

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**BÁRIO, CÁDMIO, CROMO E CHUMBO EM PLANTAS DE
MILHO E EM LATOSSOLO QUE RECEBEU LODO DE ESGOTO
POR ONZE ANOS CONSECUTIVOS.**

Luciana Cristina Souza Merlino
Engenheira Agrônoma

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**BÁRIO, CÁDMIO, CROMO E CHUMBO EM PLANTAS DE
MILHO E EM LATOSSOLO QUE RECEBEU LODO DE ESGOTO
POR ONZE ANOS CONSECUTIVOS.**

Luciana Cristina Souza Merlino

Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo

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

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL

Fevereiro de 2010

Merlino, Luciana Cristina Souza
M565b Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em
Latossolo que recebeu lodo de esgoto por onze anos consecutivos /
Luciana Cristina Souza Merlino. -- Jaboticabal, 2010
vi, 92 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2010
Orientador: Wanderley José de Melo
Banca examinadora: Cássio Hamilton Abreu Júnior, Jorge de
Lucas Júnior
Bibliografia

1. Biossólidos. 2. Metais pesados. 3. Poluição do solo. I. Título. II.
Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.879.2:633.15

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

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

LUCIANA CRISTINA SOUZA MERLINO – nascida em Lins – SP, no dia 04 de julho de 1983, ingressou no curso de Engenharia Agrônômica na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista (FCAV/UNESP), em Jaboticabal – SP, em fevereiro de 2003, obtendo o título de Engenheiro Agrônomo em fevereiro de 2008. Durante a graduação foi bolsista de Iniciação Científica pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/PIBIC) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Trabalha na área de Biologia e Bioquímica do Solo desde 2004. Em março de 2008 iniciou o curso de Mestrado em Agronomia (Produção Vegetal) na mesma instituição em que foi graduada, sendo bolsista FAPESP. Obteve o título de Mestre em Agronomia “Produção Vegetal” em fevereiro de 2010. Durante os cursos de graduação e mestrado, participou de vários congressos e reuniões científicas nacionais e internacionais, sendo autor/co-autor de mais de 70 publicações. Em março de 2010 inicia o curso de Doutorado em Agronomia (Produção Vegetal) na mesma instituição.

Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.

(Dalai-Lama)

Concedei-me, Senhor, a serenidade necessária para aceitar as coisas que não posso modificar; coragem para modificar aquelas que posso; e sabedoria para conhecer a diferença entre elas. Vivendo um dia de cada vez; desfrutando um momento de cada vez; aceitando que as dificuldades constituem o caminho à paz; aceitando, como Ele aceitou, este mundo tal como é, e não como Ele queria que fosse; confiando que Ele acertará tudo contanto que eu me entregue à Sua vontade; para que eu seja razoavelmente feliz nesta vida e supremamente feliz, com Ele, na próxima.

(Oração da Serenidade - Reinhold Niebuhr)

OFEREÇO

Aos meus pais, Adenir e Fátima, e à minha irmã, Luzia. Exemplos de força, caráter, amor e dedicação e serem seguidos. Obrigada pelo amor desmedido, pela compreensão e por nunca me deixarem desistir. Sem vocês nada teria sentido!

DEDICO

Ao meu marido, Júnior Merlino, pelo amor integralmente a mim dedicado, pelo apoio a cada instante, pela compreensão nos momentos em que estive ausente, por sempre me mostrar o lado bom nos momentos de dificuldade... Você é o meu “porto seguro”, a fonte de energia, amor e sabedoria em que me abasteço para continuar a caminhada. Você é a minha vida, e palavras não seriam capazes de expressar o meu amor por você. Eu te amo, e essa é mais uma de nossas conquistas, por que sem você nada seria possível e nem teria sentido!

AGRADECIMENTOS

A Deus, criador de todo o Universo, pela vida maravilhosa que tenho, pela saúde para sempre seguir em frente e por me dar força e sabedoria para tornar esse sonho realidade.

À Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV/UNESP) pela acolhida e estrutura no curso de mestrado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wanderley José de Melo, pela amizade, por todos os ensinamentos, estímulo, paciência e pelo exemplo de profissionalismo e dedicação a ser seguido.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Aos membros da Banca Examinadora, pela atenção e, principalmente, pelas críticas e sugestões que fizeram enriquecer este trabalho.

A todos aqueles que trabalham ou estagiam no Laboratório de Biogeoquímica do Departamento de Tecnologia, particularmente à Carol, Fabiana, Mirella e Sueli, por fazerem desse lugar, não apenas um ambiente de trabalho, mas sim, um ambiente de troca de experiências, companheirismo e crescimento profissional.

Ao grande amigo de mestrado, Fernando Giovannetti de Macedo, pela alegria, disposição, amor à profissão e por todo o incentivo e aprendizado que me proporcionou.

A Regimara e Lucilene, irmãs de coração que Deus enviou para tornar minha vida mais alegre. Obrigada por estarem sempre pertinho de mim (apesar da distância física...) e por toda a força e boas energias transmitidas. Sem vocês a minha caminhada seria difícil de mais. Amo vocês!

A Emília e Marlon, amigos que foram chegando de mansinho, entraram no meu coração e agora fazem parte da minha vida. Vocês são presentes especiais enviados por Deus.

Ao meu cunhado, Eudes, pelo apoio e incentivo, e aos meus sobrinhos, Arthur, Guilherme, Gustavo, Juliana, Leonardo e Mariana (de coração), pela alegria contagiante.

À família Berchieri Merlino pelo carinho e incentivo.

À minha vovó de coração, Nayr Volpe, por todo o cuidado e amor a mim dedicados.

Aos funcionários do Departamento de Tecnologia, Seção de Pós-Graduação, Biblioteca e Fazenda Experimental, por tornarem possível a realização do curso de mestrado.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e concretização deste sonho.

A todos vocês o meu muito obrigada!

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	iii
SUMMARY	v
CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
Introdução	1
Lodo de esgoto na agricultura	2
Metais pesados	4
Bário	9
Cádmio	10
Cromo	11
Chumbo	13
Extração sequencial de metais pesados	14
Objetivo geral	17
Referências	17
CAPÍTULO 2 - PRODUTIVIDADE E ESTADO NUTRICIONAL DE PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM LATOSSOLO QUE RECEBEU LODO DE ESGOTO POR ONZE ANOS	28
Resumo	28
Introdução	29
Material e métodos	30
Resultados e discussão	34
Conclusões	42
Referências	42
CAPÍTULO 3 – BÁRIO, CÁDMIO, CROMO E CHUMBO EM PLANTAS DE MILHO E EM LATOSSOLO APÓS APLICAÇÕES DE LODO DE ESGOTO POR ONZE ANOS	47
Resumo	47

Introdução	48
Material e métodos	49
Resultados e discussão	53
Conclusões	61
Referências	62
CAPÍTULO 4 - EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE BÁRIO, CÁDMIO, CROMO E CHUMBO EM LATOSSOLO APÓS ONZE ANOS DE APLICAÇÕES DE LODO DE ESGOTO ...	68
Resumo	68
Introdução	70
Material e métodos	72
Resultados e discussão	76
Conclusões	87
Referências	87

BÁRIO, CÁDMIO, CROMO E CHUMBO EM PLANTAS DE MILHO E EM LATOSSOLO QUE RECEBEU LODO DE ESGOTO POR ONZE ANOS CONSECUTIVOS

RESUMO – Rico em matéria orgânica e nutrientes, o lodo de esgoto tem despertado interesse na utilização agrícola com o intuito de substituir total ou parcialmente o uso de adubos minerais. Embora a utilização agrícola seja uma alternativa para sua disposição final, o lodo de esgoto pode conter elevadas concentrações de metais pesados, que são elementos potencialmente tóxicos às plantas, aos animais e aos homens, exigindo assim, uma avaliação cuidadosa da sua aplicação continuada ao solo. Nesse sentido, objetivou-se com este estudo avaliar os efeitos da aplicação do lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos em Latossolo Vermelho distrófico na produtividade do milho, no fornecimento de nutrientes à cultura, na concentração de Ba, Cd, Cr e Pb na folha para diagnose foliar, planta inteira (parte aérea + raiz) e nos grãos de milho, na distribuição de Ba, Cd, Cr e Pb no perfil do solo e na distribuição dos mesmos metais nas frações do solo (solúvel+trocável, adsorvida à superfície, matéria orgânica, óxidos de manganês, óxidos de ferro amorfo, óxidos de ferro cristalino e residual). O experimento foi desenvolvido em condições de campo, utilizando-se o delineamento experimental em blocos casualizados com 4 tratamentos e 5 repetições. Os tratamentos foram: T1= testemunha (sem lodo de esgoto e com fertilização mineral), T2= 5, T3= 10 e T4= 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, complementado com K. As amostras de folha para fins de diagnose foliar, solo, planta inteira e grãos foram obtidas, respectivamente, aos 60, 68, 80 e 123 dias após a emergência das plantas. A utilização do lodo de esgoto complementado com K, por onze anos consecutivos, em Latossolo Vermelho distrófico como fertilizante para a cultura do milho proporcionou produtividade superior a obtida com a fertilização mineral e também, ótima condição nutricional para as plantas, confirmando seu potencial agrícola como fonte de nutrientes. A aplicação de doses de lodo de esgoto de 10 e 20 t ha⁻¹, complementado com K, aumentou os teores de Ba, Cr e Pb na camada superficial do solo (0-0,10 m), mas não afetou os de Cd. As doses do

lodo de esgoto complementando com K não incrementaram a concentração de Cd, Cr e Pb na folha para diagnose foliar e de Ba, Cd, Cr e Pb nas plantas milho. A concentração de Ba na folha diagnose reduziu com a aplicação do resíduo. Os teores de Cd e Pb nos grãos de milho permaneceram abaixo dos limites estabelecidos para o consumo humano, a concentração de Cr não pode ser avaliada e nenhuma referência foi encontrada para a comparação do Ba. As maiores concentrações de Cd, Cr e Pb nas diferentes profundidades do solo foram encontradas nas frações óxidos de ferro cristalino e residual, ou seja, as frações com ligações químicas mais estáveis, indicando baixa disponibilidade desses elementos às plantas. As maiores concentrações de Ba ocorreram na fração solúvel+trocável, indicando possibilidade de sua disponibilidade para as plantas e de lixiviação. Nas frações solúvel+trocável, adsorvido à superfície, matéria orgânica e óxidos de manganês, principalmente os metais Cd e Cr foram encontrados em quantidades muito pequenas ou simplesmente não foram detectados. A aplicação do lodo de esgoto complementado com K alterou a distribuição, principalmente, de Ba e Cd na profundidade 0-0,10 m e de Cr na profundidade 0,10-0,20 m.

Palavras-Chave: biossólido, extração sequencial, metais pesados, nutrientes de plantas, poluição do solo, resíduo

BARIUM, CADMIUM, CHROMIUM AND LEAD IN MAIZE PLANTS AND IN AN OXISOL AS RECEIVED FOR ELEVEN CONSECUTIVE YEARS WITH SEWAGE SLUDGE

SUMMARY – Rich in organic matter and nutrients, sewage sludge has attracted attention for agricultural use in order to fully or partially replace the use of mineral fertilizers. Although agricultural use is an alternative to its final disposal, sewage sludge may contain high concentrations of heavy metals that are potentially toxic to plants, animals and men, and thus requiring a careful assessment for continuous application to the soil. In this sense, this study aimed to evaluate the effects of eleven annual applications of sewage sludge supplemented with K to a Typic Hapludox to maize productivity, nutrient supply to the plants, Ba, Cd, Cr and Pb concentration in maize diagnosis leaf, plant (aerial part + root) and grains, Ba, Cd, Cr and Pb distribution in the soil profile and the metals distribution in the soil fractions (soluble+exchangeable, surface adsorbed, organic matter, manganese oxides, amorphous iron oxides, crystalline iron oxides and residual fraction). The experiment was developed under field conditions, using a randomized block design with 4 treatments and 5 replications. The treatments were: T1= control (no sewage sludge and with mineral fertilization), T2= 5, T3= 10 and T4= 20 t ha⁻¹ sewage sludge, dried basis, complemented with K. The samples of diagnosis leaf, soil, plants and grains were obtained at 60, 68, 80 and 123 days after seedling emergence, respectively. The sewage sludge supplemented with K utilization for eleven consecutive years to a Typic Hapludox provided maize productivity similar to that achieved with mineral fertilizers and also promoted optimal nutritional condition for the plants, confirming its potential as a source of agricultural nutrients. The rates of 10 and 20 t ha⁻¹ sewage sludge supplemented with K increased soil Ba, Cr and Pb concentration in the topsoil (0-0.10 m), but did not affect Cd. The tested sewage sludge rates did not increase Cd, Cr and Pb concentrations in the diagnosis leaf or Ba, Cd, Cr and Pb concentration in maize plants. Barium concentration in the diagnosis leaf decreased with the waste application. The concentration of Cd and Pb in maize grains

remained under the limits set for human consumption, the concentration of Cr could not be evaluated and no reference was found for Ba comparison. The highest concentration of Cd, Cr and Pb in different soil depths were found in the crystalline iron oxides and residual fractions, the fractions with more stable chemical bonds, indicating therefore low availability of these elements to plants. The highest concentrations of Ba occurred in soluble+exchangeable fraction, indicating its availability to plants and leaching possibility. In the fractions soluble+exchangeable, adsorbed, organic matter and manganese oxides, the metals, especially Cd and Cr, were found in very small concentrations, or simply were not detected. Sewage sludge supplemented with K changed the metals distribution in soil profile, especially Ba and Cd at the depth 0-0.10 m and Cr at the depth 0.10-0.20 m.

Keywords: biosolid, sequential extraction, heavy metals, plant nutrients, soil pollution, waste

CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

INTRODUÇÃO

Como consequência do desenvolvimento tecnológico e do crescimento demográfico mundial nas últimas décadas, intensificaram-se as atividades industriais e agrícolas, bem como o extrativismo mineral e a urbanização, os quais causaram considerável aumento na produção de resíduos com potencial para poluição do ambiente, especialmente do solo (OLIVEIRA, 2008).

Se no passado os resíduos industriais e urbanos eram lançados diretamente no solo ou nos cursos d'água, atualmente, a consciência do homem vem sendo despertada para a necessidade de impedir ou reduzir os efeitos das práticas que causem problemas ao ambiente (MELO et al., 2001). Devido a isso, o tratamento de esgotos está se tornando uma prática rotineira. Porém, esse tratamento gera o lodo de esgoto, resíduo que possui constituição variável em função de sua origem (BERTONCINI & MATTIAZZO, 1999; MELO et al., 2007), sendo seu manuseio e disposição final uma das fases mais preocupantes do processo (BORGES & COUTINHO, 2004a).

A composição do lodo de esgoto está intimamente relacionada ao nível sócio-cultural da população, pois as características químicas dos resíduos que dão origem ao lodo de esgoto dependem de diversos fatores, tais como hábitos alimentares, nível de saneamento básico, estágio de desenvolvimento industrial, processo de tratamento empregado e qualidade do material gerado (BETTIOL & CAMARGO, 2000; SILVEIRA et al., 2003).

No Brasil, a produção de lodo de esgoto é bastante alta. Em 2001 essa produção girava em torno de 150 a 220 mil toneladas de matéria seca por ano, e estes números estão aumentando à medida que a coleta de esgoto também aumenta (ANDREOLI, 2001), podendo constituir mais uma ameaça ao meio ambiente, caso não sejam encontradas alternativas viáveis, do ponto de vista social, econômico e ambiental para sua utilização (SILVA et al., 2002).

São várias as alternativas de disposição final do lodo de esgoto, dentre elas estão a peletização, a incineração, a produção de energia (GOLDSTEIN et al., 1998) e a reutilização industrial (produção de agregado leve, fabricação de tijolos e cerâmica e produção de cimentos) (BETTIOL & CAMARGO, 2001), entretanto, o uso agrícola tem se mostrado como uma das mais promissoras, pois possibilita melhorias na qualidade do solo e redução de custos, devido à diminuição do uso de fertilizantes minerais (VAZ & GONÇALVES, 2002; MARTINS et al., 2003; GOMES et al., 2007).

LODO DE ESGOTO NA AGRICULTURA

O lodo de esgoto contém considerável percentual de matéria orgânica e de elementos essenciais às plantas, podendo substituir, ainda que parcialmente, os fertilizantes minerais e, graças a essas características, pode vir a desempenhar importante papel na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo (NASCIMENTO et al., 2004; CARNEIRO et al., 2005), e caracteriza-se como alternativa cada vez mais utilizada pelas companhias de saneamento, sobretudo por resolver em parte o problema da disposição final desse resíduo.

O lodo de esgoto tem sido usado como fertilizante em diversas culturas, tais como milho (GOMES et al., 2007; MELO et al., 2007), sorgo (REVOREDO & MELO, 2006), pupunha (BOVI et al., 2007), girassol (LOBO & GRASSI FILHO, 2007), mamona (BACKES et al., 2009), arroz (ANDRADE et al., 2008) e cana de açúcar (CAMILOTTI et al., 2007).

De maneira geral, os lodos de esgoto são pobres em potássio, portanto não são capazes de suprir as necessidades das plantas em relação a esse nutriente, havendo necessidade de complementação com uma fonte mineral. O lodo de esgoto também é rico em cálcio, especialmente quando se faz uso da cal no processo de produção, o que aumenta a preocupação relacionada ao K, uma vez que tais elementos são antagônicos (CEOLATO, 2007).

Quando empregado como fertilizante, além de atuar como fonte de nutrientes, exerce influência sobre as propriedades físicas do solo e, conseqüentemente, no desenvolvimento da planta. Promove, também, aumento na estabilidade dos agregados do solo, alterando sua estrutura (OLIVEIRA, 2000), na capacidade de retenção de água e de nutrientes (MELO et al., 2007), com reflexos nas características e distribuição das raízes e, proporciona diminuição na densidade e aumento em macroporosidade, o que possibilita maior aeração. Além disso, pode proporcionar aumento na CTC e pH e redução nas concentrações de Al trocável (MELO & MARQUES, 2000).

BERTON et al. (1989) observaram que a produção de matéria seca e a absorção de nutrientes por plantas de milho, em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos do estado de São Paulo, aumentaram de acordo com a dose de resíduo aplicada, paralelamente à redução nos teores de Al trocável, o que comprova a potencialidade deste resíduo como fonte de nutrientes e como agente de melhoria das propriedades do solo.

Outros diversos trabalhos têm demonstrado potencial desse resíduo em fornecer nutrientes, elevando a produtividade e a produção de matéria seca das culturas (LOBO & GRASSI FILHO, 2007; GOMES et al., 2007; BOVI et al., 2007; BACKES et al., 2009).

Grande parte dos nutrientes e elementos benéficos para o desenvolvimento e produção de plantas, existentes no lodo de esgoto, encontram-se na forma orgânica, e por isso são liberados ao solo gradativamente, por meio de processos oxidativos, o que aumenta a possibilidade de que esses nutrientes sejam absorvidos pelas plantas e diminua o risco de poluição ambiental (MELO & MARQUES, 2000).

A decomposição do lodo de esgoto pelos organismos do solo produz agentes complexantes que facilitam a movimentação de fosfatados combinados com elementos como Fe e Al, além de permitir melhor aproveitamento dos nutrientes pelas plantas em decorrência da lenta liberação dos mesmos por meio do processo de mineralização da matéria orgânica (LANGENBACH et al., 1994). Dessa forma, à medida que a decomposição da matéria orgânica se processa, os quelantes reagem com íons metálicos como Fe, Cr, Mn e Zn, promovendo a formação de complexos organo-metálicos. Tais complexos, formados a partir dos ácidos húmicos e fúlvicos, impedem

que metais como Zn, Mn, Fe e Cr participem de outras reações, muitas delas envolvendo fenômenos de fixação ou insolubilização (OLIVEIRA, 2008).

Portanto, se a alternativa de utilização agrônômica do lodo de esgoto é mais econômica e traz vantagens para a agricultura, coloca em risco o ambiente, uma vez que este resíduo pode conter teores elevados de metais pesados e de outros poluentes, dependendo da origem do esgoto tratado (OLIVEIRA, 2008).

Além da possibilidade de presença de metais pesados, o lodo de esgoto pode encerrar em sua constituição patógenos e parasitas, que também são fatores limitantes ao seu uso agrícola, principalmente na produção de hortaliças (SILVA et al., 2002), pois solos tratados com lodo de esgoto não podem ser considerados livres de patógenos por pelo menos um ano após a aplicação (JOFRE, 1997).

METAIS PESADOS

O termo “metal pesado” é atribuído a elementos químicos que apresentem densidade atômica maior do que 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20 (MARQUES et al., 2002). Esse termo também pode ser definido como sendo qualquer elemento (metal, semimetal ou não metal) que esteja associado a problemas de poluição (MARQUES et al., 2001). Esses elementos também podem ser chamados de “elementos traço” devido as suas baixas concentrações nas rochas da crosta terrestre, normalmente abaixo de 100 mg kg^{-1} (ALLOWAY, 1990).

Considerando-se que o termo metal pesado, geralmente, está associado com toxidez e poluição, é recomendável que se diferenciem os elementos essenciais, como Cu, Fe, Mn, Zn, B e Mo, daqueles não essenciais como Pb, Cd, Hg, As, etc., ainda que todos sejam classificados como metais pesados e potencialmente tóxicos (OLIVEIRA, 2008).

Nos solos, a presença dos metais pesados é normalmente generalizada em condições naturais e, na maioria das vezes estão presentes em concentrações ou formas que não oferecem risco ao meio ambiente, mas, as atividades humanas,

acabam de alguma forma, adicionando ao solo materiais que contêm esses elementos, os quais podem atingir concentrações muito altas, que comprometem a qualidade do ecossistema (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). As principais fontes antropogênicas de metais no solo são mineração e beneficiamento de metais, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, lodos de esgotos urbanos e/ou industriais, queima de combustíveis fósseis, águas residuárias, resíduos de indústrias de beneficiamento químico, manufaturação e disposição de artigos eletrônicos, de caça e pesca e de treinamento militar e de guerra (CAMARGO, et al. 2001).

