourne, 2009. Disponível em: http://www.melbournewater.com.au/content/sewerage/western_treatment_plant/western_treatment_plant.asp. Acesso em: 20 jun. 2009.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 109-141.

MOLINS, C.; HOGENDOORN, E. A.; DIJKMAN, E.; HEUSINKVELD, H. A. G.; BAUMANN, R. A. Determination of linuron and related compounds in soil by microwave – assisted solvent extraction and reverse-phase liquid chromatography with UV detection. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 869, p. 487-496, 2000.

MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. N.; FERREIRA, M. M. C. Determinação dos teores de minerais de frutas por espectrometria de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 19, p. 344-348, 1999.

MOURA, F. A. L. **Avaliação da digestão de amostras de piche assistida por radiação de microondas e determinação de metais por ICP-OES**. 2006. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

MOUTA, E. R.; MELO, W. J.; SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção de selênio em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1033-1041, 2008.

MYRON, D. R.; ZIMMERMAN, T. J.; SHULER, T. R.; KLEVAY, L. M.; LEE, D. E.; NIELSEN, F. H. Intake of nickel and vanadium by humans. A survey of selected diets. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 31, p. 527-531, 1978.

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES. Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants. **Lead: Airborne lead in perspective**. Washington, D.C., 1972. p. 46-51.

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, p. 385-392, 2004.

OLIVEIRA, F. C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 247 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.58, p.581-593, 2001.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE - OMS. International Programme on Chemical Safety. **Cadmium**. Dinamarca, 2000. Chap. 6.3. Disponível em: http://www.euro.who.int/document/aig/6_3cadmium.pdf. Acesso em: 04 jul. 2009.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE - OMS. International Programme on Chemical Safety. **Beryllium and beryllium compounds**. Genebra, 2001. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad32.pdf>. Acesso em: 05 jun. 2009.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE - OMS. International Programme on Chemical Safety. **Blood lead levels in children**. Dinamarca, 2007. Disponível em: http://www.euro.who.int/Document/EHI/ENHIS_Factsheet_4_5.pdf. Acesso em: 04 jul. 2009.

PAIS, I.; BENTON JOMES JUNIOR, J. **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 1997. 223 p.

PINHEIRO, C. H. R. **Zn, Ni, Cr, Cu, Fe e S em lodo de esgoto: comportamento químico, adsorção e proposta de tratamento**. 2007. 219 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

PIERRISNARD, F. **Impact de l' amedment dès boues residuaires de la ville de Marseille sur de sols a vocation agricole**: comportement du Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, des hydrocarbures et des composes polares. 1996. 408 p. Thèse (Doctorat) - Université de Marseille, Marseille, 1996.

PIMENTEL GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. São Paulo: Nobel, 1985. 467 p.

PIRES, A. M. M. **Ácidos orgânicos da rizosfera**: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade 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.

RAIJ, B. van et al. Interpretação de resultados de análise do solo. In: RAIJ, B. van; SILVA, N. M.; BATAGLIA, O. C.; QUAGGIO, J. A.; HIROCE, R.; CANTARELLA, H.; BELLINAZZI JUNIOR, R.; DECHEN, A. R.; TRANI, P. E. **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Piracicaba: IAC, 1996. p. 237-239. (Boletim, 100).

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

RAYMENT, G. E. Cadmium in sugar cane and vegetable systems of Northeast Australia. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 36, p. 597-608, 2005.

RAYMENT, G. E.; JEFFREY, A.; BARRY, G. A. Heavy metals in Australian sugarcane. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 33, p. 3203-3212, 2002.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROBARDS, K.; WORSFOLD, P. Cadmiun: toxicology and analysis. **Analyst**, London, v. 116, n. 6, p. 549-568, 1991.

ROCHA, M. T.; SHIROTA, R. Disposição final de lodo de esgoto. **Revista de Estudos Ambientais**, Blumenau, v. 1, n. 3, 1-25, 1999.

SANDHU, S. S. Trace element distribution in various phases of aquatic systems of the Savannah River plant. In: VANDERGRIFT, G. F.; REED, D. T.; TASKER, I. R. **Environmental remediation**. Washington: ACS, 1992. cap. 18, p. 242-261. (Symposium Series, 509).

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

SEGATO, S. V.; MATTIUZ, C. F. M.; MOZAMBANI, A. E. Aspectos fenológicos da cana-de-açúcar. In: SEGATO, S. V.; PINTO, A. S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J. C. M. **Atualizações em produção de cana-de-açúcar**. Piracicaba: CP 2, 2006.

SILVA, F. C. **Uso agrônômico de lodo de esgoto**: efeitos em fertilidade do solo e qualidade da cana-de-açúcar. 1995. 159 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

SILVA, F. C.; BOARETTO, A. E.; BERTON, R. S.; ZOTELLI, H. B.; PEXE, C. A.; MENDONÇA, E. 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, 1998.

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

SILVA, C. A.; RANGEL, O. J. P.; DYNIA, J. F.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C. V. Disponibilidade de metais pesados para milho cultivado em Latossolo sucessivamente tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 353-364, 2006.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; GUILHERME, L. R. G. Biosolides and heavy metals in soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, p. 739-806, 2003.

SILVÉRIO, L. Uso agrícola do lodo de esgoto, da matéria orgânica do lixo urbano e de resíduos industriais. **O Agrônomo**, Campinas, v. 56, p. 5-8, 2004.

TRIVELIN, P. C. O. **Utilização do nitrogênio pela cana-de-açúcar: três casos estudados com uso do traçador 15N**. 2000. 138 f. Dissertação (Livre-Docência) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

TSUTIYA, M. T. Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 69-105.

UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO - UNICA. **Notícias**. Safra 2008/09 de cana da região Centro-Sul chega perto de meio bilhão de toneladas. São Paulo,

2009. Disponível em: <http://www.unica.com.br/noticias/show.asp?nwsCode=%7BC484D1B2-0D1A-40DF-AB77-BF3189916CA4%7D>. Acesso em: 30 jul. 2009.

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

UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY - USEPA. **US-EPA 3051 and 3052 method**. Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, SW-846 on CD-ROM. Springfield, VA: National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, 1996.

UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY - USEPA. **SW-846 Manual**. Washington, 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm>. Acesso em: 08 maio 2006.

VESCHETTI, E.; MARESCA, D.; CUTILLI, D.; SANTARSIERO, A.; OTTAVIANI, M. Optimization of H₂O₂ action in sewage-sludge microwave digestion using Δ pressure vs. temperature and pressure vs. time graphs. **Microchemical Journal**, New York, v. 67, p. 171-179, 2000.

WELZ, B.; TSALEV, D.; SPERLING, M. On-line microwave sample pre-treatment for the determination of mercury in water and urine by flow injection cold-vapor atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 26, p. 191-103, 1992.

ANEXO A

Tabela 2. Caracterização química do solo da área do experimento com cana-planta, antes da aplicação do lodo de esgoto, e de teores de macro e micronutrientes e de elementos potencialmente tóxicos, extraídos com ácido nítrico e ácido clorídrico concentrado, em sistema fechado de micro-ondas, conforme método 3051, da USEPA, e determinados por ICP-MS (julho de 2005).

Profundidade	pH	M.O.	P	S-SO ₄	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	T	V	
		CaCl ₂ g dm ⁻³	mg dm ⁻³	----- mmol _c dm ⁻³ -----									%
0-0,2	4,6	14	4	10	1,1	19	8	2	22	28,2	50,2	56	
0,2-0,4	4,7	10	2	10	1,1	23	14	2	22	39,1	60,1	63	
0,4-0,6	4,1	8	1	20	0,9	10	9	24	42	19,9	61,9	32	

Resultados da análise para fins de fertilidade, conforme descrito Raij et al. (2001).

cont...

Profundidade	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Al	Co	Cu	Mn	
M	----- g kg ⁻¹ -----						----- mg kg ⁻¹ -----				
0-0,2	0,11	1,01	0,72	0,76	0,58	8,31	14,53	3,42	4,51	201,3	
0,2-0,4	0,10	1,77	1,01	1,64	0,63	12,28	23,42	3,48	5,68	98,7	
0,4-0,6	0,06	1,74	0,85	1,58	0,52	16,40	26,19	2,84	5,81	44,1	

Resultados da análise pelo método 3051, da USEPA, conforme descrito Raij et al. (2001).

cont...

Profundidade	As	Ba	Cr	Na	Ni	Pb	Th	U	V	Zn
M	----- mg kg ⁻¹ -----									
0-0,2	1,92	83,81	12,0	32,1	5,90	6,19	5,24	0,64	17,6	23,42
0,2-0,4	2,45	144,25	19,9	52,5	9,80	8,25	6,80	0,72	26,1	17,21
0,4-0,6	3,34	120,20	24,9	55,8	10,09	7,57	6,54	0,84	35,5	26,73

Resultados da análise pelo método 3051, da USEPA, conforme descrito Raij et al. (2001).

cont...

Profundidade	Ag	B	Be	Cd	Hg	Mo	Sb	Se	Tl
M	----- µg kg ⁻¹ -----								
0-0,2	18	1045	384	25	36	139	63	67	98
0,2-0,4	17	1428	682	16	25	135	58	101	136
0,4-0,6	20	1299	638	16	29	187	93	96	174

Resultados da análise pelo método 3051, da USEPA, conforme descrito Raij et al. (2001).

ANEXO B

Tabela 3. Caracterização química do lodo de esgoto utilizado no experimento com cana-planta.

pH (em água)	5,8 ⁽¹⁾	Boro (mg/kg)	17,2	Mercúrio (mg/kg)	< 1
Umidade (%)	79	Cobre (mg/kg)	618	Níquel (mg/kg)	36,3
Sólidos voláteis (%) (m/m)	60	Ferro (g/kg)	23,8	Selênio (mg/kg)	< 1
Carbono orgânico (g/kg)	322	Manganês (mg/kg)	558	Fluoreto (mg/kg)	375
Nitrogênio total (g/kg)	29,7	Molibdênio (mg/kg)	ND ⁽²⁾	Vanádio (mg/kg)	34
N amoniacal (g/kg)	2,2	Zinco (mg/kg)	928	Bário (mg/kg)	310
N nitrato-nitrito (g/kg)	0,020	Sódio (g/kg)	1,68	Prata (mg/kg)	< 1
Fósforo (g/kg)	6,9	Alumínio (g/kg)	23,4	Cobalto (mg/kg)	23
Potássio (g/kg)	0,98	Arsênio (mg/kg)	< 1	Antimônio (mg/kg)	< 1
Cálcio (g/kg)	9,8	Cádmio (mg/kg)	12,3		
Enxofre (g/kg)	16,4	Chumbo (mg/kg)	199		
Magnésio (g/kg)	4,13	Cromo total (mg/kg)	132		

⁽¹⁾ Todos os valores de concentração são apresentados com base na matéria seca.

⁽²⁾ Valor não determinado.

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](#)