Os metais pesados, assim como outros elementos químicos, quando lançados ao solo, interagem com componentes dos mesmos, podendo ser adsorvidos, lixiviados ou absorvidos pelas plantas, sendo que todos esses processos são relativamente complexos e governados por vários atributos químicos, físicos e mineralógicos do solo, além da concentração e de características inerentes ao mesmo (PIERANGELI, 1999).

A maneira como os metais pesados podem estar no solo é determinada pelas propriedades de cada metal e por atributos do solo, como pH, potencial redox, textura, mineralogia das argilas, CTC, quantidade e natureza dos componentes orgânicos da fase sólida e da solução, competição de outros metais pelos sítios de adsorção e quelação, temperatura do solo e atividade microbiana (PIERZYNSKI et al., 1994).

Embora a utilização agrícola do lodo de esgoto seja uma alternativa potencial para sua disposição final, esse resíduo pode conter elementos potencialmente tóxicos às plantas, aos animais e ao homem, de tal modo que esta prática tem levado a um acúmulo de metais pesados nos solos como tem sido observado para Cd, Cr, Pb, Ni e Zn (KREBS et al., 1998), o que constitui uma das limitações ao uso agrícola.

O acúmulo de metais pesados no solo devido à aplicação de lodo de esgoto (IPPOLITO & BARBARICK, 2006; REVOREDO & MELO, 2006; OLIVEIRA, 2008) e a possibilidade de transferência de tais elementos às plantas, uma das vias para chegar à cadeia alimentar humana, é motivo de grande preocupação e de muitos projetos de pesquisa (ANJOS & MATTIAZZO, 2000; MELO, 2002; RANGEL, 2003; BORGES & COUTINHO, 2004a).

Desta forma, a utilização do lodo de esgoto em solos exige um manejo adequado para que a produtividade seja máxima e não haja problemas de degradação e poluição do solo, da água e do meio ambiente (OLIVEIRA, 2008).

Nas plantas, o acúmulo de metais pesados depende de uma série de fatores como: reação do solo, natureza do metal, teor de matéria orgânica e capacidade do solo em reter cátions (MCBRIDE, 1995).

O acúmulo de metais pesados no tecido vegetal varia de uma espécie para outra, e em geral, a sequência decrescente de acúmulo de metais pesados é: $Ni > Zn > Pb > Mn > Cu$ (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). 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 (RANGEL et al., 2006).

Existem dois aspectos importantes a serem considerados com relação ao comportamento dos metais pesados adicionados ao solo via lodo de esgoto, no sistema solo-planta: o primeiro é que o lodo de esgoto desempenha, simultaneamente, papel de fonte e agente imobilizador dos metais pesados no solo; e o segundo é que a absorção de metais pesados pelas plantas em função das taxas de aplicação do resíduo tem apresentado diferentes tipos de resposta incluindo comportamentos lineares, assintóticos, efeitos negativos ou simplesmente inexistentes (PAGE et al., 1987). Por isso, duas teorias têm sido propostas para avaliar o potencial de acúmulo dos metais pesados adicionados ao solo via lodo de esgoto: a do platô e a da bomba relógio. De acordo com a teoria do platô, as concentrações de metais nos tecidos das plantas atingiriam um platô com o aumento dos teores dos metais pesados em solos adubados com lodo de esgoto, permanecendo nesse patamar até o término das aplicações (COREY et al., 1987). Na teoria da bomba relógio as concentrações de metais nos tecidos das plantas podem não alcançar o platô, e após o encerramento das aplicações de lodo de esgoto, com os processos de degradação do C-orgânico e a acidificação natural do solo, os metais pesados ora indisponíveis, passariam a formas solúveis e disponíveis às plantas (MCBRIDE, 1995).

Em alguns países, órgãos governamentais regulam os limites máximos de teores de metais pesados no lodo de esgoto e outros resíduos para que estes possam ser

aplicados no solo, mas esses limites normalmente são baseados nos teores totais dos elementos no resíduo, sem levar em consideração as características químicas e físicas do solo (BORGES & COUTINHO, 2004b).

No estado de São Paulo, as normas anteriormente utilizadas, adotadas pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) que regulamentavam a elaboração de projetos, implantação e operação de sistemas de aplicação de lodo de esgoto em áreas agrícolas foram baseadas na legislação americana da United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1993) denominada 40 CFR 503. Após um acidente ocorrido em Brasília (DF), devido a um projeto amparado por estas normas, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução 375 de 2006, adotou novas medidas pertinentes ao uso do lodo de esgoto na agricultura, definindo novas concentrações de metais permissíveis no lodo de esgoto e no solo para uso do resíduo na agricultura (Tabela 1), e embora os valores máximos permitidos dos metais pesados tenham sido reduzidos, restaram algumas lacunas a serem preenchidas (MACEDO, 2009). Dessa forma, é indispensável o envolvimento dos órgãos de pesquisa e ensino nos estudos sobre os efeitos do lodo de esgoto nos solos de regiões de clima tropical, bem como os seus impactos no ambiente. Esses estudos devem ser executados preferencialmente em condições de campo, por longos períodos de tempo e por equipes multidisciplinares (BETTIOL & CAMARGO, 2005). No Brasil este tipo de pesquisa é muito relevante, pela falta de informação sobre a qualidade dos lodos gerados nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e pela falta de informações sobre o comportamento dos metais em solos de regiões tropicais e subtropicais.

Tabela 1. Concentração máxima de metais pesados permitida no lodo de esgoto ou produto derivado e cargas acumuladas permitidas pela aplicação de lodo de esgoto ou produto derivado em solos agrícolas.

Elemento	Concentração máxima no lodo de esgoto (mg kg ⁻¹ , base seca)	Carga máxima acumulada permitida em solo agrícola (kg ha ⁻¹)
Arsênio	41	30
Bário	1300	265
Cádmio	39	4
Chumbo	300	41
Cobre	1500	137
Cromo	1000	154
Mercúrio	17	1,2
Molibdênio	50	13
Níquel	420	74
Selênio	100	13
Zinco	2800	445

Fonte: CONAMA (2006)

A lista de metais pesados é extensa e por isso esse trabalho procurou abordar com maior ênfase apenas alguns deles, cujas características químicas estão expressas na Tabela 2 e no texto a seguir.

Tabela 2. Características químicas do bário, cádmio, cromo e chumbo.

Elemento	Símbolo	Nº atômico	Peso atômico	Densidade (g cm ⁻³)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Bário	Ba	56	137,30	3,06	850,0	1140
Cádmio	Cd	48	112,40	8,64	320,9	767
Cromo	Cr	24	51,60	7,10	1615,0	2200
Chumbo	Pb	82	207,19	11,35	327,5	1620

Fonte: adaptado de MARQUES et al. (2001)

Bário

O Ba é um metal pertencente à família dos alcalinos terrosos (ROCHA-FILHO & CHAGAS, 1999), macio, de aspecto branco-prateado e altamente eletropositivo. É emitido na atmosfera principalmente por processos industriais envolvidos em mineração, refinamento e produção de Ba e bases de Ba para produtos químicos e, como resultado da combustão de carvão e óleo (USEPA, 2005a).

O Ba é ainda um elemento pouco estudado em solos tratados com lodo de esgoto, mas na natureza ele normalmente ocorre associado a outros elementos e as principais formas existentes são o sulfato e o carbonato de Ba ($BaSO_4$ e $BaCO_3$). Ele também está presente em pequenas quantidades em rochas ígneas semelhantes a feldspatos e micas (USEPA, 2005a).

A solubilidade e mobilidade do Ba é maior em solos arenosos, aumentando com a redução do pH e da quantidade de matéria orgânica. Ele pode reagir com metais, óxidos e hidróxidos do solo, limitando assim sua mobilidade e aumentando sua adsorção. O Ba solúvel pode reagir com os sulfatos e carbonatos da água formando sais insolúveis (sulfatos e carbonatos de Ba) e, em solos com elevado conteúdo de sulfato e carbonato de cálcio sua mobilidade é reduzida (USEPA, 2005a). O Ba também é incapaz de formar complexos solúveis com materiais húmicos e fúlvicos (WHO, 2001), o que também reduz sua mobilidade.

Compostos de Ba com acetato e nitrato são relativamente solúveis, enquanto que compostos com carbonato, cromato, fluoreto, oxalato, fosfato e sulfato são insolúveis em água (WHO, 2001).

A concentração de Ba no solo, em escala mundial, varia de 19 a 2368 mg kg⁻¹, podendo ser mobilizado em diferentes condições (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

Apesar de comumente estar presente nas plantas, aparentemente não é um componente essencial dos tecidos vegetais. A concentração de Ba nas plantas varia de 1 a 198 mg kg⁻¹, ocorrendo em concentrações elevadas em folhas de cereais e legumes e em baixas concentrações em grãos e frutos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

O Ba, assim como o Pb e o Cd, não são essenciais aos seres vivos do ponto de vista biológico e são considerados muito tóxicos quando estão presentes no ambiente, mesmo em baixas concentrações, porque são acumulativos nos organismos dos homens e dos animais (CUNHA & MACHADO, 2004). Os sintomas do envenenamento por Ba são dores abdominais, diarreia, vômitos, náuseas, agitação, ansiedade, astenia, lipotimia (desmaio), sudorese, tremores, fibrilação (tremor) muscular, hipertonia (aumento da tensão) dos músculos da face e pescoço, dispnéia (dificuldade respiratória), arritmia cardíaca, parestesias (desordens nervosas caracterizadas por sensações anormais e alucinações sensoriais) de membros inferiores e superiores, crises convulsivas e coma (TUBINO & SIMONI, 2007).

Cádmio

O Cd é um elemento metálico branco-azulado, muito dúctil e que pode facilmente se reduzir a folhas ou fios delgados (FERNANDES et al, 1996).

É um dos metais pesados mais tóxicos para plantas e animais (ALLOWAY, 1990), sendo conhecido por não apresentar papel metabólico nesses indivíduos (BARCELÓ & POSCHENRIEDER, 1992).

Contaminações ambientais são frequentes em áreas de rejeito de minério de Zn, composto de lixo e lodo de esgoto, indústrias de plástico e lubrificante e, em alguns casos, na aplicação de fertilizantes fosfatados ricos em Cd (BERGMANN, 1992).

O Cd é um elemento pouco móvel no solo (MELO et al., 2001), está intimamente ligado a matéria orgânica e sua retenção correlaciona-se com o pH, CTC, superfície específica e força iônica (BORGES, 2002). Apresenta elevada afinidade com S e Zn e, em ambiente ácido apresenta maior mobilidade que o Zn. A valência mais importante do Cd no ambiente é 2+, e os fatores mais importantes para o controle da mobilidade desse íon são pH e potencial de oxidação (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Sua disponibilidade para as plantas é reduzida pela presença da matéria orgânica, de

argilas silicatadas, de hidróxido de Fe e Al, por carência de aeração do solo; e é dependente do pH do solo (BERTON, 1992).

A concentração de Cd em rochas sedimentares e magmáticas gira em torno de $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$, e a concentração média em solos não contaminados, em escala mundial, está entre $0,06$ e $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

Apesar de não ser um elemento essencial para os processos metabólicos, ele é efetivamente absorvido pelos sistemas radicular e foliar, e também é altamente acumulado nos organismos do solo. O Cd é relativamente muito móvel nas plantas, apesar de sua translocação nos tecidos vegetais ser restrita por ser facilmente aprisionado, principalmente, em sítios de troca de compostos ativos da parede celular (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

Os principais sintomas de toxicidade de Cd em plantas são: característica de deficiência de Fe, que pode ser causada pela competição entre os dois cátions por sítios de absorção na membrana plasmática (FOY et al., 1978), margens marrons em folhas, pecíolos e veias avermelhadas, folhas enroladas e raiz atrofiada, severa redução no crescimento da raiz, redução da condutividade da haste causada pela deterioração dos tecidos do xilema, clorose (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992), redução do crescimento e da taxa de fotossíntese, e alterações tanto enzimáticas quanto metabólicas (BARCELÓ et al., 1988).

No organismo humano, é altamente tóxico e acumulativo, podendo causar osteomacia, calcificação nos rins, deformação óssea, disfunção renal, câncer, doenças cardiovasculares, retardamento de crescimento e morte (CUNHA & MACHADO, 2004).

Cromo

O Cr é o 21º elemento mais comum na crosta terrestre (USEPA, 2005b). É um metal cinzento (FERNANDES et al., 1996) e não possui essencialidade comprovada na nutrição das plantas, mas já foram observados efeitos positivos no crescimento de plantas com a aplicação de pequenas quantidades de Cr solúvel ao solo (KABATA-

PENDIAS & PENDIAS, 1992). Esse elemento também é requerido pelos microrganismos em alguns processos metabólicos específicos (CASTILHO et al., 2001).

A contaminação de Cr existente na superfície do solo é originada de várias fontes, dentre as quais, as principais são os resíduos industriais (pigmentos a base de Cr, resíduos de curtume e resíduos de manufaturação de couro) e lodos de esgoto municipais (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

No solo, o destino do Cr é dependente da especiação do metal, que se dá em função do potencial redox e do pH do solo. Na maioria dos solos há predomínio de Cr^{3+} devido à rápida redução de Cr^{6+} (solúvel) para Cr^{3+} (insolúvel). O Cr^{3+} apresenta baixa solubilidade e reatividade, resultando em baixa mobilidade no ambiente e baixa toxicidade para os organismos vivos. Sob condições oxidantes, o Cr^{4+} pode estar presente no solo na forma de íon cromato ou cromato ácido, formas relativamente solúveis, móveis e tóxicas para os organismos vivos (ATSDR, 2000; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

A quantidade de Cr em rochas ígneas e sedimentares varia em uma faixa de 5 a 120 mg kg^{-1} . A maior parte do Cr^{3+} está presente no mineral cromita (FeCr_2O_4) ou em outras estruturas, substituindo Fe ou Al. De maneira geral, o Cr^{3+} assemelha-se ao Fe^{3+} e Al^{3+} em tamanho iônico e forma geoquímica (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

Nas plantas, a absorção e translocação de Cr variam de acordo com a espécie. Devido a sua afinidade por cargas negativas, ele é imobilizado, principalmente, nas raízes e não na superfície radicular. Os sintomas de toxicidade manifestam-se como inibição do crescimento, clorose nas folhas jovens, folhas pequenas de coloração vermelho-amarronzada ou púrpura, lesões necróticas e injúrias nas raízes (BERGMANN, 1992; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

Em humanos, o Cr é importante para o metabolismo dos açúcares; a sua deficiência no organismo pode levar à neuropatia periférica, diabetes, ansiedade, fadiga e problemas de crescimento, porém, seu excesso (em nível de nutriente) pode causar dermatites, úlcera, problemas renais e hepáticos (MERTZ, 1993; CUNHA & MACHADO, 2004). O Cr^{6+} em altas concentrações na água pode causar câncer (CUNHA & MACHADO, 2004).

Chumbo

O Pb é um metal azulado, mole, flexível e pesado (FERNANDES et al., 1996). É um elemento calcófilo (afinidade com o enxofre) e por isso, isolado ou combinado com outros metais, forma diversos minerais sulfetados (KREUSCH, 2005).

Dentre os metais pesados, o Pb tem se destacado como um dos maiores poluentes do meio, o que pode ser atribuído, principalmente, ao seu largo uso industrial (indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, tintas e corantes) (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). As fontes antropogênicas são responsáveis por 96% das emissões de Pb ao ambiente, o que corresponde a 1,16 milhão de toneladas de Pb por ano nos ecossistemas terrestres e aquáticos (CAMARGO et al., 2001).

O Pb está intimamente ligado a matéria orgânica que apresenta cerca de 43% do total presente no solo, limitando sua mobilidade, e o restante encontra-se ligado a outros compostos como óxidos e hidróxidos de Fe e Al, carbonatos e fosfatos (XIAN, 1989). O íon Pb^{2+} pode formar complexos com compostos húmicos do solo e o aumento de valor do pH do solo eleva, provavelmente, a capacidade da matéria orgânica em complexar esse metal (BORGES & COUTINHO, 2004a).

A ocorrência natural de Pb na crosta terrestre é de aproximadamente 15 g por tonelada ou 0,002%. A concentração de Pb em rochas magmáticas e sedimentos argiláceos gira em torno de 10 a 40 $mg\ kg^{-1}$ e, em rochas ultramáficas e sedimentos calcários gira em torno de 0,1 a 10 $mg\ kg^{-1}$. Na camada superficial de solos de diferentes países a concentração de Pb varia de 3 a 189 $mg\ kg^{-1}$ (USEPA, 2005c).

A reabilitação de solos contaminados com esse elemento é de grande importância, visto ser forte a pressão que este contaminante exerce no equilíbrio e na qualidade dos ecossistemas (NOGUEIROL, 2008).

Apesar de não ser um elemento essencial às plantas, o Pb é facilmente absorvido e acumulado em suas diferentes partes. O excesso de Pb no solo pode causar diferentes sintomas de toxicidade em plantas, como por exemplo, folha verde escura, murchamento das folhas velhas, folhagem deprimida, raízes curtas (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992), redução de crescimento, clorose e escurecimento do

sistema radicular, além de inibir a fotossíntese, alterar a nutrição mineral e o balanço hídrico, modificar o estado hormonal e afetar a estrutura e permeabilidade da membrana (SHARMA & DUBEY, 2005).

Os sintomas da toxicidade de Pb em animais incluem perda de apetite e de peso, depressão e diarreia (GUPTA & GUPTA, 1998). O Pb é de efeito cumulativo, pode causar danos irreversíveis ao cérebro, principalmente em crianças, hiperatividade, retardamento de crescimento, anemia, tumores renais (CUNHA & MACHADO, 2004) e, se ingerido por muito tempo pode ser letal.

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE METAIS PESADOS

O impacto da contaminação e/ou poluição dos solos por metais pesados não deve ser avaliado somente pela sua concentração total, mas pela sua biodisponibilidade, que é uma propriedade relacionada à sua mobilidade no solo e absorção pelas plantas (COSTA et al., 2007). Para prever o destino dos metais pesados no solo, a longo prazo, é imprescindível o conhecimento de suas principais formas e prováveis transformações no ambiente (BECKETT, 1989).

Os metais pesados estão presentes no solo em uma grande variedade de formas, cada uma delas com um grau de disponibilidade para as plantas e de mobilidade vertical no perfil do solo, colocando em risco as águas subterrâneas. Por isso, esforços têm sido feitos pelos pesquisadores no sentido de quantificar os metais compartimentados nas diferentes frações do solo, particularmente aquelas consideradas mais solúveis e, por isso, móveis e biodisponíveis, uma vez que podem lixiviar e poluir as águas subterrâneas ou atingir a cadeia alimentar por meio da absorção pelas plantas (ROSS, 1994).

No solo, os metais pesados podem estar adsorvidos às partículas do solo ou estar presentes como íons-livres ou como complexos organo-minerais. O movimento de metais em solos que receberam aplicações de resíduos depende da composição desse

resíduo e, as frações solúvel e trocável são as mais importantes em relação à poluição do lençol freático e à nutrição de plantas (SASTRE et al., 2001).

Uma técnica que tem sido utilizada para definir a proporção do metal associado a cada componente da fase sólida dos solos é a extração sequencial ou fracionamento de metais pesados (MATTIAZZO et al., 2001). Essa técnica tem se mostrado bastante útil para avaliação da disponibilidade e formas de metais em solos tratados com lodo de esgoto (OLIVEIRA et al., 2003). Os resultados obtidos são algumas vezes conflitantes em decorrência dos diferentes métodos utilizados, das características diversas dos lodos de esgoto e da própria complexidade das reações solo-lodo (ARAÚJO & NASCIMENTO, 2005).

A concentração total de metais nos solos pode ser utilizada como indicativo dos efeitos da aplicação agrícola de lodo de esgoto, porém não pode refletir sua biodisponibilidade. A determinação das espécies em solução, bem como a distribuição dos metais na fase sólida, obtida por meio da extração sequencial são ferramentas úteis para avaliar as mudanças no comportamento desses elementos em resposta à aplicação de lodo de esgoto (SILVEIRA, 2002).

Os metais contidos em um material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas, e podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados. Cada método apresenta um conjunto de reagentes que deve atacar especificamente a forma geoquímica para o qual foi escolhido (TESSIER et al., 1979).

A extração sequencial, embora use procedimentos trabalhosos e que consomem longo tempo, permite obter informações detalhadas sobre a origem, o modo de ocorrência, a biodisponibilidade, os fluxos o potencial de mobilidade e o transporte dos metais em ambientes naturais, além da fitotoxidez, dinâmica dos elementos-traços e transformações entre as diferentes formas químicas em solos poluídos ou agrícolas (MILLER et al. 1986; SHIOWATANA et al., 2001).

Por ser um fracionamento químico, apresenta resultados que são dependentes das características do processo de extração como tipo, concentração e pH dos reagentes; relação amostra/extrator; tempo de extração e temperatura; método de agitação e separação de formas, entre outros e, apesar de ser amplamente utilizada

para o estudo de muitos materiais sólidos como o solo, sedimentos e resíduos sólidos, não há ainda uniformidade entre os procedimentos (SHIOWATANA et al., 2001).

Quando se trata das soluções extratoras utilizadas nos procedimentos de extração sequencial, observa-se que à medida que foram surgindo limitações decorrentes do uso de determinados extratores, estes foram sendo substituídos, a fim de tornar o processo de extração menos sujeito a erros (ANDRÉ, 2003).

A extração sequencial introduzida por TESSIER et al. (1979) baseava-se em extrações em cinco estágios que eram a fase solúvel em água ou trocável, associada aos carbonatos, adsorvida em óxidos de Mn e Fe, associada com a matéria orgânica insolúvel e, finalmente, a camada de silicatos, mas, várias modificações foram feitas neste método nos últimos anos, visando maior adaptação às diferentes condições de solo e especificidade desejada por cada pesquisador (COSTA et al., 2002).

As frações consideradas na maioria dos procedimentos são a trocável, a associada aos carbonatos, a associada aos óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, a ligada à fração orgânica e a residual (ANDRÉ, 2003). A fração solúvel/trocável é considerada a mais móvel e biodisponível e a fração residual a menos móvel e, conseqüentemente menos biodisponível. O conteúdo total do elemento fornece o conhecimento da sua reserva no solo, enquanto a fração solúvel/trocável é uma medida mais direta da probabilidade de eventuais efeitos prejudiciais ao ambiente (CAMARGO et al., 2000).

O estudo de fracionamento dos metais em solos tratados com lodo de esgoto realizado por BORGES & COUTINHO (2004b) mostrou que a maior parte dos metais encontrava-se nas frações com ligações mais estáveis (óxidos e residual), tendo as frações trocável e orgânica apresentado menor representatividade, em relação ao total encontrado.

ARAÚJO & NASCIMENTO (2005) avaliando a distribuição de Zn entre diferentes frações de solos incubados com lodo de esgoto, observaram que após 180 dias de incubação do lodo de esgoto com o solo, os maiores teores de Zn foram encontrados nas frações: residual > matéria orgânica > trocável > óxidos de ferro cristalino > óxidos de ferro amorfo.

GAIVIZZO (2001) estudou os efeitos da aplicação de lodo petroquímico, durante seis anos, sobre a mobilidade de Cu, Pb, Ni, Zn e Cd em um Argissolo Vermelho-amarelo eutrófico, e a sua relação com as formas químicas dos metais no solo nove anos após a última aplicação. As extrações sequenciais revelaram maiores quantidades de Cu e Pb nas frações orgânica e residual; o Ni e o Zn ocorreram principalmente na fração mineral, enquanto que o Cd distribuiu-se equitativamente entre a fração mineral e a orgânica.

IPPOLITO & BARBARICK (2006) monitoraram as concentrações de Ba em solo tratado com lodo de esgoto, onde foram realizadas aplicações bianuais do resíduo no período de 1982 a 2003, sendo utilizadas doses de 0 a 26,8 t ha⁻¹ (base seca) por aplicação. Os autores observaram que o Ba total no solo aumentou com o aumento nas doses de lodo de esgoto e através de investigação com microscopia eletrônica verificaram complexos Ba-S na superfície do solo, provavelmente BaSO₄. A extração sequencial realizada sugeriu um incremento de Ba na subsuperfície do solo com BaCO₃ precipitado.

OBJETIVO GERAL

Objetivou-se com este estudo avaliar o potencial do lodo de esgoto em fornecer nutrientes e metais pesados (Ba, Cd, Cr e Pb) às plantas de milho, bem como conhecer a distribuição desses metais em Latossolo Vermelho distrófico que recebeu doses de lodo de esgoto por onze anos consecutivos, o que dará subsídios para a definição de uma política de aplicação do lodo de esgoto no solo com a finalidade de substituir, pelo menos em parte, a adubação mineral.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils**. New York: John Wiley & Sons, 1990. 339p.

ANDRADE, A.F.M.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAGALHÃES, M.O.L.; NASCIMENTO, V.S.; MAZU, N. Zinco, chumbo e cádmio em plantas de arroz (*Oryza Sativa* L.) cultivadas em solo após adição de resíduo siderúrgico. **Ciência Rural**, v.38, p.1877-1885, 2008.

ANDRÉ, E.M. **Distribuição de Cu, Fe, Mn e Zn em Latossolo Tratado com vermicomposto de lixo urbano e sua relação com fitodisponibilidade**. 2003. 94f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

ANDREOLI, C.V. **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. 1 ed. São Carlos: Editora Rima, 2001. 282p.

ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.57, p.769-776, 2000.

ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Redistribuição entre frações e teores disponíveis de zinco em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, p.635-644, 2005.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for chromium**. Syracuse: U. S. Department of Health & Human Services, 2000.

BACKES, C.; LIMA, C.P.; FERNANDES, D.M.; GODOY, L.J.G.; KIIHL, T.A.M.; VILLAS BÔAS, R.L. Efeito do lodo de esgoto e nitrogênio na nutrição e desenvolvimento inicial da mamoneira. **Bioscience Journal**, v.25, p.90-98, 2009.

BARCELÓ, J; VASQUES, M; POSCHENRIEDER, C. Structural and ultrastructural disorders in cadmium treated bush bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.). **New Phytologist**, v.108, p.37-49, 1988.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. **Suelo y Planta**, v.2, p.345-361, 1992.

BECKETT, P.H. The use of extractants in studies on traces metals in soil, sewage sludge, and sludge-treated soil. **Advances in Soil Science**, v.9, p.143-176, 1989.

BERGMANN, W. **Nutritional disorders of plants: developments, visual and analytical diagnosis**. New York: Gustav Fischer Verlag Jena, 1992. 741 p.

BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23; p.737-744, 1999.

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

BERTON, R.S. **Fertilizantes e poluição**. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20. 1992, Piracicaba.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. 312p.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. **Lodo de esgoto na agricultura: Potencial de uso e problemas**. 2005. Disponível em: < <http://www.iac.sp.gov.br/ECS/WORD/LodoInstituto deEducacaoTecnologica.htm>>. Acessado em: 06/01/2009.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. Reciclagem de lodo de esgoto na agricultura. In: MELO, I.S.; SILVA, C.; SCRAMIN, S.; SPESSOTO, A. (Eds.) **Biodegradação**. Jaguariúna: EMBRAPA–CNPMA, 2001. 440p.

BORGES, M. **Extratibilidade do cádmio: influência de atributos de solos muito intemperizados em extratores convencionais e potencialidade de ácidos orgânicos de baixo peso molecular**. 2002. 88f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I - fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.543-555, 2004b.

BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de bio sólido. II – disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.557-568, 2004a.

BOVI, M.L.A.; GODOY JÚNIOR, G.; COSTA, E.A.D.; BERTON, R.S.; SPIERING, S.H.; VEGA, F.V.A.; CEMBRANELLI, M.A.R.; MALDONADO, C.A.B. Lodo de esgoto e produção de palmito em pupunheira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.153-166, 2007.

CAMARGO, M.S.; ANJOS, A.R.M.; ROSSI, C.; MALAVOLTA, E. Adubação fosfatada e metais pesados em Latossolo cultivado com arroz. **Scientia Agricola**, v.57, p.513-518, 2000.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.van; ABREU, C.A. (Eds.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. 222p.

CAMILOTTI, F.; MARQUES, M.O.; ANDRIOLI, I.; SILVA, A.R.; TASSO JUNIOR, L.C.; NOBILE, F.O. Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. **Engenharia Agrícola**, v.27, p.284-293, 2007.

CARNEIRO, C.; SOTOMAIOR, A.P.; ANDREOLI, C.V. Dinâmica de nitrogênio em lodo de esgoto sob condições de estocagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, p.987-994, 2005.

CASTILHO, D.D.; GUADAGNIN, C.A.; SILVA, M.D.; LEITZKE, V.W.; FERREIRA, L.H.; NUNES, M.C. Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.7, p 121-124, 2001.

CEOLATO, L.C. **Lodo de esgoto líquido na disponibilidade de nutrientes e alterações dos atributos químicos de um Argissolo**. 2007. 52f. Dissertação

(Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agronômico de Campinas, Campinas.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em 30/01/2008.

COREY, R.B.; KING, L.D.; LUE-HING, C.; FANNING, D.S.; STREET, J.J.; WALKER, J.M. Effects of sludge properties on accumulations of trace elements by crops. In: PAGE, A.L.; LOGAN, T.J.; RYAN, J.A. (eds.). **Land application of sludge: Food chain implications**. Chelsea: Lewis Publishers, 1987. p.25-51.

COSTA, A.C.S.; ALMEIDA, V.C.; LENZI, E.; NOZAKI, E.L. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. **Química Nova**, v.25, p.548-552, 2002.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. Fracionamento seqüencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v.37, p.1323-1328, 2007.

CUNHA, F.G.; MACHADO, G. J. **Estudos de geoquímica ambiental e o impacto na saúde pública no município de São Gonçalo do Piauí, estado do Piauí**. Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica “PGAGEM”. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2004, 37p. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo_geoq_amb.pdf>. Acesso em 24/06/2009.

FERNANDES, F.; LUFT, C.P.; GUIMARÃES, F.M. **Dicionário Brasileiro Globo**. 42.ed. São Paulo: Globo, 1996.

FOY, C.D.; CHANEY, R.L.; WHITE, M.C. The physiology of metal toxicity in plants. **Annual Review of Plant Physiology**, v.29, p.511-566, 1978.

GAIVIZZO, L.H.B. **Fracionamento e mobilidade de metais pesados em solo com descarte de Iodo industrial**. 2001. 123f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GOLDSTEIN, N.; GLENN, J.; MADTES, C. Biosolids management update. **Biocycle**, v.39, p.69-72, 1998.

GOMES, S.B.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M. Produtividade e composição mineral de plantas de milho em solo adubado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11, p.459-465, 2007.

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

IPPOLITO, J.A.; BARBARICK, K.A. Biosolids affect soil barium in a dryland wheat agroecosystem. **Journal Environmental Quality**, v.35, p.2333-2341, 2006.

JOFRE, J. Regrowth of faecal coliforms and salmonellae in stored biosolids and soil amended with biosolids. **Water Science Technology**, v.35, p.269-275, 1997.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 2.ed. Florida: CRC Press, 1992. 365p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 3.ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413p.

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

KREUSCH, M.A. **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**. 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

LANGENBACH, T.; PFEIFER, W.; FREIRE, L.R.; SARPA, M.; PAIM, S. Heavy metals in sludge from the sewage treatment plant of Rio de Janeiro. **Environmental Technology**, v.5, p.997-1000, 1994.

LOBO, T.F.; GRASSI FILHO, H. Níveis de lodo de esgoto na produtividade do girassol. **Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal**, v.7, p.16-25, 2007.

MACEDO, F.G. **Propriedades químicas de um Latossolo tratado com lodo de esgoto e efeitos na cultura do milho**. 2009. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N.; SCHULZE, D.G. Trace elements in Cerrado soils. In: ALVAREZ, V.V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v.2, p.103-142.

MARQUES, M.O.; MELO, W.J.; MARQUES, T.A. Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. (Eds.). **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: SABESP, 2001. p.365-403.

MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C.; CAMARGO, O.A.; CANTARELLA H. Produção de grão e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.563-574, 2003.

MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Eds.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. 222p.

MCBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? **Journal Environmental Quality**, v.24, p.5-18, 1995.

MELO, V.P. **Propriedade química e disponibilidade de metais pesados para a cultura do milho em dois Latossolos que receberam a adição de biossólidos**. 2002. 134f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

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

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; MELO, V.P. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. (Ed.s). **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: SABESP, 2001. p.289-363.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Eds.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. 312p.

MERTZ, W. Chromium in human nutrition: a review. **Journal Nutrition**, v.123, p.626-633, 1993.

MILLER, W.P.; MARTENS, D.C.; ZELASNY, L.W. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. **Analytical Chemistry**, v.50, p.598-601, 1986.

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**, v.28, p.385-392, 2004.

NOGUEIROL, R.C. **Extração sequencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn**. 2008. 123f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.171-181, 2003.

OLIVEIRA, F.C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 247f. Tese

(Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

OLIVEIRA, L.R. **Metais pesados e atividade enzimática em Latossolos tratados com lodo de esgoto e cultivados com milho.** 2008. 108f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

PAGE, A.L.; LOGAN, T.J.; RYAN, J.A. **Land application of sludge: food chain implications.** Chelsea: Lewis Publishers, 1987. 168p.

PIERANGELLI, M.A.P. **Chumbo em Latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito do pH e força iônica.** 1999. 108p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. **Soils and environmental quality.** Boca Raton: Lewis, 1994. 313p.

RANGEL, O.J.P. **Disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo cultivado com milho após a aplicação de lodo de esgoto.** 2003. 88 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

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

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

ROCHA-FILHO, R.C.; CHAGAS, A.P. Sobre os nomes dos elementos químicos, inclusive dos transférmios. **Química Nova**, v.22, p.769-773, 1999.

ROSS, S.M. Retention, Transformation and Mobility. In: ROSS, S.M. (Ed.) **Toxic metals in soil-plant systems.** London: Willey, 1994. p.94-139.

SASTRE, I.; VICENTE, M.A.; LOBO, M.C. Behaviour of cadmium and nickel in soil amended with sewage sludge. **Land Degradation and Development**, v.12, p.27-33, 2001.

SHARMA, P.; DUBEY, R.S. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v.17, p. 35-52, 2005.

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

SILVA, J.E.; RESCK, D.V.S.; SHARMA, R.D. Alternativa para o biossólido produzido no Distrito Federal. I Efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.487-495, 2002.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; GUILHERME, L.R.G. Biosolids and heavy metals in soils. **Scientia Agricola**, v.60, p.793-806, 2003.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em Latossolos tratados com biossólido**. 2002. 166f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

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

TUBINO, M.; SIMONI, J.A. Refletindo sobre o caso celobar®. **Química Nova**, v.30, p.505-506, 2007.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological soil screening levels for barium**. Washington: EPA, 2005a. 80p. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/homepage/eco-ssl_barium.pdf>. Acesso em 18/02/2008.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological soil screening levels for chromium.** Washington: EPA, 2005b. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/homepage/eco-ssl_chromium.pdf>. Acesso em 1/10/2008.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological soil screening levels for lead.** Washington: EPA, 2005c. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/homepage/eco-ssl_lead.pdf>. Acesso em 1/10/2008.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Standards for the use or disposal of sewage sludge.** EPA 40 CFR 503. Washington: EPA, 1993. 29p.

VAZ, L.M.S.; GONÇALVES, J.L.M. Uso de bio-sólidos em povoamento de eucalipto: efeito em atributos químicos do solo, no crescimento e na absorção de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.747-758, 2002.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental health criteria 107: barium.** Sponsored by United Nations Environment Programme, International Labour Organisation, and World Health Organization. Geneva, Switzerland. 2001. Disponível em <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm>>. Acesso em 24/06/2009.

XIAN, X. Effect of chemical forms cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. **Plants and Soil**. v. 115, n. 2, p. 257-264, 1989.

CAPÍTULO 2 – PRODUTIVIDADE E ESTADO NUTRICIONAL DE PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM LATOSSOLO QUE RECEBEU LODO DE ESGOTO POR ONZE ANOS

RESUMO – Rico em matéria orgânica e nutrientes, o lodo de esgoto tem despertado interesse na utilização agrícola com o intuito de substituir total ou parcialmente o uso de adubos minerais. Nesse sentido, objetivou-se com este estudo avaliar os efeitos da aplicação do lodo de esgoto complementado com K, por onze anos consecutivos, em Latossolo Vermelho distrófico na produtividade do milho e no fornecimento de nutrientes à cultura. O experimento foi desenvolvido em condições de campo, utilizando-se o delineamento experimental em blocos casualizados com 4 tratamentos e 5 repetições. Os tratamentos foram: T1= testemunha (sem lodo de esgoto e com fertilização mineral), T2= 5, T3= 10 e T4= 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, complementado com K. As amostras de folha para fins de diagnose foliar e grãos foram obtidas respectivamente aos 60 e 123 dias após a emergência das plantas. A utilização do lodo de esgoto complementado com K, por onze anos consecutivos, em Latossolo Vermelho distrófico como fertilizante para a cultura do milho proporcionou, produtividade superior a obtida com a fertilização mineral. A produtividade obtida em todos os tratamentos foi superior à produtividade média nacional no mesmo ano agrícola. O lodo de esgoto complementado com K proporcionou ótimas condições nutricionais para as plantas de milho, confirmando seu potencial agrícola como fonte de nutrientes.

Palavras-chave: biossólido, macronutrientes, micronutrientes, resíduo, *Zea mays* L

INTRODUÇÃO

Os despejos líquidos (esgotos) domésticos e industriais são os principais responsáveis pela poluição de mananciais hídricos que abastecem as pequenas, médias e grandes cidades brasileiras. O agravamento da escassez de água potável e o aumento da conscientização ambiental da população têm pressionado as autoridades públicas à busca de soluções para recuperar a qualidade desses mananciais, dentre elas a construção de Estações de Tratamento de Esgoto, as ETEs (MARTINS et al., 2003). Se por um lado as ETEs contribuem para sanar este efeito, em contrapartida, gera um resíduo denominado lodo de esgoto (MARTINS et al., 2003) e, de acordo com o volume de águas servidas tratadas, grande quantidade de lodo pode acumular-se nos pátios dessas estações, tornando a sua disposição final um importante problema ambiental que tende a aumentar, proporcionalmente ao avanço da rede de esgoto (GOMES et al., 2007).

Dentre as alternativas de disposição final do lodo de esgoto, o uso agrícola tem se mostrado como uma das mais promissoras, pois possibilita melhorias na qualidade do solo e redução de custos, devido à diminuição do uso de fertilizantes minerais (VAZ & GONÇALVES, 2002; MARTINS et al., 2003; GOMES et al., 2007).

O lodo de esgoto, pela carga de nutrientes e matéria orgânica que concentra, tem potencial para substituir parcialmente adubos minerais, principalmente nitrogenados, e caracteriza-se como alternativa cada vez mais utilizada pelas companhias de saneamento, sobretudo por resolver em parte o problema da disposição final desse resíduo (CARNEIRO et al., 2005).

Devido a sua constituição predominantemente orgânica, quando incorporado ao solo, melhora o estado de agregação das partículas, proporcionando diminuição na densidade e aumento em macroporosidade, o que possibilita maior aeração. Além disso, pode proporcionar aumento na CTC e pH, redução nas concentrações de Al trocável, além de ser fonte de macro e micronutrientes para as culturas (MELO & MARQUES, 2000).

Por ser de constituição variada, o lodo de esgoto geralmente apresenta concentração de nutrientes de forma desbalanceada em relação às exigências das culturas, podendo causar toxidez, ou deficiência nutricional, ambos limitantes a produtividade. De maneira geral, os lodos de esgoto são ricos em P e N, por exemplo, e pobres em K, sendo necessária complementação com fertilizantes minerais para que a produtividade seja garantida.

Diversos trabalhos têm demonstrado potencial desse resíduo em fornecer nutrientes, elevando a produtividade e a produção de massa seca das culturas (LOBO & GRASSI FILHO, 2007; GOMES et al., 2007; BOVI et al., 2007; BACKES et al., 2009).

A quantidade de lodo de esgoto a ser aplicada e os efeitos no sistema solo-planta dependem da sua própria qualidade e composição, do tipo de solo e suas características e da planta cultivada. Algumas dessas informações podem ser extrapoladas a partir de experimentos de vasos, porém, informações seguras e conclusivas apenas são conseguidas por meio de experimentos de longa duração, em condições de campo (MARTINS et al. 2003).

Devido à falta de informações sobre os efeitos da aplicação do lodo de esgoto em áreas agrícolas em experimentos de campo de longa duração, principalmente em regiões de clima tropical e subtropical, objetivou-se com este estudo avaliar os efeitos da aplicação do lodo de esgoto por onze anos consecutivos em Latossolo Vermelho distrófico na produtividade do milho e no fornecimento de nutrientes à cultura.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi instalado no ano agrícola 1997/98 e vem sendo desenvolvido em condições de campo na Fazenda Experimental da UNESP, Câmpus de Jaboticabal, SP (21°15'22" S e 48°15'18" W, altitude 618m), cujo clima é classificado como Aw segundo classificação de Köppen (VOLPE, 2008). O delineamento experimental é em blocos casualizados (DBC) com quatro tratamentos (doses de lodo de esgoto) e cinco

repetições em parcelas com 60 m² (6 x 10 m), que foram utilizadas até o ano agrícola 2007/2008.

No primeiro ano de experimentação, as doses de lodo de esgoto foram: 0 (testemunha, sem aplicação de lodo de esgoto e sem fertilização mineral); 2,5; 5,0 e 10,0 t ha⁻¹, base seca. A dose 5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto foi estabelecida para fornecer todo o N exigido pela planta de milho, admitindo-se que 1/3 do N contido no resíduo estaria disponível para a mesma. A partir do segundo ano de experimentação, optou-se por adubar o tratamento testemunha de acordo com a análise de fertilidade do solo e as recomendações de adubação contidas em RAIJ & CANTARELLA (1997). A partir do quarto ano, com base nos resultados até então obtidos, optou-se por alterar a dose 2,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto para 20 t ha⁻¹ pela falta de resposta da menor dose e na tentativa de provocar toxicidade às plantas, de tal modo que o acúmulo das doses após 11 anos de experimentação foi de 0, 55, 110 e 167,5 t ha⁻¹.

A área experimental recebeu calcário dolomítico para elevação da saturação por bases para 70% (RAIJ & CANTARELLA, 1997) no primeiro ano de experimentação em todas as parcelas e no nono ano apenas nas parcelas do tratamento testemunha.

O solo utilizado no experimento é um Latossolo Vermelho distrófico (LVd), cujas propriedades químicas (0-0,20 m de profundidade) no início do ano agrícola 2007/2008 (11^o ano de experimentação) encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades químicas do LVd (0-0,20 m) antes da instalação do experimento no 11^o ano agrícola.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	pH <i>(CaCl₂)</i>	MO	P _{resina}	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V
		<i>g dm⁻³</i>	<i>mg dm⁻³</i>							
0 (+ NPK)	5,2	18	34	1,5	22	5	22	28,5	50,5	56
5 (+ K)	5,2	19	88	1,7	28	6	25	35,7	60,7	59
10 (+ K)	5,2	21	118	1,5	30	6	25	37,5	62,5	60
20 (+ K)	5,0	26	167	1,2	28	6	34	35,2	69,2	51

LE = lodo de esgoto, base seca.

O milho (*Zea mays* L.) foi a cultura utilizada nos seis primeiros anos agrícolas, sendo que no 7º e 8º anos utilizou-se, respectivamente, o girassol (*Helianthus annuus* L.) e a crotalária (*Crotalaria juncea* L.), visando à rotação de cultura. A partir do 9º ano agrícola a cultura foi novamente o milho.

O lodo de esgoto utilizado no 11º ano agrícola foi obtido junto à Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), localizada em Franca, SP. A caracterização química do lodo de esgoto foi realizada em uma amostra composta formada por seis amostras simples, coletadas em diferentes pontos da massa do resíduo (ABNT, 2004). A concentração de N no lodo de esgoto foi determinada pelo método de Kjeldahl (MELO, 1974); o P, por espectrofotometria (MALAVOLTA et al., 1997); o K, por fotometria de chama (SARRUGE & HAAG, 1974); o S, por turbidimetria (VITTI, 1989); e os demais elementos, por espectrofotometria de absorção atômica no extrato da digestão com $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ segundo método 3050b (USEPA, 1996); e os resultados foram N= 33,42; P= 38,23; K= 1,5; Ca= 25,20; Mg= 3,52 e S= 5,28 em g kg^{-1} ; Cu= 572,55; Fe= 184100,00; Mn= 729,99; Zn= 1028,30; B= 71,65; Mo= 2,77; Cd= 3,27; Cr= 284,46; Pb= 77,28; Ba= 306,55; Ni= 56,63 e Co= 29,04 em mg kg^{-1} , base seca.

O lodo de esgoto foi aplicado a lanço, com a umidade com que chegou da ETE (73%), uniformemente distribuído em área total, e incorporado por meio de gradagem leve (0,10 m de profundidade).

Após a aplicação do lodo de esgoto, as parcelas foram sulcadas em espaçamento de 0,90 m e a fertilização mineral (NPK) foi aplicada no sulco de semeadura, utilizando-se, no tratamento testemunha, 30 kg de N, 50 kg de P_2O_5 e 50 kg de K_2O ha^{-1} , sendo utilizados como fonte desses nutrientes a uréia (45% N), o superfosfato simples (18% P_2O_5) e o cloreto de potássio (60% K_2O). Nas parcelas com lodo de esgoto, foram aplicados, no sulco de semeadura, 41, 32 e 14 kg ha^{-1} de K_2O nas parcelas que receberam as doses de 5, 10 e 20 t ha^{-1} de lodo de esgoto, respectivamente.

O milho (híbrido Dekalb 390) foi semeado após a fertilização mineral, e quando as plântulas apresentavam cerca de 0,20 m de altura, foi realizado desbaste, deixando 5-7 plantas m⁻¹.

Foram realizadas duas adubações de cobertura, aos 28 e aos 49 dias após a semeadura. Na primeira cobertura, foram aplicados 80 kg de N e 80 kg de K₂O ha⁻¹ nas parcelas dos tratamentos testemunha e 5 t ha⁻¹; 70 kg de N e 80 kg de K₂O ha⁻¹ nas parcelas do tratamento 10 t ha⁻¹ e 80 kg de K₂O ha⁻¹ nas parcelas do tratamento 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto. Na segunda cobertura, foram aplicados 60 e 40 kg de N ha⁻¹ nos tratamentos testemunha e 5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, respectivamente. As fontes de nutrientes utilizadas nas coberturas foram sulfato de amônio (20% N) e cloreto de potássio (60% K₂O).

Aos 60 dias após a emergência das plantas (DAE) foram coletadas amostras de folhas para fins de diagnose foliar. Em cada parcela foram colhidas a folha abaixo e oposta à primeira espiga (MALAVOLTA et al., 1997) de 10 plantas aleatórias. As amostras foram lavadas com solução de água + detergente neutro (1 mL L⁻¹), água corrente, água destilada e água desionizada. Após a lavagem, as amostras foram acondicionadas em sacos de papel perfurados e colocadas para secar em estufa com circulação forçada de ar e mantidas a 60-70° C até obtenção de massa constante. Depois de secas, foram pesadas, moídas em moinho tipo Willey equipado com facas de inox e peneira de 40 mesh, também em inox, acondicionadas em sacos de polietileno devidamente identificados e armazenadas em câmara seca até a realização das análises.

Os grãos foram amostrados aos 123 DAE, coletando-se as espigas das plantas de 3 m lineares da linha central de cada parcela. As espigas foram debulhadas e os grãos foram secos em estufa com circulação forçada de ar (60-70° C) até obtenção de massa constante, pesados e o teor de umidade corrigido para 13%, sendo a produtividade expressa em massa.

O estado nutricional das plantas foi determinado por meio da quantificação dos teores de macro e micronutrientes contidos na folha para diagnose foliar, utilizando-se os métodos descritos abaixo (MALAVOLTA et al., 1997).

O teor de N-Kjeldahl foi determinado no extrato sulfúrico (MELO, 1974). Os teores de P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados no extrato obtido com HNO_3 , HCl e H_2O_2 concentrados e a quente segundo método 3050b (USEPA, 1996). O P foi determinado por colorimetria (MALAVOLTA et al., 1997), o Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn por espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar-acetileno, o K por fotometria de chama (SARRUGE & HAAG, 1974) e o S por turbidimetria (VITTI, 1989). Os teores de Mo foram determinados por colorimetria, e os teores de B com Azometina-H, também por colorimetria (TEDESCO et al., 1995).

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância. Nos casos em que o teste F foi significativo a 1 ou 5% de probabilidade, aplicou-se o teste de Tukey a 5% de probabilidade para comparação de médias (PIMENTEL-GOMES & GARCIA, 2002). Não obstante o trabalho incluía avaliação de doses de lodo de esgoto, os resultados não foram analisados por meio de métodos de regressões, como seria o esperado, em função das características da evolução dos tratamentos nos 11 anos de experimentação, caso da alteração nas doses de lodo de esgoto e da complementação da fertilização com lodo de esgoto por meio de fertilizantes minerais, que também são fontes de metais pesados.

O programa estatístico utilizados para as análises foi o ASSISTAT (SILVA & AZEVEDO, 2002).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização do lodo de esgoto como fertilizante para a cultura do milho proporcionou produtividade superior ($10,52 - 12,10 \text{ t ha}^{-1}$) a obtida com a fertilização mineral no tratamento testemunha ($8,37 \text{ t ha}^{-1}$). Não houve diferença de produtividade entre os tratamentos com lodo de esgoto (Figura 1). Esse resultado pode ser atribuído à melhoria nas condições físico-químicas que o lodo de esgoto proporciona ao solo, principalmente, pelo fornecimento de elevada quantidade de matéria orgânica, que melhora a estrutura do solo, e de nutrientes como o N, P, Ca e outros.

A produtividade alcançada em todos os tratamentos, inclusive o que recebeu apenas fertilização mineral, superaram a produtividade média nacional ($4,1 \text{ t ha}^{-1}$) no mesmo ano agrícola (CONAB, 2008), chegando a ser três vezes maior, quando considerou-se o tratamento que recebeu a dose de 20 t ha^{-1} .

A menor produtividade alcançada pelo tratamento testemunha em comparação aos tratamentos que receberam lodo de esgoto pode ter ocorrido porque no tratamento testemunha não foram utilizados fertilizante com micronutrientes para suprir as necessidades nutricionais das plantas, resultando na restrição da produção de grãos das mesmas.

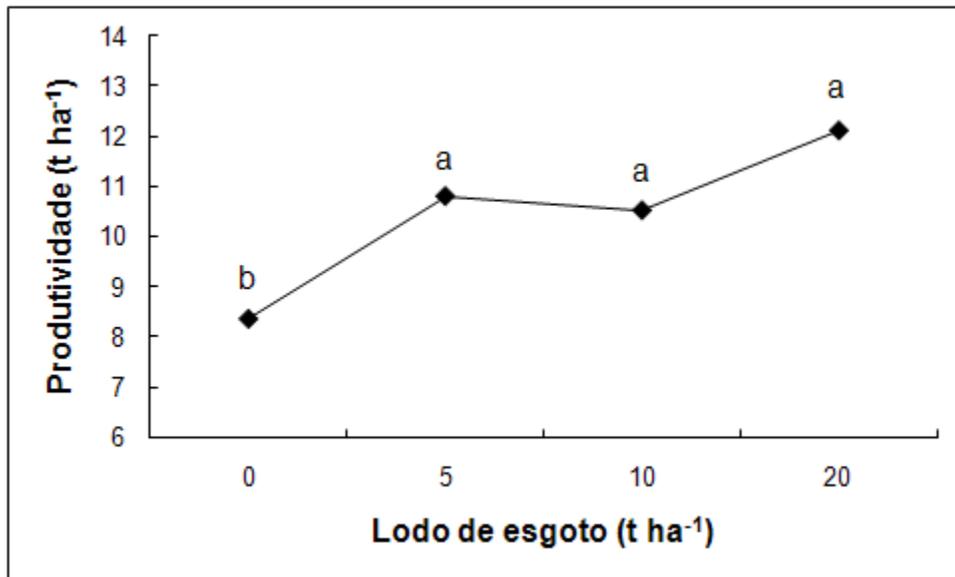


Figura 1. Produtividade de grãos de milho cultivado em LVd tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos ($\text{CV} = 9,74\%$).

A elevada produtividade obtida mesmo com a menor dose do lodo de esgoto evidencia o potencial desse resíduo como insumo para o milho. Porém, deve-se levar em consideração a influência das aplicações do resíduo nos anos anteriores, já que esses são dados referentes ao décimo primeiro ano de experimentação, o ambiente e o elevado potencial produtivo do híbrido utilizado.

SILVA et al. (2002), GALDOS et al. (2004) e TRANNIN et al. (2005) também obtiveram resultados favoráveis com relação à produtividade do milho quando da utilização de lodo de esgoto. A máxima produtividade obtida por TRANNIN et al. (2005) foi de 8,19 e 11,80 t ha⁻¹ de grãos, com a aplicação de 22 e 23 t ha⁻¹ de lodo de esgoto (base seca), no primeiro e segundo cultivo, respectivamente. GOMES et al. (2007) obtiveram a maior produtividade do milho (6,1 t ha⁻¹) com a utilização de 26 t ha⁻¹ de lodo de esgoto (base seca) e ressaltaram que a obtenção desses valores se deu principalmente pelo altos teores de nutrientes do resíduo.

MARTINS et al. (2003) ressaltam que as maiores produtividades alcançadas com a utilização do lodo de esgoto não se devem apenas ao fornecimento de nutrientes, mas também ao possível efeito do lodo nas propriedades físicas do solo.

Resultados contrastantes aos obtidos neste trabalho foram observados por ANJOS & MATIAZZO (2000), NOGUEIRA et al. (2008) e MACEDO (2009). Esses autores não encontraram diferenças na produtividade de grãos de milho entre os tratamentos com lodo de esgoto e adubação convencional.

MACEDO (2009) apesar de não ter observado diferença de produtividade entre os tratamentos, também obteve produtividade muito superior a média nacional.

A concentração foliar de macronutrientes pode ser observada na Tabela 2.

Adotando uma faixa de concentração de nutrientes considerada ideal nas folhas de milho (MALAVOLTA et al., 1997), a concentração foliar de N, P e Ca em todos os tratamentos estiveram acima dessa faixa (27,5 – 32,5 g kg⁻¹ para o N; 2,5 – 3,5 g kg⁻¹ para o P e 2,5 – 4,0 g kg⁻¹ para o Ca). As concentrações de N não foram afetadas pela utilização do lodo de esgoto. O P apresentou maior e menor concentração respectivamente com as doses de 20 e 5 t ha⁻¹. Com relação ao Ca, todos os tratamentos com lodo de esgoto apresentaram concentrações superiores à testemunha.

Resultados opostos em relação ao N foram encontrados por GOMES et al. (2007) que relataram teores insuficientes nas folhas de milho, apesar de ter ocorrido elevação na concentração com o aumento nas doses de lodo de esgoto. Os mesmos autores constataram que o Ca foliar apresentou aumento linear com as doses do resíduo, estando suas concentrações dentro ou acima da faixa de suficiência, e

justificaram esse resultado pelo alto teor desse elemento no resíduo (2,2% da matéria seca).

A concentração de S nas folhas do milho esteve abaixo do limite inferior da faixa ideal (1,5 – 4,0 g kg⁻¹) em todos os tratamentos. No caso do K apenas o tratamento testemunha permaneceu dentro da faixa de concentração adequada do nutriente (17,5 – 22,5 g kg⁻¹) estando os demais tratamentos abaixo do limite inferior. Já para o Mg a situação se inverte, apenas o tratamento testemunha apresentou concentração abaixo do limite mínimo (2,5 – 4,0 g kg⁻¹) e os demais tratamentos permaneceram dentro da faixa ideal.

As doses de lodo de esgoto testadas não alteraram a concentração foliar de K e S. No caso do Mg, as doses do resíduo influenciaram positivamente sua concentração foliar, diferindo do tratamento testemunha.

Tabela 2. Macronutrientes em folhas para diagnose foliar de milho cultivado em LVd tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	N	P	K	Ca	Mg	S
	<i>g kg⁻¹</i>					
0 (+ NPK)	37,29 a	3,99 ab	17,55 a	4,78 b	2,17 b	0,42 a
5 (+ K)	36,14 a	3,89 b	16,70 a	5,39 ab	3,57 a	0,49 a
10 (+ K)	36,52 a	4,15 ab	16,60 a	6,44 a	3,32 a	0,49 a
20 (+ K)	36,80 a	4,74 a	16,55 a	6,40 a	3,41 a	0,43 a
CV (%)	5,57	9,99	6,28	10,73	16,00	28,89

LE = lodo de esgoto, base seca. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05).

O lodo de esgoto é um resíduo pobre em K, pois esse elemento é altamente solúvel em água. Neste sentido, a complementação por meio de fertilizante mineral se faz necessária, porém, nos tratamentos que receberam lodo de esgoto e cloreto de potássio, verificou-se menor concentração foliar em relação à testemunha. Essa redução pode ser justificada pela elevada quantidade de Na adicionada ao solo por meio do lodo de esgoto, 21,2 kg ha⁻¹ com a maior dose do resíduo, considerando que

esse elemento exerce efeito antagônico sobre o K^+ , por causa da competição entre estes íons pelos sítios de absorção (MARSCHNER, 1995). Outra hipótese que pode explicar esse efeito é a existência de antagonismo entre o Ca^{2+} e o K^+ (CEOLATO, 2007). O Ca^{2+} , por ser mais eletropositivo que o K^+ , tem predomínio na ocupação das cargas negativas existentes nos colóides do solo, sendo assim o K fica na solução do solo, sendo passível de ser lixiviado.

GOMES et al. (2007) obtiveram teores de K nas folhas de milho próximos aos considerados adequados para a cultura, e justificaram esse resultado pela elevada concentração desse elemento no solo antes da aplicação do lodo de esgoto, sendo suficiente para o desenvolvimento da cultura.

O lodo de esgoto utilizado nesse experimento continha pequenas quantidades de S, por isso, todos os tratamentos receberam doses de sulfato de amônio para a complementação de N e a testemunha recebeu ainda superfosfato simples para o fornecimento de P. Como esses fertilizantes também são fonte de S não se justifica a baixa concentração desse nutriente nas folhas do milho. Para explicar esse resultado existem algumas hipóteses que devem ser consideradas: (1) as grandes quantidades de N adicionadas ao solo por meio do resíduo e de fertilizantes minerais podem ter reduzido a absorção ou translocação do S (SO_4^{2-}), uma vez que pode haver competição entre tais íons (NEVES et al., 2005); (2) como todas as parcelas receberam doses de KCl para a complementação potássica, pode ter ocorrido competição entre os íons Cl^- e SO_4^{2-} por sítios de absorção das raízes (MALAVOLTA et al., 1997).

Em estudo minucioso sobre cultivo hidropônico do tomateiro MARTINEZ et al. (1997) afirmaram a possibilidade de precipitação do íon SO_4^{2-} com o Ca^{2+} , formando $CaSO_4$, quando um deles estiver em excesso na solução nutritiva, podendo ocorrer o mesmo na solução do solo.

SIMONETE et al. (2003) ao analisar a parte aérea de plantas de milho cultivadas em Argissolo que recebeu doses de lodo de esgoto e de K, observaram aumento nas concentrações de todos os macronutrientes com o aumento das doses do resíduo.

Com relação aos micronutrientes (Tabela 3), o Cu e o Fe encontraram-se dentro da faixa de concentração adequada (6 – 20 $mg\ kg^{-1}$ para o Cu e 50 – 250 $mg\ kg^{-1}$ para

o Fe) nas folhas de milho em todos os tratamentos estudados (MALAVOLTA et al., 1997), não tendo sido afetados pela aplicação do lodo de esgoto. Apesar de o lodo de esgoto utilizado ter grandes quantidades desses elementos, eles também podem ter sido fornecidos pelo material de origem do solo, já que tais micronutrientes estão presentes em quantidades consideráveis em sua constituição mineralógica (FADIGAS et al., 2006). Resultados contrastantes a esses foram encontrados por GOMES et al. (2007) que obtiveram aumento significativo nos teores de Fe com a utilização de lodo de esgoto em comparação com a testemunha, mas, apesar disso os teores permaneceram abaixo da faixa adequada para a cultura. Em contra partida MARTINS et al. (2003) observaram redução no teor foliar de Fe com o aumento das doses do resíduo.

GOMES et al. (2007) constataram também, aumento linear na concentração de Cu com as doses de lodo de esgoto utilizadas, permanecendo todos os tratamentos dentro da faixa de concentração ideal para a cultura. ANJOS & MATIAZZO (2000) também observaram teores adequados de Cu em folhas de milho fertilizados com lodo de esgoto, já MARTINS et al. (2003) constataram baixa resposta do milho ao Cu adicionado pelo resíduo.

As maiores doses do resíduo (10 e 20 t ha⁻¹) aumentaram a concentração de Zn foliar em comparação à testemunha, que por sua vez não diferenciou no tratamento que recebeu a dose de 5 t ha⁻¹. Os tratamentos testemunha e 5 t ha⁻¹ apresentaram concentrações de Zn abaixo do limite inferior da faixa ideal estabelecida (15 – 50 mg kg⁻¹), já os demais tratamentos com lodo de esgoto apresentaram concentrações adequadas desse micronutriente. Segundo MACEDO (2009) uma série de hipóteses podem ser levantadas para explicar esses resultados, já que o Zn foi fornecido em quantidades suficientes para suprir as necessidades da cultura. Algumas dessas hipóteses são: (1) a matéria orgânica do resíduo pode complexar o elemento tornando-o indisponível às plantas; (2) existe antagonismo entre o P e o Zn e, como a concentração de P está acima do ideal, este pode inibir a absorção do Zn; e (3) ocorrer precipitação do Zn com outros elementos presentes na solução do solo.

Diferentemente dos resultados obtidos nesse estudo, ANJOS & MATIAZZO (2000), MARTINS et al. (2003) e GOMES et al. (2007) constataram concentrações adequadas de Zn nas folhas de milho com a utilização de doses de lodo de esgoto.

Apesar de a concentração de Mo, em todos os tratamentos, ter ficado abaixo da faixa estabelecida como ideal (0,15 – 0,20 mg kg⁻¹), as maiores doses de lodo de esgoto (10 e 20 t ha⁻¹) proporcionaram as maiores concentrações desse nutriente, diferindo dos demais tratamentos. Esse resultado se deve a baixa concentração do elemento no solo e no resíduo utilizado.

Tabela 3. Micronutrientes em folhas para diagnose foliar de milho cultivado em LVd tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	Cu	Fe	Mn	Zn	B	Mo
	<i>mg kg⁻¹</i>					
0 (+ NPK)	10,52 a	116,29 a	25,59 a	10,38 b	78,83 a	0,05 b
5 (+ K)	10,69 a	136,08 a	21,49 ab	13,06 ab	65,92 ab	0,06 b
10 (+ K)	10,42 a	123,51 a	19,21 b	18,53 a	52,74 b	0,08 a
20 (+ K)	9,95 a	115,65 a	20,56 b	19,72 a	61,90 ab	0,08 a
CV (%)	7,30	12,59	11,75	23,19	19,37	12,45

LE = lodo de esgoto, base seca. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05).

A concentração foliar de Mn, em todos os tratamentos, também permaneceu abaixo da faixa ideal (50 – 150 mg kg⁻¹), apresentando decréscimo com a aplicação do resíduo. Apesar de o Mn estar presente em grandes quantidades no lodo de esgoto e na classe de solo utilizada nesse estudo, este elemento possui características químicas semelhantes à de outros nutrientes, Ca e Fe, por exemplo, e por isso, pode ter sua absorção e transporte inibidos (MALAVOLTA et al., 1997), além de poder ser complexado pela matéria orgânica existente no lodo de esgoto, ficando indisponível às plantas. GOMES et al. (2007) também observaram concentrações foliares de Mn abaixo do ideal para as plantas de milho, mesmo com a utilização de 60,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto (base seca).

Com relação ao B a concentração em todos os tratamentos esteve acima do limite adequado ($15 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$) para a cultura. A maior concentração foi obtida no tratamento testemunha, o qual diferiu apenas do tratamento 10 t ha^{-1} que, por sua vez, não diferiu dos demais tratamentos.

Resultados semelhantes foram observados por MACEDO (2009) utilizando os mesmos tratamentos e período de tempo (anos de experimentação) diferindo apenas a subclasse do solo utilizado

TRANNIN et al. (2005) também observaram melhoria no estado nutricional de plantas de milho cultivadas em solo tratado com lodo de esgoto por dois anos consecutivos, principalmente com relação aos teores de N, P, Cu, Fe e Zn.

No terceiro cultivo de milho em área que recebeu doses de lodo de esgoto antes do primeiro cultivo, SILVA et al. (2002) observaram que alguns nutrientes apresentaram teores abaixo daqueles considerados adequados, mas, apesar disso as plantas não apresentaram sintomas visíveis de deficiência.

BORGES et al. (2007) constataram que a adição de lodo de curtume ao solo foi benéfica às plantas de milho, proporcionando concentrações adequadas de Cu, Fe, Mn e Zn nas folhas.

Apesar de os nutrientes não estarem todos dentro da faixa de concentração ideal para a cultura do milho (MALAVOLTA et al., 1997), não foram constatados sintomas de excesso ou deficiência nutricional nas plantas, indicando o bom estado nutricional das mesmas, o que pode ser evidenciado pela elevada produtividade obtida em todos os tratamentos.

É difícil também fazer comparações entre estudos com lodo de esgoto, já que sua composição é extremamente variável e os diferentes híbridos (caso do milho) utilizados em cada pesquisa também possuem diferenças com relação às exigências nutricionais, climáticas e ao potencial produtivo.

Importante salientar ainda, que os teores foliares dos nutrientes avaliados, pouco diferiram entre os tratamentos, o que realça a hipótese de que a melhoria das propriedades químicas proporcionadas pelo lodo de esgoto tem sido decisivas na produtividade.

CONCLUSÕES

1. A utilização do lodo de esgoto complementado com K, por onze anos consecutivos, em Latossolo Vermelho distrófico como fertilizante para a cultura do milho proporcionou produtividade superior a obtida com a fertilização mineral.
2. A produtividade obtida em todos os tratamentos foi superior à produtividade média nacional no mesmo ano agrícola.
3. O lodo de esgoto complementado com K proporcionou ótimas condições nutricionais para as plantas de milho, confirmando seu potencial agrícola como fonte de nutrientes.

REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007: Resíduos sólidos – Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004. 21p.
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com biossólido. **Scientia Agricola**, v.57, p.769-776, 2000.
- BACKES, C.; LIMA, C.P.; FERNANDES, D.M.; GODOY, L.J.G.; KIIHL, T.A.M.; VILLAS BÔAS, R.L. Efeito do lodo de esgoto e nitrogênio na nutrição e desenvolvimento inicial da mamoneira. **Bioscience Journal**, v.25, p.90-98, 2009.
- BORGES, J.D.; BARROS, R.G.; SOUZA, E.R.B.; OLIVEIRA JÚNIOR, J.P.; LEANDRO, W.M.; OLIVEIRA, I.P.; CARNEIRO, M.F.; NAVES, R.V.; SONNENBERG, P.E. Teores de micronutrientes nas folhas de milho fertilizadas com lodo de curtume. **Bioscience Journal**, v.23, p.1-6, 2007.
- BOVI, M.L.A.; GODOY JÚNIOR, G.; COSTA, E.A.D.; BERTON, R.S.; SPIERING, S.H.; VEGA, F.V.A.; CEMBRANELLI, M.A.R.; MALDONADO, C.A.B. Lodo de esgoto e

produção de palmito em pupunheira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.153-166, 2007.

CARNEIRO, C.; SOTOMAIOR, A.P.; ANDREOLI, C.V. Dinâmica de nitrogênio em lodo de esgoto sob condições de estocagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, p.987-994, 2005.

CEOLATO, L.C. **Lodo de esgoto líquido na disponibilidade de nutrientes e alterações dos atributos químicos de um Argissolo**. 2007. 52f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos (safra 2007/2008)** – 12º levantamento. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/12_levantamento_set2008.pdf>. Acesso em 07/12/2009.

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, M.N.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v.10, p.699-705, 2006.

GALDOS, M.V.; MARIA, E.C.; CAMARGO, O.A. Atributos químicos e produção de milho em um Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.569-577, 2004.

GOMES, S.B.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M. Produtividade e composição mineral de plantas de milho em solo adubado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11, p.459–465, 2007.

LOBO, T.F.; GRASSI FILHO, H. Níveis de lodo de esgoto na produtividade do girassol. **Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal**, v.7, p.16-25, 2007.

MACEDO, F.G. **Propriedades químicas de um Latossolo tratado com lodo de esgoto e efeitos na cultura do milho**. 2009. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência do

Solo) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2.ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2.ed. New York: Academic Press, 1995. 889p.

MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C.; CAMARGO, O.A.; CANTARELLA H. Produção de grão e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.563-574, 2003.

MARTINEZ, H.E.P.; BRACCINI, M.C.L.; BRACCINI, A.L. Cultivo hidropônico do tomateiro (*Lycopersicon esculentum* Mill.). **Revista UNIMAR**, v.19, p.721-740, 1997.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Eds.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. 312p.

MELO, W.J. **Variação do N-amoniaco e N-nítrico em um Latossolo Roxo cultivado com milho (*Zea mays* L.) e com labe-labe (*Dolichos lab lab* L.)**. 1974. 104f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Universidade de São Paulo, Piracicaba.

NEVES, O.S.C.; CARVALHO, J.G.; MARTINS, F.A.D.; PÁDUA, T.R.P.; PINHO, P.J. Uso do SPAD-502 na avaliação dos teores foliares de clorofila, nitrogênio, enxofre, ferro e manganês do algodoeiro herbáceo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40 p.517-521, 2005.

NOGUEIRA, T.A.R.; OLIVEIRA, L.R.; MELO, W.J.; FONSECA, I.M.; MELO, G.M.P.; MELO, V.P.; MARQUES, M.O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.2195-2207, 2008.

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

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

SARRUGE, J.A.; HAAG, H.P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba: ESALQ, 1974. 56p.

SILVA, F.A.S.; AZEVEDO, C.A.V. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.4, p.71-78, 2002.

SILVA, J.E.; RESCK, D.V.S.; SHARMA, R.D. Alternativa agrônômica para o biossólido produzido no Distrito Federal. I – Efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.487-495, 2002.

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

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. p.111-116 (Boletim Técnico nº5).

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

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Acid digestion of sediments, sludges and soils. Metod 3050b**. Washington: EPA, 1996.

12p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 18/02/2008.

VAZ, L.M.S.; GONÇALVES, J.L.M. Uso de bio-sólidos em povoamento de eucalipto: efeito em atributos químicos do solo, no crescimento e na absorção de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.747-758, 2002.

VITTI, G.C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta**. Jaboticabal: FUNEP - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 1989. 37p.

VOLPE, C.A.; CUNHA, A.R. **Dados meteorológicos de Jaboticabal no período de 1971-2000**. In: FÓRUM DE ESTUDOS DOS PROBLEMAS REFERENTES ÀS MUDANÇAS MESOCLIMÁTICAS NO MUNICÍPIO DE JABOTICABAL. 1., 2008. Relatório final. Jaboticabal, Comissão de Assuntos Relevantes da Câmara Municipal de Jaboticabal, 2008. CD-ROM

CAPÍTULO 3 – BÁRIO, CÁDMIO, CROMO E CHUMBO EM PLANTAS DE MILHO E EM LATOSSOLO APÓS APLICAÇÕES DE LODO DE ESGOTO POR ONZE ANOS

RESUMO – A presença de metais pesados no lodo de esgoto é uma das restrições quanto ao seu uso em áreas agrícolas. Nesse sentido, objetivou-se com este estudo avaliar os efeitos da aplicação do lodo de esgoto complementado com K, por onze anos consecutivos, em Latossolo Vermelho distrófico na distribuição de Ba, Cd, Cr e Pb em 3 profundidades do solo (0-0,10; 0,10-0,20 e 0,20-0,40 m), bem como quantificar os mesmos metais na folha para diagnose foliar, na planta inteira (parte aérea + raiz) e nos grãos de milho. O experimento foi desenvolvido em condições de campo, utilizando-se o delineamento experimental em blocos casualizados com 4 tratamentos e 5 repetições. Os tratamentos foram: T1= testemunha (sem lodo de esgoto e com fertilização mineral), T2= 5, T3= 10 e T4= 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, complementado com K. As amostras da folha para fins de diagnose foliar, solo, planta inteira e grãos foram obtidas, respectivamente, aos 60, 68, 80 e 123 dias após a emergência das plantas. A aplicação de doses de lodo de esgoto de 10 e 20 t ha⁻¹, complementado com K, por 11 anos consecutivos aumentou os teores de Ba, Cr e Pb na camada superficial do solo (0-0,10 m) de um Latossolo Vermelho distrófico, mas não afetou os de Cd. Doses do lodo de esgoto complementado com K não incrementaram a concentração de Cd, Cr e Pb na folha para diagnose foliar e de Ba, Cd, Cr e Pb nas plantas milho (parte aérea + raiz). Na folha para diagnose foliar, a concentração de Ba reduziu com a aplicação do resíduo. Os teores de Cd e Pb nos grãos de milho permaneceram abaixo dos limites estabelecidos para o consumo humano, mas os teores de Cr podem ter ficado acima desse limite. Na literatura, não há dados referentes aos teores máximos de Ba em alimentos.

Palavras-chave: biossólido, metais pesados, poluição do solo, resíduo, *Zea mays* L.

INTRODUÇÃO

Devido à crescente pressão da sociedade pela despoluição dos rios e das previsões de escassez de água em futuro não muito distante, o tratamento de esgotos está se tornando uma prática rotineira. Porém, esse tratamento gera o lodo de esgoto, resíduo que possui constituição variável em função de sua origem (BERTONCINI & MATTIAZZO, 1999; MELO et al., 2007), sendo seu manuseio e disposição final uma das fases mais preocupantes do processo (BORGES & COUTINHO, 2004).

O lodo de esgoto contém considerável percentual de matéria orgânica e de elementos essenciais às plantas, podendo substituir, ainda que parcialmente, os fertilizantes minerais e, graças a essas características, pode vir a desempenhar importante papel na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo (NASCIMENTO et al., 2004).

Quando empregado como fertilizante, além de atuar como fonte de nutrientes, exerce influência sobre as propriedades físicas do solo e, conseqüentemente, no desenvolvimento da planta. Promove, também, aumento na estabilidade dos agregados do solo, alterando sua estrutura (OLIVEIRA, 2000), e na capacidade de retenção de água e de nutrientes (MELO et al., 2007), com reflexos nas características e distribuição das raízes.

O lodo de esgoto tem sido usado como fertilizante em diversas culturas, tais como milho (MELO et al., 2007), sorgo (REVOREDO & MELO, 2006), pupunha (BOVI et al., 2007), girassol (LOBO & GRASSI FILHO, 2007), mamoneira (BACKES et al., 2009), arroz (ANDRADE et al., 2008) e cana de açúcar (CAMILOTTI et al., 2007).

Embora a utilização agrícola do lodo de esgoto seja uma alternativa potencial para sua disposição final, esse resíduo pode conter elementos potencialmente tóxicos às plantas, aos animais e ao homem, de tal modo que esta prática tem levado a um acúmulo de metais pesados nos solos, como tem sido observado para Cd, Cr, Pb, Ni e Zn (KREBS et al., 1998), o que constitui uma das limitações ao uso agrícola.

O acúmulo de metais pesados no solo devido à aplicação de lodo de esgoto (IPPOLITO & BARBARICK, 2006; REVOREDO & MELO, 2006; OLIVEIRA, 2008) e a

possibilidade de transferência de tais elementos às plantas, uma das vias para chegar à cadeia alimentar humana, é motivo de grande preocupação e de muitos projetos de pesquisa (ANJOS & MATTIAZZO, 2000; MELO, 2002; BORGES & COUTINHO, 2004).

Considerando-se que poucos são os trabalhos avaliando o efeito da aplicação de lodo de esgoto em condições de campo e em experimento de longa duração, objetivou-se, com o presente estudo, avaliar os efeitos da aplicação do lodo de esgoto por 11 anos consecutivos em Latossolo Vermelho distrófico na distribuição de Ba, Cd, Cr e Pb em 3 profundidades no perfil do solo e na concentração dos mesmos na folha diagnose, na planta inteira (parte aérea + raiz) e nos grãos de plantas de milho.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi instalado no ano agrícola 1997/98 e vem sendo desenvolvido em condições de campo na Fazenda Experimental da UNESP, Câmpus de Jaboticabal, SP (21°15'22" S e 48°15'18" W, altitude 618m), cujo clima é classificado como Aw segundo classificação de Köppen (VOLPE, 2008). O delineamento experimental é em blocos casualizados (DBC) com quatro tratamentos (doses de lodo de esgoto) e cinco repetições em parcelas com 60 m² (6 x 10 m), que foram utilizadas até o ano agrícola 2007/2008.

No primeiro ano de experimentação, as doses de lodo de esgoto foram: 0 (testemunha, sem aplicação de lodo de esgoto e sem fertilização mineral); 2,5; 5,0 e 10,0 t ha⁻¹, base seca. A dose 5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto foi estabelecida para fornecer todo o N exigido pela planta de milho, admitindo-se que 1/3 do N contido no resíduo estaria disponível para a mesma. A partir do segundo ano de experimentação, optou-se por adubar o tratamento testemunha de acordo com a análise de fertilidade do solo e as recomendações de adubação contidas em RAIJ & CANTARELLA (1997). A partir do quarto ano, com base nos resultados até então obtidos, optou-se por alterar a dose 2,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto para 20 t ha⁻¹ pela falta de resposta da menor dose e na

tentativa de provocar toxicidade às plantas, de tal modo que o acúmulo das doses após 11 anos de experimentação foi de 0, 55, 110 e 167,5 t ha⁻¹.

A área experimental recebeu calcário dolomítico para elevação da saturação por bases para 70% (RAIJ & CANTARELLA, 1997) no primeiro ano de experimentação em todas as parcelas e no nono ano apenas nas parcelas do tratamento testemunha.

O solo utilizado no experimento é um Latossolo Vermelho distrófico (LVd), cujas propriedades químicas (0-0,20 m de profundidade) no início do ano agrícola 2007/2008 (11º ano de experimentação) encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades químicas do LVd (0-0,20 m) antes da instalação do experimento no 11º ano agrícola.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	pH <i>(CaCl₂)</i>	MO	P _{resina}	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V
		<i>g dm⁻³</i>	<i>mg dm⁻³</i>							
0 (+ NPK)	5,2	18	34	1,5	22	5	22	28,5	50,5	56
5 (+ K)	5,2	19	88	1,7	28	6	25	35,7	60,7	59
10 (+ K)	5,2	21	118	1,5	30	6	25	37,5	62,5	60
20 (+ K)	5,0	26	167	1,2	28	6	34	35,2	69,2	51

LE = lodo de esgoto, base seca.

O milho (*Zea mays* L.) foi a cultura utilizada nos seis primeiros anos agrícolas, sendo que no 7º e 8º anos utilizou-se, respectivamente, o girassol (*Helianthus annuus* L.) e a crotalária (*Crotalaria juncea* L.), visando à rotação de cultura. A partir do 9º ano agrícola a cultura foi novamente o milho.

O lodo de esgoto utilizado no 11º ano agrícola foi obtido junto à Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), localizada em Franca, SP. A caracterização química do lodo de esgoto foi realizada em uma amostra composta formada por seis amostras simples, coletadas em diferentes pontos da massa do resíduo (ABNT, 2004). A concentração de N no lodo de esgoto foi determinada pelo método de Kjeldahl (MELO, 1974); o P, por espectrofotometria (MALAVOLTA et al., 1997); o K, por fotometria de chama (SARRUGE & HAAG, 1974); o S, por turbidimetria (VITTI, 1989); e os demais

elementos, por espectrofotometria de absorção atômica no extrato da digestão com $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ segundo método 3050b (USEPA, 1996); e os resultados foram N= 33,42; P= 38,23; K= 1,5; Ca= 25,20; Mg= 3,52 e S= 5,28 em g kg^{-1} ; Cu= 572,55; Fe= 184100,00; Mn= 729,99; Zn= 1028,30; B= 71,65; Mo= 2,77; Cd= 3,27; Cr= 284,46; Pb= 77,28; Ba= 306,55; Ni= 56,63 e Co= 29,04 em mg kg^{-1} , base seca.

O lodo de esgoto foi aplicado a lanço, com a umidade com que chegou da ETE (73%), uniformemente distribuído em área total, e incorporado por meio de gradagem leve (0,10 m de profundidade).

Após a aplicação do lodo de esgoto, as parcelas foram sulcadas em espaçamento de 0,90 m e a fertilização mineral (NPK) foi aplicada no sulco de semeadura, utilizando-se, no tratamento testemunha, 30 kg de N, 50 kg de P_2O_5 e 50 kg de $\text{K}_2\text{O ha}^{-1}$, sendo utilizados como fonte desses nutrientes a uréia (45% N), o superfosfato simples (18% P_2O_5) e o cloreto de potássio (60% K_2O). Nas parcelas com lodo de esgoto, foram aplicados, no sulco de semeadura, 41, 32 e 14 kg ha^{-1} de K_2O nas parcelas que receberam as doses de 5, 10 e 20 t ha^{-1} de lodo de esgoto, respectivamente.

O milho (híbrido Dekalb 390) foi semeado após a fertilização mineral, e quando as plântulas apresentavam cerca de 0,20 m de altura, foi realizado desbaste, deixando 5-7 plantas m^{-1} .

Foram realizadas duas adubações de cobertura, aos 28 e aos 49 dias após a semeadura. Na primeira cobertura, foram aplicados 80 kg de N e 80 kg de $\text{K}_2\text{O ha}^{-1}$ nas parcelas dos tratamentos testemunha e 5 t ha^{-1} ; 70 kg de N e 80 kg de $\text{K}_2\text{O ha}^{-1}$ nas parcelas do tratamento 10 t ha^{-1} e 80 kg de $\text{K}_2\text{O ha}^{-1}$ nas parcelas do tratamento 20 t ha^{-1} de lodo de esgoto. Na segunda cobertura, foram aplicados 60 e 40 kg de N ha^{-1} nos tratamentos testemunha e 5 t ha^{-1} de lodo de esgoto, respectivamente. As fontes de nutrientes utilizadas nas coberturas foram sulfato de amônio (20% N) e cloreto de potássio (60% K_2O).

Aos 68 dias após a emergência (DAE) das plantas, foi realizada amostragem de solo nas profundidades 0-0,10; 0,10-0,20 e 0,20-0,40 m, para a determinação dos teores de Ba, Cd, Cr e Pb, sendo coletadas 10 amostras simples por parcela (5 ao lado

da linha de semeadura e a 5 cm das plantas e 5 nas entrelinhas), as quais foram juntadas e homogeneizadas, formando uma amostra composta representativa da parcela. As amostras foram secas ao ar e na sombra, destorroadas, passadas em peneira com 2 mm de abertura de malha e armazenadas em câmara seca.

Aos 60 DAE foram coletadas amostras de folhas para fins de diagnose foliar. Em cada parcela foram colhidas a folha abaixo e oposta à primeira espiga (MALAVOLTA et al., 1997) de 10 plantas aleatórias.

A amostragem de plantas inteiras (parte aérea + raiz) foi realizada aos 80 DAE, sendo retiradas, aleatoriamente, 3 plantas por parcela. Em torno de cada planta foi feita escavação, de modo a permitir a retirada da quantidade máxima possível do sistema radicular.

As amostras de folhas e de plantas inteiras foram lavadas com solução de água + detergente neutro (1 mL L^{-1}), água corrente, água destilada e água desionizada. Após a lavagem, as amostras foram acondicionadas em sacos de papel perfurados e colocadas para secar em estufa com circulação forçada de ar e mantidas a $60\text{-}70^\circ \text{ C}$ até obtenção de massa constante. Depois de secas, foram pesadas, moídas em moinho tipo Willey equipado com facas de inox e peneira de 40 mesh, também em inox, acondicionadas em sacos de polietileno devidamente identificados e armazenadas em câmara seca até a realização das análises.

Os grãos foram amostrados aos 123 DAE, coletando-se as espigas das plantas de 3 m lineares da linha central de cada parcela. As espigas foram debulhadas e os grãos foram secos em estufa com circulação forçada de ar ($60\text{-}70^\circ \text{ C}$) até obtenção de massa constante, pesados, moídos e armazenados da mesma forma com que foi realizado para as demais partes vegetais.

Para a determinação dos teores de Ba, Cd, Cr e Pb nas amostras de solo, folha para diagnose foliar, planta inteira (parte aérea + raiz) e grãos, estas foram submetidas à digestão com HNO_3 , HCl e H_2O_2 concentrados e a quente segundo método 3050b (USEPA, 1996). No extrato da digestão foram determinados os teores dos referidos metais por meio de espectrofotometria de absorção atômica, usando chama de acetileno, para o Cd e Pb, e acetileno-óxido nitroso, para Ba e Cr.

Como o método de digestão utilizado não promove a dissolução da fração mineral das amostras de solo, os teores de Ba, Cd, Cr e Pb determinados não expressam os valores totais, optando-se por denominá-los de pseudo-totais.

O limite de detecção para os elementos analisados foi determinado pelo método descrito em GINÉ-ROSIAS (1998), que consiste em calcular a média da concentração do elemento no extrato branco (11 leituras consecutivas), mais três vezes o desvio padrão das leituras.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância. Nos casos em que o teste F foi significativo a 1 ou 5% de probabilidade, aplicou-se o teste de Tukey a 5% de probabilidade para comparação de médias (PIMENTEL-GOMES & GARCIA, 2002). Os dados referentes aos metais nas amostras de solo foram analisados segundo um esquema de parcelas subdivididas. Também foram realizados estudos de correlação entre os teores dos metais no solo e os teores dos metais na planta inteira e folha diagnose. Não obstante o trabalho incluía avaliação de doses de lodo de esgoto, os resultados não foram analisados por meio de métodos de regressões, como seria o esperado, em função das características da evolução dos tratamentos nos 11 anos de experimentação, caso da alteração nas doses de lodo de esgoto e da complementação da fertilização com lodo de esgoto por meio de fertilizantes minerais, que também são fontes de metais pesados.

O programa estatístico utilizados para as análises foi o ASSISTAT (SILVA & AZEVEDO, 2002).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados analíticos obtidos para o lodo de esgoto utilizado no 11^o ano agrícola (2007/2008) com relação aos metais avaliados neste estudo, foram comparados com as concentrações máximas permitidas para uso agrícola do resíduo (1300, 39, 1000 e 300 mg kg⁻¹ para Ba, Cr, Cd e Pb, respectivamente), conforme as

normas estabelecidas pelo CONAMA (2006), verificando-se que os teores de Ba, Cd, Cr e Pb encontravam-se abaixo dos limites estabelecidos.

Ao analisar a concentração dos metais no solo antes (amostragem para caracterização química, a 0-0,20 m de profundidade, antes da instalação do experimento no 11º ano agrícola) e após (aos 68 DAE, a 0-0,20 m de profundidade) a aplicação do lodo de esgoto (Tabela 2), observa-se que os incrementos foram expressivos com relação ao Cd, cuja concentração no solo praticamente dobrou nos três primeiros tratamentos. Para Cr e Pb os acréscimos foram pouco expressivos, com exceção da testemunha que apresentou incremento de aproximadamente 39 e 35% para Cr e Pb, respectivamente, o que pode ser explicado pelo fato de os fertilizantes minerais conterem estes elementos na composição. O teor de Ba diminuiu na amostragem de solo após a aplicação do resíduo, o que pode ser devido à baixa concentração desse elemento no lodo de esgoto; à absorção pelas plantas e principalmente pela formação de compostos no solo não solubilizados pelos extratores utilizados, considerando-se que o método analítico utilizado para a quantificação dos metais, não quantifica o total do elemento no solo. Quanto mais eletronegativo for o metal, mais forte será sua ligação com os átomos de oxigênio da superfície dos minerais (COSTA et al. 2007).

Outros fatores podem influenciar o comportamento dos metais pesados no solo, com destaque para: pH, textura do solo (OLIVEIRA, 2008), potencial redox, composição mineral, CTC, teor e qualidade dos compostos orgânicos da fase sólida e da solução do solo, resultando na competição por sítios de adsorção e quelação, além das propriedades específicas de cada metal (MCBRIDE, 2004). Devido a essas inter-relações, os metais podem ser incrementados em menores ou maiores quantidades em função dos sítios de adsorção ou do ambiente químico favorável à sua precipitação (OLIVEIRA, 2008). Uma série de fenômenos e teorias que podem explicar essas complexações e trocas de elementos em solos altamente intemperizados foram descritos por FONTES et al. (2001).

Os teores de Ba, Cr e Pb no solo (Tabela 3) foram afetados pelos tratamentos apenas na camada 0-0,10 m, em que os maiores teores ocorreram com aplicação das

maiores doses do resíduo (10 e 20 t ha⁻¹). Os teores de Cd no solo (Tabela 3) não foram afetados pelos tratamentos.

Tabela 2. Concentrações de Ba, Cd, Cr e Pb em LVd (média das concentrações nas profundidades 0-0,10 e 0,10-0,20 m) antes e após a aplicação dos tratamentos após 11 anos consecutivos de aplicação de lodo de esgoto complementado com K.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	Concentração no solo antes da aplicação do LE	Concentração no solo após a aplicação do LE	Diferença — % —
	<i>mg kg⁻¹</i>		
Bário			
0 (+ NPK)	21,07	14,62	- 30,61
5 (+ K)	27,85	13,93	- 49,98
10 (+ K)	30,73	15,37	- 49,98
20 (+ K)	37,77	18,89	- 50,00
Cádmio			
0 (+ NPK)	0,31	0,59	90,32
5 (+ K)	0,32	0,60	87,50
10 (+ K)	0,44	0,70	59,09
20 (+ K)	0,52	0,69	32,69
Cromo			
0 (+ NPK)	60,20	83,57	38,82
5 (+ K)	70,30	82,69	17,62
10 (+ K)	90,31	98,04	8,56
20 (+ K)	82,23	94,94	15,46
Chumbo			
0 (+ NPK)	9,51	12,87	35,33
5 (+ K)	10,95	13,15	20,09
10 (+ K)	13,50	15,67	16,07
20 (+ K)	14,14	14,92	5,52

LE = lodo de esgoto, base seca.

Os teores de Ba, Cd, Cr e Pb no solo foram afetados pela profundidade de amostragem, mas como a interação tratamento x profundidade foi significativa, o efeito variou com o tipo de tratamento. De modo geral, as maiores concentrações ocorreram na camada 0-0,10 m, exatamente a camada onde tem sido feita a incorporação do lodo de esgoto nos 11 anos de experimentação. O teor de metais decresceu com a

profundidade. Estes resultados corroboram os obtidos por OLIVEIRA (2008), que, ao avaliar os efeitos da utilização de lodo de esgoto por nove anos consecutivos em Latossolo Vermelho distrófico cultivado com milho, em experimento de campo, também observou maiores quantidades de Cd e Cr próximos à superfície do solo com a utilização de doses de 5, 10 e 20 t ha⁻¹ do resíduo, o que atribuiu ao acúmulo de matéria orgânica e à característica natural de baixa mobilidade desses elementos no perfil. Resultados antagônicos foram encontrados por CAMILOTTI et al. (2007), que não observaram alterações nos teores de Cd, Cr e Pb até 50 cm de profundidade em solo tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar, e por SILVA et al. (2006), que não constataram alterações nos teores de Pb com a utilização do lodo de esgoto de Franca (SP) em solo tratado com resíduos de diferentes origens e cultivado com milho.

Considerando-se que o lodo de esgoto é rico em matéria orgânica, 40 a 60% (MELO et al., 2001), e que a mesma tem a capacidade de complexar metais (MARQUES et al., 2001), pode-se afirmar que quanto maior a quantidade de matéria orgânica (maiores doses do resíduo), maior a retenção dos metais nas camadas superficiais do solo, reduzindo a mobilidade de tais elementos no perfil do solo. De acordo com ADRIANO (1986), essa característica contribui para que haja diferenciação nos teores de metais em profundidade, como também tem sido observado em outros trabalhos (OLIVEIRA, 2008; MELO, 2002; OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001; AMARAL SOBRINHO et al. 1998).

BERTONCINI & MATTIAZZO (1999) também evidenciaram imobilidade do Cr em solo tratado com lodo de esgoto e atribuíram esse efeito à presença do elemento na forma trivalente (Cr³⁺), a qual poderia ter sido precipitada na forma de hidróxidos em meio alcalino ou pouco ácido, ter sido complexado por moléculas orgânicas pouco solúveis ou adsorvido à superfície dos minerais.

Tabela 3. Teores de Ba, Cd, Cr e Pb em LVd (0-0,10; 0,10-0,20 e 0,20-0,40 m) tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos e cultivado com milho.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	Profundidade (m)			Média	CV	
	0-0,10	0,10-0,20	0,20-0,40		Parc.	Subp.
	<i>mg kg⁻¹</i>				<i>%</i>	
Bário						
0 (+ NPK)	27,15 bc A	2,08 a B	4,49 a B	11,24	37,07	37,66
5 (+ K)	26,04 c A	3,97 a B	5,64 a B	11,88		
10 (+ K)	38,45 a A	2,59 a B	3,66 a B	14,90		
20 (+ K)	34,91 ab A	3,09 a B	4,54 a B	14,18		
Média	31,64	2,93	4,58			
Cádmio						
0 (+ NPK)	0,61 a A	0,57 a A	0,39 a B	0,53	14,90	16,10
5 (+ K)	0,59 a AB	0,61 a A	0,45 a B	0,55		
10 (+ K)	0,73 a A	0,67 a A	0,52 a B	0,64		
20 (+ K)	0,70 a A	0,68 a A	0,46 a B	0,61		
Média	0,66	0,63	0,45			
Cromo						
0 (+ NPK)	85,40 bc A	81,73 a A	79,42 a A	82,18	10,59	7,93
5 (+ K)	83,99 c A	87,38 a A	80,64 a A	84,00		
10 (+ K)	103,82 a A	92,25 a B	87,94 a B	94,67		
20 (+ K)	97,86 ab A	92,01 a AB	86,41 a B	92,09		
Média	92,77	88,34	83,60			
Chumbo						
0 (+ NPK)	13,68 b A	12,05 a AB	10,96 a B	12,23	9,70	9,95
5 (+ K)	13,35 b A	12,94 a A	11,80 a A	12,69		
10 (+ K)	17,68 a A	13,66 a B	12,72 a B	14,69		
20 (+ K)	16,42 a A	13,43 a B	11,82 a B	13,89		
Média	15,28	13,02	11,82			

LE = lodo de esgoto, base seca. Par. = parcelas (LE) e Subp. = subparcelas (profundidades). Médias seguidas de mesma letra maiúscula para profundidades (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05).

Fica evidente, portanto, que a mobilidade de um metal pesado no solo é uma característica intrínseca do elemento, modificada pelas características do solo em que se encontra. Assim, o Cd é um elemento pouco móvel no solo, de tal forma que, mesmo em solos contaminados pela presença de fundição, o teor do elemento na camada

0,30-0,40 m pouco difere da de um solo não contaminado, considerando-se a mesma profundidade (MELO et al., 2001). O Pb tende a se acumular nas camadas superficiais devido à incorporação dos restos culturais, mas também se observa migração no perfil até 0,30-0,45 m. O comportamento do Cr no perfil do solo tem mostrado resultados controversos, sendo que, enquanto alguns trabalhos têm encontrado distribuição uniforme no perfil, em outros, têm-se observado acúmulo na superfície. Em pH 5,5 o Cr é quase totalmente precipitado, sendo seus compostos considerados muito estáveis no solo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

A solubilidade e mobilidade do Ba, assim como para a maioria dos metais, é maior em solos arenosos, aumentando com a redução do pH e da quantidade de matéria orgânica. Pode reagir com outros metais, óxidos e hidróxidos do solo, limitando a mobilidade e aumentando a adsorção, o que justifica, neste estudo, a maior concentração na camada 0-0,10 m. O Ba solúvel pode reagir com sulfatos e carbonatos da solução do solo, formando sais insolúveis (sulfatos e carbonatos de Ba), sendo que, em solos com elevado conteúdo de sulfato e carbonato de cálcio, a mobilidade é reduzida (USEPA, 2005).

IPPOLITO & BARBARICK (2006), ao monitorarem as concentrações de Ba em solo que recebeu 10 aplicações bianuais de lodo de esgoto em doses de 0 a 26,8 t ha⁻¹ (base seca) por aplicação, também observaram aumento do teor do metal no solo com o aumento das doses do resíduo.

Na camada 0-0,10 m, os maiores incrementos de Ba, Cd, Cr e Pb em relação ao tratamento testemunha ocorreu com a utilização da dose de 10 t ha⁻¹, sendo os incrementos de 41,6%, 19,7%, 21,6% e 29,4%, respectivamente.

O Cr foi o metal que apresentou maior concentração no solo, mas mesmo assim não foi detectado na folha diagnose do milho (< 0,19 mg kg⁻¹), resultados que corroboram os obtidos por ANJOS & MATTIAZZO (2000) e CAMILOTTI et al. (2007) ao analisarem folhas de milho e cana-de-açúcar, respectivamente.

Este fato pode ser explicado por que, de maneira geral, os metais pesados são pouco móveis nas plantas, especialmente o Cr, que normalmente tem sua absorção e

translocação nos tecidos vegetais muito baixas, acumulando-se nas raízes (MARQUES et al., 2001).

As concentrações de Cd e Pb na folha diagnose das plantas de milho não foram alteradas pela aplicação do lodo de esgoto, diferentemente do que ocorreu com o Ba, cuja maior concentração foliar se deu no tratamento testemunha, o qual diferiu apenas do tratamento que recebeu 10 t ha⁻¹ do resíduo (Tabela 4). Esses resultados corroboram os obtidos por TRANNIN et al. (2005), que também não observaram efeito significativo das doses de lodo de esgoto nos teores foliares de Cd e Pb em milho, e contrastam com os obtidos por RANGEL et al. (2006), que observaram redução na concentração de Pb com a elevação das doses do resíduo.

A maior concentração de Ba no tratamento testemunha e no que recebeu a menor dose de lodo de esgoto (Tabela 4) pode ser explicada pela concentração da matéria orgânica no lodo de esgoto e no solo e, de óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al no solo, pois estes apresentam capacidade de imobilizar metais com força maior que a envolvida no mecanismo de absorção, como é a formação de quelatos e de complexos (MARQUES et al., 2001).

Tabela 4. Concentração de Ba, Cd, Cr e Pb em folha para diagnose foliar de plantas de milho cultivadas em LVd tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	Ba	Cd	Cr	Pb
	<i>mg kg⁻¹</i>			
0 (+ NPK)	23,10 a	0,11 a	< 0,19*	1,31 a
5 (+ K)	20,84 a	0,13 a	< 0,19	1,39 a
10 (+ K)	14,46 b	0,10 a	< 0,19	1,31 a
20 (+ K)	17,36 ab	0,10 a	< 0,19	1,27 a
CV (%)	16,57	21,69	-	8,64

LE = lodo de esgoto, base seca. * limite de detecção do método analítico. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05).

Os metais pesados em estudo não foram detectados nos grãos de milho, cujo limite de detecção para Ba, Cd, Cr e Pb foram de 0,52; 0,03; 0,15 e 0,29 mg kg⁻¹, respectivamente. Os teores de Cd e Pb estavam abaixo do limite máximo de tolerância

em alimentos estabelecidos pela ANVISA (1965), enquanto o teor de Cr pode estar acima desse limite, já que o limite de detecção para o elemento estava acima do limite máximo de tolerância (0,10 mg kg⁻¹). Na literatura, não há dados referentes à concentração máxima de Ba em alimentos.

Esses resultados corroboram os obtidos por ANJOS & MATTIAZZO (2000) para Cd, Cr e Pb em grãos de milho de plantas cultivadas em solos que receberam o equivalente a 388 t ha⁻¹ de lodo de esgoto até um ano antes do cultivo; e também, os obtidos por SILVA et al. (2006) para o Pb em grãos de plantas de milho em três cultivos sucessivos em solo fertilizado com lodo de esgoto de diferentes origens. RANGEL et al. (2006) detectaram pequenos teores de Pb nos grãos de milho no segundo e terceiro cultivos em experimento com aplicação de lodo de esgoto, mas não constataram diferenças entre os tratamentos que receberam o resíduo e a testemunha, e concluíram também que, mesmo após três cultivos com lodo de esgoto os teores de Pb nos grãos permaneceram dentro da faixa considerada aceitável para o consumo humano.

Com relação aos teores de Ba, Cd, Cr e Pb na planta inteira (Tabela 5), observa-se que a concentração dos mesmos não foi alterada pelas doses de lodo de esgoto utilizadas. Esses resultados são muito interessantes do ponto de vista da utilização do material vegetal para produção de silagem, já que o acúmulo de metais nas raízes (MARQUES et al., 2001) é diluído com toda a massa da planta, reduzindo a concentração dos mesmos ao considerar a planta inteira.

Tabela 5. Concentração de Ba, Cd, Cr e Pb em plantas de milho (parte aérea + raiz) cultivadas em LVd tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	Ba	Cd	Cr	Pb
	<i>mg kg⁻¹</i>			
0 (+ NPK)	11,65 a	0,21 a	2,56 a	1,77 a
5 (+ K)	9,77 a	0,19 a	3,25 a	1,89 a
10 (+ K)	7,75 a	0,20 a	4,32 a	1,77 a
20 (+ K)	9,19 a	0,20 a	3,71 a	1,77 a
CV (%)	22,64	17,28	37,39	14,39

LE = lodo de esgoto, base seca. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05).

Ao correlacionar os teores de metais no solo com os na planta inteira e na folha diagnose (Tabela 6), apenas a correlação Ba na folha diagnose x teor de Ba no solo foi significativa e negativa.

Tabela 6. Correlação entre teores de Ba, Cd, Cr e Pb em LVd (0-0,10 m) tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos, e os teores dos mesmos metais na planta inteira (parte aérea + raiz) e na folha para diagnose foliar.

Elemento	Planta Inteira	Folha Diagnose
Ba	-0,2407 ^{ns}	-0,5319*
Cd	-0,3090 ^{ns}	0,1681 ^{ns}
Cr	0,4317 ^{ns}	nc
Pb	0,0177 ^{ns}	-0,2282 ^{ns}

* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ^{ns} não significativo; nc = não calculado (valor abaixo do limite de determinação do método analítico).

Para que os metais existentes no solo sejam absorvidos e acumulados nas plantas, estes devem estar em formas fitodisponíveis, e a fitodisponibilidade depende de várias propriedades do solo como pH, CTC, teor de matéria orgânica, teor de óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, atividade biológica, dentre outras.

CONCLUSÕES

1. A aplicação de doses de lodo de esgoto de 10 e 20 t ha⁻¹, complementado com K, por 11 anos consecutivos aumentou os teores de Ba, Cr e Pb na camada superficial (0-0,10 m) de um Latossolo Vermelho distrófico, extraídos por HCl, HNO₃ e H₂O₂ concentrados e a quente, com refluxo, mas não afetou os de Cd.
2. Doses de lodo de esgoto complementado com K não incrementaram a concentração de Cd, Cr e Pb na folha para diagnose foliar e de Ba, Cd, Cr e Pb nas

plantas milho (parte aérea + raiz). Na folha para diagnose foliar, a concentração de Ba reduziu com a aplicação do resíduo.

3. Os teores de Cd e Pb nos grãos de milho permaneceram abaixo dos limites estabelecidos para o consumo humano, mas os teores de Cr podem ter ficado acima desse limite. Na literatura, não há dados referentes aos teores máximos de Ba em alimentos.

REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007: Resíduos sólidos – Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004. 21p.

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

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.22, p.345-353, 1998.

ANDRADE, A.F.M.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAGALHÃES, M.O.L.; NASCIMENTO, V.S.; MAZUR, N. Zinco, chumbo e cádmio em plantas de arroz (*Oryza Sativa* L.) cultivadas em solo após adição de resíduo siderúrgico. **Ciência Rural**, v.38, p.1877-1885, 2008.

ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.57, p.769-776, 2000.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm>. Acesso em 16/04/ 2009.

BACKES, C.; LIMA, C.P.; FERNANDES, D.M.; GODOY, L.J.G.; KIIHL, T.A.M.; VILLAS BÔAS, R.L. Efeito do lodo de esgoto e nitrogênio na nutrição e desenvolvimento inicial da mamoneira. **Bioscience Journal**, v.25, p.90-98, 2009.

BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.737-744, 1999.

BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II – disponibilidade. **R. Bras. Ci. Solo**, v.28, p.557-568, 2004.

BOVI, M.L.A.; GODOY JÚNIOR, G.; COSTA, E.A.D.; BERTON, R.S.; SPIERING, S.H.; VEGA, F.V.A.; CEMBRANELLI, M.A.R.; MALDONADO, C.A.B. Lodo de esgoto e produção de palmito em pupunheira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.153-166, 2007.

CAMILOTTI, F.; MARQUES, M.O.; ANDRIOLI, I.; SILVA, A.R.; TASSO JUNIOR, L.C.; NOBILE, F.O. Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. **Engenharia Agrícola**, v.27, p.284-293, 2007.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em 30/01/2008.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v.37, p.1323-1328, 2007.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v.58, p.627-646, 2001.

GINÉ-ROSIAS, M.F. **Espectrofotometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. Piracicaba: CENA, 1998. 148p. (Série Didática, v.3)

IPPOLITO, J.A.; BARBARICK, K.A. Biosolids affect soil barium in a dryland whent agroecosystem. **Journal Environmental Quality**, v.35, p.2333-2341, 2006.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 2.ed. Florida: CRC Press, 1992. 365p.

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

LOBO, T.F.; GRASSI FILHO, H. Níveis de lodo de esgoto na produtividade do girassol. **Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal**, v.7, p.16-25, 2007.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2.ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319p.

MARQUES, M.O.; MELO, W.J.; MARQUES, T.A. Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M.T. COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O., (Eds.). **Biossólidos na agricultura**. 1.ed. São Paulo: SABESP, 2001. p.365-403.

MCBRIDE, M.B.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T. Bioavailability and crop uptake of trace elements in soil columns amended with sewage sludge products. **Plant and Soil**, v.262, p.71-84, 2004.

MELO, V.P. **Propriedade química e disponibilidade de metais pesados para a cultura do milho em dois Latossolos que receberam a adição de biossólidos**. 2002. 134f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; MELO, V.P. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. In: TSUTIYA, M.T. COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. (Eds.). **Biossólidos na agricultura**. 1.ed. São Paulo: SABESP, 2001. p.289-363.

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

MELO, W.J. **Variação do N-amoniaco e N-nítrico em um Latossolo Roxo cultivado com milho (*Zea mays* L.) e com labe-labe (*Dolichos lab lab* L.)**. 1974. 104f. (Tese Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

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**, 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. 247f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v.58, p.807-812, 2001.

OLIVEIRA, L.R. **Metais pesados e atividade enzimática em Latossolos tratados com lodo de esgoto e cultivados com milho**. 2008. 108f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

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

RAIJ, B.van; CANTARELLA, H. Milho. In: RAIJ, B.van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (Eds.). **Recomendações de adubação e calagem para o**

Estado de São Paulo. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1997. p.56-59. (Boletim Técnico, 100)

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

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

SARRUGE, J.A.; HAAG, H.P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba: ESALQ, 1974. 56p.

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 lodos de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.353-364, 2006.

SILVA, F.A.S.; AZEVEDO, C.A.V. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.4, p.71-78, 2002.

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

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Acid digestion of sediments, sludges and soils. Metod 3050b**. Washington: EPA, 1996. 12p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 18/02/2008.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological soil screening levels for barium**. Washington: EPA, 2005. 80p. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/homepage/eco-ssl_barium.pdf>. Acesso em 18/02/2008.

VITTI, G.C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta**. Jaboticabal, FUNEP - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 1989. 37p.

VOLPE, C.A.; CUNHA, A.R. **Dados meteorológicos de Jaboticabal no período de 1971-2000**. In: FÓRUM DE ESTUDOS DOS PROBLEMAS REFERENTES ÀS MUDANÇAS MESOCLIMÁTICAS NO MUNICÍPIO DE JABOTICABAL. 1., 2008. Relatório final. Jaboticabal, Comissão de Assuntos Relevantes da Câmara Municipal de Jaboticabal, 2008. CD-ROM

CAPÍTULO 4 – EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE BÁRIO, CÁDMIO, CROMO E CHUMBO EM LATOSSOLO APÓS ONZE ANOS DE APLICAÇÕES DE LODO DE ESGOTO

RESUMO – Os efeitos da aplicação agrícola do lodo de esgoto podem ser indicados pela concentração total de metais pesados nos solos, porém não podem refletir sua biodisponibilidade. Por isso é importante que sejam realizados estudos que permitam quantificar o teor do elemento ligado a cada fração do solo, predizendo assim a sua mobilidade e possibilidade de absorção pelas plantas. Nesse sentido, objetivou-se com este estudo avaliar a distribuição de Ba, Cd, Cr e Pb nas frações (solúvel+trocável, adsorvida à superfície, matéria orgânica, óxidos de manganês, óxidos de ferro amorfo, óxidos de ferro cristalino e residual) de um Latossolo Vermelho distrófico, fertilizado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos e cultivado com milho. O experimento foi desenvolvido em condições de campo, utilizando-se o delineamento experimental em blocos casualizados com 4 tratamentos e 5 repetições. Os tratamentos foram: T1= testemunha (sem lodo de esgoto e com fertilização mineral), T2= 5, T3= 10 e T4= 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, complementado com K. As amostras de solo foram obtidas aos 68 dias após a emergência das plantas nas profundidades 0-0,10; 0,10-0,20 e 0,20-0,40 m. As maiores concentrações de Cd, Cr e Pb nas diferentes profundidades do solo tratado com lodo de esgoto complementado com K, por onze anos consecutivos foram encontradas nas frações óxidos de ferro cristalino e residual, ou seja, as frações com ligações químicas mais estáveis, indicando baixa disponibilidade desses elementos às plantas. As maiores concentrações de Ba ocorreram na fração solúvel+trocável, indicando possibilidade de sua disponibilidade para as plantas e de lixiviação. Nas frações solúvel+trocável, adsorvido à superfície, matéria orgânica e óxidos de manganês, principalmente Cd e Cr foram encontrados em quantidades muito pequenas ou simplesmente não foram detectados. A aplicação do lodo de esgoto complementado

com K alterou a distribuição, principalmente, de Ba e Cd na profundidade 0-0,10 m e de Cr na profundidade 0,10-0,20 m.

Palavras-chave: biodisponibilidade, bioossólido, fracionamento sequencial, metais pesados, resíduo, *Zea mays* L.

INTRODUÇÃO

Como consequência do desenvolvimento tecnológico e do crescimento demográfico mundial nas últimas décadas, intensificaram-se as atividades industriais e agrícolas, bem como o extrativismo mineral e a urbanização, os quais causaram considerável aumento na produção de resíduos com potencial para poluição do ambiente, especialmente do solo (OLIVEIRA, 2008). Dentre esses resíduos está o lodo de esgoto.

Embora a utilização agrícola do lodo de esgoto seja uma alternativa potencial para sua destinação final, ele pode conter elevados teores de metais pesados, o que demanda especial atenção no que diz respeito à eventual contaminação, ou mesmo poluição, do lençol freático e de camadas subsuperficiais de solos pela movimentação desses elementos (BERTONCINI & MATTIAZZO, 1999). Além disso, o aumento da disponibilidade e absorção pelas plantas pode comprometer o meio ambiente, mediante sua introdução na cadeia alimentar, inclusive com possibilidade de contaminação humana e animal, quando aplicado em doses elevadas e sem critérios que assegurem baixo impacto ambiental (ARAÚJO & NASCIMENTO, 2005).

O impacto da contaminação e/ou poluição por metais pesados não deve ser avaliado somente pelo seu teor total em solos, mas pela sua biodisponibilidade, que é uma propriedade relacionada com sua mobilidade no solo e absorção pelas plantas (COSTA et al., 2007). Para predizer o destino dos metais pesados no solo, a longo prazo, é imprescindível o conhecimento de suas principais formas e prováveis transformações no ambiente (BECKETT, 1989).

A determinação das espécies em solução, bem como a distribuição dos metais na fase sólida, obtida por meio da extração sequencial são ferramentas úteis para avaliar as mudanças no comportamento desses elementos em resposta à aplicação de lodo de esgoto (SILVEIRA, 2002).

Os metais (ou elementos) contidos em um material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas, e podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados. Cada método apresenta um conjunto de reagentes que deve

atacar especificamente a forma geoquímica para o qual foi escolhido (TESSIER et al., 1979).

Embora a extração sequencial use procedimentos trabalhosos e demorados, permite obter informações detalhadas sobre a origem, o modo de ocorrência, a biodisponibilidade, os fluxos, o potencial de mobilidade e o transporte dos metais em ambientes naturais, além da fitotoxidez, dinâmica dos elementos-traços e transformações entre as diferentes formas químicas em solos contaminados ou agrícolas (MILLER et al. 1986; SHIOWATANA et al., 2001).

Por ser um fracionamento químico, apresenta resultados que são dependentes das características do processo de extração como tipo, concentração e pH dos reagentes; relação amostra/extrator; tempo de extração e temperatura; método de agitação e separação de formas, entre outros e, apesar de ser amplamente utilizada para o estudo de muitos materiais sólidos como o solo, sedimentos e resíduos sólidos, não há ainda uniformidade entre os procedimentos (SHIOWATANA et al., 2001).

Apesar de existirem críticas aos métodos de extração sequencial de metais, sobretudo relacionados à possibilidade de readsorção e redistribuição de metais durante as extrações, esse método possibilita a comparação entre metais ligados a frações similares do ponto de vista químico (CANDELARIA et al., 1997).

As frações consideradas na maioria dos procedimentos são a trocável, a associada aos carbonatos, a associada aos óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, a ligada à fração orgânica e a residual (ANDRÉ, 2003). As frações solúveis em água e trocáveis são consideradas biodisponíveis, as frações ligadas a óxidos, carbonatos e matéria orgânica podem ser potencialmente biodisponíveis, enquanto que a fração residual não é disponível para as plantas e microrganismos. Desta forma, a concentração total de metais pesados no solo geralmente é um indicador limitado em termos de disponibilidade destes elementos, pois dependendo da forma com que se encontram no solo pode haver grande variação em sua biodisponibilidade (KABALA & SINGH, 2001).

Considerando-se que são poucos os estudos que envolvem extração sequencial de metais para avaliar o efeito da aplicação de lodo de esgoto em condições de campo

em experimento de longa duração, objetivou-se, com o presente estudo, avaliar a distribuição de Ba, Cd, Cr e Pb nas frações (solúvel+trocável, adsorvida à superfície, matéria orgânica, óxidos de manganês, óxidos de ferro amorfo, óxidos de ferro cristalino e residual) de um Latossolo Vermelho distrófico, fertilizado com lodo de esgoto por onze anos consecutivos e cultivado com milho.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi instalado no ano agrícola 1997/98 e vem sendo desenvolvido em condições de campo na Fazenda Experimental da UNESP, Câmpus de Jaboticabal, SP (21°15'22" S e 48°15'18" W, altitude 618m), cujo clima é classificado como Aw segundo classificação de Köppen (VOLPE, 2008). O delineamento experimental é em blocos casualizados (DBC) com quatro tratamentos (doses de lodo de esgoto) e cinco repetições em parcelas com 60 m² (6 x 10 m), que foram utilizadas até o ano agrícola 2007/2008.

No primeiro ano de experimentação, as doses de lodo de esgoto foram: 0 (testemunha, sem aplicação de lodo de esgoto e sem fertilização mineral); 2,5; 5,0 e 10,0 t ha⁻¹, base seca. A dose 5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto foi estabelecida para fornecer todo o N exigido pela planta de milho, admitindo-se que 1/3 do N contido no resíduo estaria disponível para a mesma. A partir do segundo ano de experimentação, optou-se por adubar o tratamento testemunha de acordo com a análise de fertilidade do solo e as recomendações de adubação contidas em RAIJ & CANTARELLA (1997). A partir do quarto ano, com base nos resultados até então obtidos, optou-se por alterar a dose 2,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto para 20 t ha⁻¹ pela falta de resposta da menor dose e na tentativa de provocar toxicidade às plantas, de tal modo que o acúmulo das doses após 11 anos de experimentação foi de 0, 55, 110 e 167,5 t ha⁻¹.

A área experimental recebeu calcário dolomítico para elevação da saturação por bases para 70% (RAIJ & CANTARELLA, 1997) no primeiro ano de experimentação em todas as parcelas e no nono ano apenas nas parcelas do tratamento testemunha.

O solo utilizado no experimento é um Latossolo Vermelho distrófico (LVd), cujas propriedades químicas (0-0,20 m de profundidade) no início do ano agrícola 2007/2008 (11º ano de experimentação) encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades químicas do LVd (0-0,20 m) antes da instalação do experimento no 11º ano agrícola.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	pH (CaCl ₂)	MO	P _{resina}	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V
		<i>g dm⁻³</i>	<i>mg dm⁻³</i>							
0 (+ NPK)	5,2	18	34	1,5	22	5	22	28,5	50,5	56
5 (+ K)	5,2	19	88	1,7	28	6	25	35,7	60,7	59
10 (+ K)	5,2	21	118	1,5	30	6	25	37,5	62,5	60
20 (+ K)	5,0	26	167	1,2	28	6	34	35,2	69,2	51

LE = lodo de esgoto, base seca.

O milho (*Zea mays* L.) foi a cultura utilizada nos seis primeiros anos agrícolas, sendo que no 7º e 8º anos utilizou-se, respectivamente, o girassol (*Helianthus annuus* L.) e a crotalária (*Crotalaria juncea* L.), visando à rotação de cultura. A partir do 9º ano agrícola a cultura foi novamente o milho.

O lodo de esgoto utilizado no 11º ano agrícola foi obtido junto à Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), localizada em Franca, SP. A caracterização química do lodo de esgoto foi realizada em uma amostra composta formada por seis amostras simples, coletadas em diferentes pontos da massa do resíduo (ABNT, 2004). A concentração de N no lodo de esgoto foi determinada pelo método de Kjeldahl (MELO, 1974); o P, por espectrofotometria (MALAVOLTA et al., 1997); o K, por fotometria de chama (SARRUGE & HAAG, 1974); o S, por turbidimetria (VITTI, 1989); e os demais elementos, por espectrofotometria de absorção atômica no extrato da digestão com HNO₃ + H₂O₂ + HCl segundo método 3050b (USEPA, 1996); e os resultados foram N= 33,42; P= 38,23; K= 1,5; Ca= 25,20; Mg= 3,52 e S= 5,28 em g kg⁻¹; Cu= 572,55; Fe= 184100,00; Mn= 729,99; Zn= 1028,30; B= 71,65; Mo= 2,77; Cd= 3,27; Cr= 284,46; Pb= 77,28; Ba= 306,55; Ni= 56,63 e Co= 29,04 em mg kg⁻¹, base seca.

O lodo de esgoto foi aplicado a lanço, com a umidade com que chegou da ETE (73%), uniformemente distribuído em área total, e incorporado por meio de gradagem leve (0,10 m de profundidade).

Após a aplicação do lodo de esgoto, as parcelas foram sulcadas em espaçamento de 0,90 m e a fertilização mineral (NPK) foi aplicada no sulco de semeadura, utilizando-se, no tratamento testemunha, 30 kg de N, 50 kg de P_2O_5 e 50 kg de K_2O ha^{-1} , sendo utilizados como fonte desses nutrientes a uréia (45% N), o superfosfato simples (18% P_2O_5) e o cloreto de potássio (60% K_2O). Nas parcelas com lodo de esgoto, foram aplicados, no sulco de semeadura, 41, 32 e 14 kg ha^{-1} de K_2O nas parcelas que receberam as doses de 5, 10 e 20 t ha^{-1} de lodo de esgoto, respectivamente.

O milho (híbrido Dekalb 390) foi semeado após a fertilização mineral, e quando as plântulas apresentavam cerca de 0,20 m de altura, foi realizado desbaste, deixando 5-7 plantas m^{-1} .

Foram realizadas duas adubações de cobertura, aos 28 e aos 49 dias após a semeadura. Na primeira cobertura, foram aplicados 80 kg de N e 80 kg de K_2O ha^{-1} nas parcelas dos tratamentos testemunha e 5 t ha^{-1} ; 70 kg de N e 80 kg de K_2O ha^{-1} nas parcelas do tratamento 10 t ha^{-1} e 80 kg de K_2O ha^{-1} nas parcelas do tratamento 20 t ha^{-1} de lodo de esgoto. Na segunda cobertura, foram aplicados 60 e 40 kg de N ha^{-1} nos tratamentos testemunha e 5 t ha^{-1} de lodo de esgoto, respectivamente. As fontes de nutrientes utilizadas nas coberturas foram sulfato de amônio (20% N) e cloreto de potássio (60% K_2O).

Aos 68 dias após a emergência (DAE) das plantas, foi realizada amostragem de solo nas profundidades 0-0,10; 0,10-0,20 e 0,20-0,40 m, sendo coletadas 10 amostras simples por parcela (5 ao lado da linha de semeadura e a 5 cm das plantas e 5 nas entrelinhas), as quais foram juntadas e homogeneizadas, formando uma amostra composta representativa da parcela. As amostras foram secas ao ar e na sombra, destorroadas, passadas em peneira com 2 mm de abertura de malha e armazenadas em câmara seca.

A extração sequencial dos metais nas amostras de solo foi realizada com base no método proposto por SILVEIRA et al. (2006), para solos situados em regiões de clima tropical. A fração solúvel+trocável (ST) foi extraída com CaCl_2 0,1 mol L^{-1} ; a fração adsorvida à superfície (AS), com NaOAC 1 mol L^{-1} (pH 5,0); a fração matéria orgânica (MO), com NaOCl 5 a 6% (pH 8,5); a fração óxidos de manganês (OxMn), com $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,05 mol L^{-1} (pH 2,0); a fração óxidos de ferro amorfo (OxFeA), com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 mol L^{-1} + $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 mol L^{-1} (pH 3,0); a fração óxidos de ferro cristalino (OxFeC), com HCl 6 mol L^{-1} e a fração residual (R), com HNO_3 , HCl e H_2O_2 segundo método 3050b (USEPA, 1996).

Nos extratos obtidos a partir das diferentes frações do solo foram determinados os teores dos metais pesados por meio de espectrofotometria de absorção atômica, usando chama de ar – acetileno para o Cd e Pb e, chama de acetileno – óxido nitroso para o Ba e Cr.

Também foram determinadas as concentrações totais (denominadas pseudo-totais, já que o método de digestão utilizado não promove a dissolução da fração mineral do solo) de Ba, Cd, Cr e Pb segundo método 3050b da USEPA (1996) nas amostras de solo para a comparação com o somatório das frações em cada profundidade.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância segundo esquema de parcelas subdivididas. Nos casos em que o teste F foi significativo a 1 ou 5% de probabilidade, aplicou-se o teste de Tukey a 5% de probabilidade para comparação de médias (PIMENTEL-GOMES & GARCIA, 2002). Não obstante o trabalho incluía avaliação de doses de lodo de esgoto, os resultados não foram analisados por meio de métodos de regressões, como seria o esperado, em função das características da evolução dos tratamentos nos 11 anos de experimentação, caso da alteração nas doses de lodo de esgoto e da complementação da fertilização com lodo de esgoto por meio de fertilizantes minerais, que também são fontes de metais pesados.

O programa estatístico utilizados para as análises foi o ASSISTAT (SILVA & AZEVEDO, 2002).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A soma das concentrações encontradas em cada fração, nas profundidades avaliadas, para os metais pesados em estudo, foi menor ou maior do que o total obtido com a extração única com HNO₃, HCl e H₂O₂ (Tabela 2). Nos casos em que a soma das frações foi menor que a extração única, provavelmente deve ter sido devido às perdas de material durante os processos de extração sequencial e/ou à falta de especificidade dos extratores (COSTA et al., 2007). Na situação contrária, as diferenças de maior eficiência de extração no procedimento de extração sequencial podem ser atribuídas ao fato de a extração sequencial realizar extrações prévias, o que não ocorre no caso do total obtido por uma única extração (SPOSITO et al., 1982).

Tabela 2. Soma da concentração de Ba, Cd, Cr e Pb nas frações e concentração total dos mesmos metais pesados obtida por uma única extração em LVd (0-0,10; 0,10-0,20 e 0,20-0,40 m) tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos.

Tratamentos <i>t LE ha⁻¹</i>	Ba		Cd		Cr		Pb	
	Total ¹	Soma ²	Total	Soma	Total	Soma	Total	Soma
<i>mg kg⁻¹</i>								
Profundidade 0-0,10 m								
0 (+ NPK)	27,15	13,69	0,61	0,77	85,40	74,76	13,68	12,05
5 (+ K)	26,04	29,98	0,59	0,82	83,99	77,97	13,35	12,51
10 (+ K)	38,45	52,04	0,73	0,96	103,82	95,70	17,68	15,55
20 (+ K)	34,91	49,16	0,70	0,94	97,86	92,25	16,42	14,90
Profundidade 0,10-0,20 m								
0 (+ NPK)	2,08	4,70	0,57	0,70	81,73	62,15	12,05	10,45
5 (+ K)	3,97	8,11	0,61	0,72	87,38	64,53	12,94	10,73
10 (+ K)	2,59	10,49	0,67	0,79	92,25	73,25	13,66	12,82
20 (+ K)	3,09	10,12	0,68	0,75	92,01	75,87	13,43	12,68
Profundidade 0,20-0,40 m								
0 (+ NPK)	4,49	8,91	0,39	0,97	79,42	66,89	10,96	12,40
5 (+ K)	5,64	9,43	0,45	0,89	80,64	70,17	11,80	12,68
10 (+ K)	3,66	7,32	0,52	1,20	87,94	64,50	12,72	14,03
20 (+ K)	4,54	9,45	0,46	1,15	86,41	64,32	11,82	13,70

LE = lodo de esgoto, base seca. ¹ Concentração total obtida no extrato da digestão das amostras com HNO₃, HCl e H₂O₂ segundo método 3050b (USEPA, 1996). ² Soma da concentração dos metais nas frações ST, AS, MO, OxMn, OxFeA, OxFeC e R.

Mesmo que os resultados do fracionamento não correspondam exatamente aos valores “reais” dos metais nas diferentes frações, estes podem apresentar coerência em termos relativos, podendo ser considerados satisfatórios, tendo em vista os possíveis erros a que os métodos de extração sequencial estão sujeitos (COSTA et al., 2007).

Os extratores utilizados na extração sequencial, ou parte deles, podem não ser os mais adequados para os metais em estudo, o que pode ter causado a diferença verificada entre o total e soma das frações, principalmente no caso do Cd e do Ba. Também é possível que essa diferença esteja relacionada à interferência de outros elementos no processo de extração e à imprecisão das leituras, principalmente no caso do Cd, em todas as profundidades, e do Ba, nas profundidades 0,10-0,20 e 0,20-0,40 m, por se encontrarem em baixas concentrações no solo.

Os resultados obtidos para a extração sequencial de Ba nas diferentes profundidades do solo estão expressos na Tabela 3.

A distribuição de Ba na profundidade 0-0,10 m pode ser resumida da seguinte forma: ST (34,47%) > R (27,73) > OxMn (23,26) > OxFeC (7,59) > MO (6,94).

Na profundidade 0-0,10 m, as doses de lodo de esgoto alteraram as concentrações de Ba em todas as frações em que esse elemento foi detectado, sendo os tratamentos que receberam o resíduo, de maneira geral, os que apresentaram as maiores concentrações desse metal. Ao considerar apenas a fração ST, que é a de maior interesse quando se trata de fitodisponibilidade, as maiores concentrações de Ba ocorreram com as doses 5 e 10 t ha⁻¹.

Nessa profundidade, observa-se também Ba ligado à fração MO nos tratamentos com lodo de esgoto. Essa é uma fração muito importante quando se trata de disponibilidade de metais pesados, já que ela tem a capacidade de complexá-los, tornando-os indisponíveis às plantas, evitando também que ocorra lixiviação.

Na profundidade 0,10-0,20 m o Ba ficou distribuído nas frações do solo da seguinte maneira: ST (51,14) > OxFeA (38,81%) > OxMn (10,05%), sendo que, com os dois primeiros tratamentos as maiores concentrações do metal se deu na fração ST, e com os tratamentos 10 e 20 t ha⁻¹ na fração OxFeA. Na fração ST a maior concentração de Ba ocorreu com a utilização da dose 5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto.

Tabela 3. Extração sequencial de Ba em LVd (0-0,10; 0,10-0,20 e 0,20-0,40 m) tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos e cultivado com milho.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	Frações							Média	CV	
	ST	AS	MO	OxMn	OxFeA	OxFeC	R		Par.	Subp.
<i>mg kg⁻¹</i>										
Profundidade 0-0,10 m										
0 (+ NPK)	5,42 c A	nd	nd	nd	nd	nd	8,27 b A	1,96	52,80	39,97
5 (+ K)	15,08 ab A	nd	5,27 a C	nd	nd	nd	9,63 ab B	4,28		
10 (+ K)	16,74 a A	nd	2,41 ab C	16,59 a A	nd	7,24 a B	9,06 b B	7,43		
20 (+ K)	12,70 b B	nd	2,38 ab C	17,11 a A	nd	3,76 a C	13,21 a AB	7,02		
Média	12,49	-	2,52	8,43	-	2,75	10,04			
Profundidade 0,10-0,20 m										
0 (+ NPK)	4,70 b A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,67	61,04	70,36
5 (+ K)	6,20 a A	nd	nd	nd	1,91 b B	nd	nd	1,16		
10 (+ K)	3,36 bc B	nd	nd	1,85 a B	5,28 a A	nd	nd	1,50		
20 (+ K)	2,83 c B	nd	nd	1,51 ab C	5,78 a A	nd	nd	1,45		
Média	4,27	-	-	0,84	3,24	-	-			
Profundidade 0,20-0,40 m										
0 (+ NPK)	8,91 a A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,27	101,97	110,39
5 (+ K)	9,43 a A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,34		
10 (+ K)	7,32 a A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,05		
20 (+ K)	9,45 a A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,35		
Média	8,78	-	-	-	-	-	-			

LE = lodo de esgoto, base seca. nd = não detectado. Par. = parcelas e Subp. = subparcelas. Médias seguidas de mesma letra maiúscula para frações (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05). ST = solúvel+trocável, AS = adsorvido à superfície, MO = matéria orgânica, OxMn = óxidos de manganês, OxFeA = óxidos de ferro amorfo, OxFeC = óxidos de ferro cristalino e R = residual.

Na profundidade 0,20-0,40 m foi detectado Ba apenas na fração ST, não havendo influência das doses do resíduo na concentração do metal.

Esses resultados são semelhantes aos obtidos por SOUZA et al. (2009), que realizaram extração sequencial de Ba em Latossolo Vermelho eutrófico que recebeu doses de lodo de esgoto por nove anos consecutivos, e constataram que a maior parte do metal estava ligado às frações ST e OxMn até 0,80 m de profundidade

Resultados antagônicos foram obtidos por IPPOLITO & BARBARICK (2006), que ao monitorarem as concentrações de Ba em solo que recebeu 10 aplicações bianuais

de lodo de esgoto, com doses de 0 a 26,8 t ha⁻¹ (base seca) por aplicação, observaram que a extração sequencial realizada sugeriu um incremento de Ba na subsuperfície do solo com BaCO₃ precipitado; e por NOGUEIROL (2008), que ao avaliar um Neossolo contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn, observou que a maior parte do Ba estava ligado à fração residual (até 74,4 %) seguido da fração solúvel até 0,60 m de profundidade.

De acordo com os dados apresentados neste estudo, pode-se observar que, de maneira geral, a maior parte do Ba existente nesse solo, após a aplicação do lodo de esgoto, está na fração ST, ou seja, ele está na fração de maior disponibilidade para as plantas, constituindo risco potencial para a cadeia biológica. Por isso, existe também, maior possibilidade de lixiviação deste elemento para as camadas mais profundas do solo, podendo atingir lençóis subterrâneos. Esse resultado pode ser explicado pela grande quantidade de Ba adicionado ao solo por meio do lodo de esgoto, já que foram adicionados ao solo o equivalente a aproximadamente 6 kg ha⁻¹ de Ba com a maior dose do resíduo.

A quantidade de Ba ligado à fração residual na profundidade 0-0,10 m pode ser devido ao acúmulo do elemento no solo por causa dos 11 anos de aplicação de lodo de esgoto, que é incorporado exatamente nessa profundidade. Com o passar dos anos, pode ocorrer a formação de novas partículas de solo ou de compostos mais estáveis envolvendo esse metal, o que faz com que ele se desloque das frações menos estáveis, como a ST, AS e MO, para as mais estáveis, como óxidos e R. Uma hipótese para a não detecção desse elemento na fração R das demais profundidades, é a possibilidade de baixa concentração ou até mesmo inexistência de Ba nas rochas que originaram o solo em estudo.

Compostos de Ba com acetato e nitrato são relativamente solúveis, enquanto que compostos com carbonato, cromato, fluoreto, oxalato, fosfato e sulfato são insolúveis em água (WHO, 2001), o que também pode explicar esses resultados.

Na literatura ainda não existem informações suficientes sobre o comportamento do Ba oriundo do lodo de esgoto ou sobre a concentração e as formas com que esse

metal se distribui no solo, haja vista que o Ba é um dos mais novos elementos exigidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, em estudos com lodo de esgoto.

Os resultados obtidos para a extração sequencial de Cd nas diferentes profundidades do solo estão expressos na Tabela 4.

A maior parte do Cd encontrado no solo, até 0,40 m, está associado à fração OxFeC, seguida pela R. Essas são as frações em que os elementos estão mais fortemente ligados, e portanto praticamente indisponíveis às plantas. Isso pode ter ocorrido por que em condições de baixa competição com outros cátions, o Cd tende a permanecer sob formas menos disponíveis, permanecendo adsorvido especificamente à matéria orgânica, a minerais silicatados e a óxidos (COSTA et al., 2007). A presença de Cd na fração R indica que esse elemento está ligado à estrutura dos minerais silicatados do solo. A elevada concentração de Cd na fração OxFeC evidencia a importância dessa fração na adsorção desse elemento, principalmente em solos de regiões de clima tropical, que são, de maneira geral, altamente intemperizados e ricos em óxidos e hidróxidos de Fe.

Ao trabalhar com amostras de solo de resíduo siderúrgico, AMARAL SOBRINHO et al. (1997) verificaram que após sete semanas de incubação, a porcentagem de Cd na fração trocável variou de 21 a 50% do Cd total e, após dezoito meses de incubação 100% do Cd estava associado à fração residual. Essa redução da solubilidade do Cd em experimentos de longa duração, geralmente pode ser atribuída à co-precipitação de óxidos de Fe e Mn (BELL et al., 1991).

A distribuição de Cd na profundidade 0-0,10 m obedeceu a seguinte ordem: OxFeC (46,51%) > R (19,77%) > ST (11,62%) > AS = OxMn (10,47%) > OxFeA (1,16%), não sendo detectado apenas na fração MO.

Nessa profundidade, a utilização do lodo de esgoto apresentou alterações evidentes principalmente nas frações ST e AS, em que as maiores concentrações de Cd ocorreram com as maiores doses do resíduo. Nas demais frações praticamente não houve influência das doses de lodo de esgoto.

As maiores alterações na concentração de Cd nas frações do solo ocorreram na profundidade 0-0,10 m, evidenciando que as aplicações de lodo de esgoto por onze anos consecutivos influenciaram o aumento das frações de Cd no solo.

Tabela 4. Extração sequencial de Cd em LVd (0-0,10; 0,10-0,20 e 0,20-0,40 m) tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos e cultivado com milho.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	Frações							Média	CV	
	ST	AS	MO	OxMn	OxFeA	OxFeC	R		Par.	Subp.
<i>mg kg⁻¹</i>										
Profundidade 0-0,10 m										
0 (+ NPK)	0,06 b C	0,06 b C	nd	0,08 ab C	0,01 a D	0,38 a A	0,18 ab B	0,11	26,35	21,08
5 (+ K)	0,07 b C	0,09 ab C	nd	0,07 b C	0,02 a D	0,38 a A	0,19 a B	0,12		
10 (+ K)	0,13 a BC	0,12 a BC	nd	0,11 ab C	0,01 a D	0,42 a A	0,17 ab B	0,14		
20 (+ K)	0,15 a B	0,10 ab C	nd	0,11 a BC	0,02 a D	0,42 a A	0,14 b BC	0,13		
Média	0,10	0,09	-	0,09	0,01	0,40	0,17			
Profundidade 0,10-0,20 m										
0 (+ NPK)	nd	nd	nd	nd	nd	0,39 b A	0,31 bc B	0,10	16,38	19,22
5 (+ K)	nd	nd	nd	nd	nd	0,37 b A	0,35 a A	0,10		
10 (+ K)	nd	nd	nd	nd	nd	0,45 a A	0,34 ab B	0,11		
20 (+ K)	nd	nd	nd	nd	nd	0,45 a A	0,30 c B	0,11		
Média	-	-	-	-	-	0,42	0,32			
Profundidade 0,20-0,40 m										
0 (+ NPK)	0,03 a DE	nd	nd	0,08 ab D	0,17 b C	0,39 b A	0,30 a B	0,14	22,92	21,25
5 (+ K)	0,03 a CD	nd	nd	0,06 b C	0,09 c C	0,41 ab A	0,30 a B	0,13		
10 (+ K)	0,04 a D	nd	nd	0,12 a C	0,29 a B	0,45 a A	0,30 a B	0,17		
20 (+ K)	0,05 a D	nd	nd	0,11 ab C	0,26 a B	0,43 ab A	0,30 a B	0,16		
Média	0,04	-	-	0,09	0,20	0,42	0,30			

LE = lodo de esgoto, base seca. nd = não detectado. Par. = parcelas e Subp. = subparcelas. Médias seguidas de mesma letra maiúscula para frações (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05). ST = solúvel+trocável, AS = adsorvido à superfície, MO = matéria orgânica, OxMn = óxidos de manganês, OxFeA = óxidos de ferro amorfo, OxFeC = óxidos de ferro cristalino e R = residual.

Esses resultados contrastam os obtidos por OLIVEIRA et al. (2003), que constataram que em Latossolos tratados com lodos de esgoto enriquecido com metais, os teores de Cd foram mais elevados na fração solúvel em água durante todo o período

experimental, e concluíram que isso ocorreu devido aos compostos orgânicos solúveis que formaram complexos com esses elementos. COSTA et al. (2007) também observaram maior percentual de Cd nas frações solúvel em água e trocável, ao estudar seis solos contaminados com Cd e Pb, indicando, possivelmente, a maior participação de ligações menos energéticas (eletrostáticas) e, conseqüentemente, possibilitando uma maior mobilidade do metal no solo. Os mesmos autores também observaram que este metal foi bastante retido nas frações orgânicas e residuais em todos os solos.

Na profundidade 0,10-0,20 m foi detectado Cd apenas nas frações OxFeC (56,76%) e R (43,24%). Já na profundidade 0,20-0,40 esse metal foi encontrado em praticamente todas as frações, seguindo a seguinte ordem de distribuição: OxFeC (40,00%) > R (28,57%) > OxFeA (19,05 %) > OXMn (8,57%) > ST (3,81%). Apesar de ter sido detectado Cd na fração ST na profundidade 0,20-0,40 m, sua concentração não foi alterada pelos tratamentos testados.

Resultados antagônicos foram obtidos por GAIVIZZO (2001) ao estudar efeitos da aplicação de lodo petroquímico na mobilidade de metais pesados em um Argissolo, durante seis anos, e a sua relação com as formas químicas dos metais no solo nove anos após a última aplicação, e observou que o Cd se distribuiu equitativamente nas frações mineral e orgânica.

Os resultados obtidos para a extração sequencial de Cr nas diferentes profundidades do solo estão expressos na Tabela 5.

Apesar de o lodo de esgoto ter adicionado ao solo quantidade considerável de Cr, aproximadamente 5,7 kg ha⁻¹ com a maior dose do resíduo, esse elemento praticamente não foi observado nas frações menos estáveis (ST e AS), o que reforça a hipótese apresentada anteriormente.

Na profundidade 0-0,10 m a distribuição de Cr ocorreu da seguinte maneira: OxFeC (55,99%) > R (40,52%) > OxFeA (3,06%) > AS (0,42%). A maior dose de lodo de esgoto proporcionou uma pequena elevação da concentração de Cr na fração AS. Nas frações OxFeA e OxFeC as maiores quantidades de Cr foram obtidas com a utilização do resíduo. Resultados semelhante foram obtidos por ISHIKAWA et al. (2009).

Na profundidade 0,10-0,20 m o Cr se distribuiu em um maior número de frações do solo, sendo encontrado também, em proporção considerável, ligado à fração MO que, como no caso do Ba (0-0,10 m), exerce efeito importante na disponibilidade desse elemento às plantas. Sua distribuição nessa profundidade seguiu a seguinte ordem: OxFeC (50,22%) > R (37,24%) > MO (10,65%) > OxFeA (1,22%) > OxMn (0,67%).

Tabela 5. Extração sequencial de Cr em LVd (0-0,10; 0,10-0,20 e 0,20-0,40 m) tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos e cultivado com milho.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	Frações							Média	CV	
	ST	AS	MO	OxMn	OxFeA	OxFeC	R		Par.	Subp.
<i>mg kg⁻¹</i>										
Profundidade 0-0,10 m										
0 (+ NPK)	nd	nd	nd	nd	nd	41,16 b A	33,60 a B	10,68		
5 (+ K)	nd	nd	nd	nd	1,77 a C	43,48 b A	32,72 a B	11,14	26,92	22,31
10 (+ K)	nd	nd	nd	nd	4,10 a C	55,08 a A	36,52 a B	13,67		
20 (+ K)	nd	1,44 a C	nd	nd	4,56 a C	51,06 a A	35,19 a B	13,18		
Média	-	0,36	-	-	2,61	47,69	34,51			
Profundidade 0,10-0,20 m										
0 (+ NPK)	nd	nd	3,43 c C	0,29 a C	nd	31,75 c A	26,68 a B	8,88		
5 (+ K)	nd	nd	5,83 bc C	0,45 a D	nd	33,20 bc A	25,05 a B	9,22	28,72	20,90
10 (+ K)	nd	nd	9,20 ab C	0,62 a D	2,05 a D	36,62 ab A	24,76 a B	10,46		
20 (+ K)	nd	nd	10,92 a C	0,49 a D	1,31 a D	36,94 a A	26,21 a B	10,84		
Média	-	-	7,35	0,46	0,84	34,63	25,68			
Profundidade 0,20-0,40 m										
0 (+ NPK)	nd	nd	nd	nd	0,67 a C	22,00 b B	44,22 a A	9,56		
5 (+ K)	nd	nd	nd	nd	0,80 a C	24,79 ab B	41,58 ab A	10,02	23,82	23,51
10 (+ K)	nd	nd	nd	nd	1,75 a C	25,79 a B	36,96 c A	9,21		
20 (+ K)	nd	nd	nd	nd	1,19 a C	24,24 ab B	38,89 bc A	9,19		
Média	-	-	-	-	1,10	24,21	40,41			

LE = lodo de esgoto, base seca. nd = não detectado. Par. = parcelas e Subp. = subparcelas. Médias seguidas de mesma letra maiúscula para frações (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05). ST = solúvel+trocável, AS = adsorvido à superfície, MO = matéria orgânica, OxMn = óxidos de manganês, OxFeA = óxidos de ferro amorfo, OxFeC = óxidos de ferro cristalino e R = residual.

A utilização do lodo de esgoto proporcionou aumento na concentração de Cr na profundidade 0,10-0,20 m, principalmente, nas frações MO, OxFeA e OxFeC. A existência de Cr ligado à MO nessa profundidade pode ser devido à ocorrência de ligações entre esse metal e frações solúveis da MO, como ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, que se deslocam no perfil do solo levando consigo o metal.

Na profundidade 0,20-0,40 m o padrão de distribuição de Cr foi semelhante ao da profundidade 0-0,10 m, tendo o lodo de esgoto influenciado, principalmente, a concentração de Cr na fração OxFeC. Nessa profundidade o Cr se distribuiu da seguinte forma: R (61,49%) > OxFeC (36,84%) > OxFeA (1,67%).

Esses resultados corroboram os obtidos por REVOREDO et al. (2007), que, ao realizarem o fracionamento dos metais em solo tratado com compostos de lodo de esgoto, constataram que a maior parte do Cr estava associado às frações R, OxFeC e OxFeA, indicando que esse elemento é altamente resistente à extração e praticamente indisponível às plantas em um curto período de tempo. A permanência desse metal, principalmente na fração R, está de acordo com os resultados previstos por REIS & RODELLA (2002). Porém, BERTONCINI (2002) constatou a maior parte desse elemento associado à fração MO, seguida pelas frações óxidos, residual e extraível.

Os resultados obtidos para a extração sequencial de Pb nas diferentes profundidades do solo estão expressos na Tabela 6.

O Pb, assim como Cd e Cr, também esteve mais associado às frações mais estáveis do solo (OxFeC e R) em todas as profundidades, não sendo detectado na fração MO. A distribuição de Pb entre as frações e a influência das doses de lodo de esgoto foi semelhante nas três profundidades em estudo.

Esses resultados assemelham-se os obtidos por COSTA et al. (2007), que ao estudarem seis solos contaminados com Cd e Pb, observaram predomínio de Pb na fração residual, que representava também os metais ligados aos óxidos. NOGUEIROL (2008) também obteve maior concentração de Pb na fração residual, seguida pelos óxidos, em Neossolo contaminado com resíduo rico em metais pesados, e atribuiu esse resultado ao elevado pH do solo. GAIVIZZO (2001) estudou efeitos da aplicação de lodo petroquímico, durante 6 anos, sobre a mobilidade de metais pesados em Argissolo

Vermelho amarelo eutrófico, e constatou maiores quantidades de Pb nas frações orgânica e residual.

Esses resultados contradizem XIAN (1989), que afirmam que o Pb está intimamente ligado a matéria orgânica (cerca de 43% do total presente no solo).

Tabela 6. Extração sequencial de Pb em LVd (0-0,10; 0,10-0,20 e 0,20-0,40 m) tratado com lodo de esgoto complementado com K por onze anos consecutivos e cultivado com milho.

Tratamentos <i>t ha⁻¹ LE</i>	Frações							Média	CV	
	ST	AS	MO	OxMn	OxFeA	OxFeC	R		Par.	Subp.
	<i>mg kg⁻¹</i>								<i>%</i>	
Profundidade 0-0,10 m										
0 (+ NPK)	0,27 a CD	0,46 a CD	nd	0,59 a CD	1,05 b C	6,70 c A	2,98 a B	1,72		
5 (+ K)	0,22 a D	0,25 a D	nd	0,46 a D	1,45 b C	7,52 b A	2,61 a B	1,79	24,35	21,02
10 (+ K)	0,20 a CD	nd	nd	0,86 a C	2,46 a B	9,24 a A	2,79 a B	2,22		
20 (+ K)	0,26 a C	nd	nd	0,78 a C	2,21 a B	9,05 a A	2,60 a B	2,13		
Média	0,24	0,18	-	0,67	1,79	8,13	2,75			
Profundidade 0,10-0,20 m										
0 (+ NPK)	0,28 a D	0,30 a D	nd	nd	1,17 b C	5,83 b A	2,87 a B	1,49		
5 (+ K)	0,29 a D	0,30 a D	nd	0,10 a D	1,34 ab C	5,71 b A	2,99 a B	1,53	16,45	20,14
10 (+ K)	0,38 a D	0,51 a D	nd	nd	1,77 a C	7,36 a A	2,80 a B	1,83		
20 (+ K)	0,36 a D	0,50 a D	nd	nd	1,63 ab C	7,33 a A	2,86 a B	1,81		
Média	0,33	0,40	-	0,03	1,48	6,56	2,88			
Profundidade 0,20-0,40 m										
0 (+ NPK)	0,48 a CD	0,32 a CD	nd	0,61 a C	0,81 a C	6,21 c A	3,97 a B	1,77		
5 (+ K)	0,33 a CD	0,25 a CD	nd	0,61 a C	0,72 a C	6,74 b A	4,03 a B	1,81	14,39	15,42
10 (+ K)	0,58 a CD	0,36 a DE	nd	0,37 a CD	1,08 a C	7,38 a A	4,26 a B	2,00		
20 (+ K)	0,40 a CD	0,58 a C	nd	0,66 a C	0,91 a C	7,12 ab A	4,03 a B	1,96		
Média	0,45	0,38	-	0,64	0,88	6,86	4,07			

LE = lodo de esgoto, base seca. nd = não detectado. Par. = parcelas e Subp. = subparcelas. Médias seguidas de mesma letra maiúscula para frações (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05). ST = solúvel+trocável, AS = adsorvido à superfície, MO = matéria orgânica, OxMn = óxidos de manganês, OxFeA = óxidos de ferro amorfo, OxFeC = óxidos de ferro cristalino e R = residual.

O Pb pode ser complexado pela matéria orgânica, quimiossorvido em óxidos e minerais silicatados e precipitado como carbonato, hidróxido ou fosfato em condições

de alto pH, sendo considerado um dos metais menos móveis no solo (MCBRIDE, 1994). Nesse estudo, isso pode ser evidenciado pela baixa concentração, principalmente, nas frações ST e AS, que são as frações com ligações químicas menos estáveis e que facilmente podem liberar o metal para a solução do solo.

Na profundidade 0-0,10 m as doses de lodo de esgoto reduziram a concentração de Pb na fração AS e aumentaram nas frações OxFeA e OxFeC. Nessa profundidade a distribuição de Pb obedeceu a seguinte ordem: OxFeC (59,08%) > R (19,99%) > OxFeA (13,01%) > OXMn (4,87%) > ST (1,74%) > AS (1,31%).

Na profundidade 0,10-0,20 m a distribuição do Pb ocorreu da seguinte maneira: OxFeC (56,16%) > R (24,66%) > OxFeA (12,67%) > AS (3,42%) > ST (2,83%) > OXMn (0,26%), sendo que, as doses de lodo de esgoto, assim como na profundidade 0-0,10 m, também elevaram a concentração desse metal nas frações OxFeA e OxFeC.

Na profundidade 0,20-0,40 m houve influência das doses de lodo de esgoto apenas na fração OxFeC, tendo esse elemento, ficado assim distribuído nas frações do solo: OxFeC (51,65%) > R (30,65%) > OxFeA (6,63%) > OXMn (4,82%) > ST (3,39%) > AS (2,86%).

ARAÚJO et al. (2002) verificaram que o Pb, em 12 classes de solos brasileiros, apresentou maior afinidade pelo grupo funcional OH presente na superfície de caulinitas, óxidos e hidróxidos de Fe e Al e menor afinidade pelos grupos funcionais das substâncias húmicas. Esse resultado pode explicar a não detecção desse metal na fração MO em todos os tratamentos testados e profundidades amostradas no presente estudo.

Resultados contrastantes foram obtidos por BORGES & COUTINHO (2004) após incubar solos (Neossolo Quartzarênico órtico típico e Latossolo Vermelho eutroférico) com lodo de esgoto, com e sem corretivos da acidez, por 4 meses, e constataram que a concentração de Pb em todas as frações foi aumentada com a utilização do resíduo, com exceção das frações residual e trocável nos tratamentos com corretivos no Latossolo. Esses autores observaram também que os coeficientes de determinação das equações foram baixos, mostrando a dificuldade em determinar a disponibilidade desse elemento para as plantas.

SHUMAN (1998) também obteve resultados antagônicos, observando aumentos nas frações trocável e orgânica de Pb, de dois solos após a aplicação do metal. Segundo esse autor, no solo argiloso, o Pb migrou mais para formas menos disponíveis como as ligadas à matéria orgânica e aos óxidos do que no solo arenoso.

CONCLUSÕES

1. As maiores concentrações de Cd, Cr e Pb nas diferentes profundidades do Latossolo Vermelho distrófico tratado com lodo de esgoto complementado com K, por onze anos consecutivos, foram encontradas nas frações óxidos de ferro cristalino e residual, ou seja, as frações com ligações químicas mais estáveis, indicando, portanto, baixa disponibilidade desses elementos às plantas.
2. As maiores concentrações de Ba ocorreram na fração solúvel+trocável, indicando possibilidade de sua disponibilidade para as plantas e também de lixiviação.
3. Nas frações solúvel+trocável, adsorvido à superfície, matéria orgânica e óxidos de manganês, principalmente Cd e Cr foram encontrados em quantidades muito pequenas ou simplesmente não foram detectados.
4. A aplicação do lodo de esgoto complementado com K alterou a distribuição, principalmente, de Ba e Cd na profundidade 0-0,10 m e de Cr na profundidade 0,10-0,20 m.

REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007: Resíduos sólidos – Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004. 21p.

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

ANDRÉ, E. M. **Distribuição de Cu, Fe, Mn e Zn em Latossolo Tratado com vermicomposto de lixo urbano e sua relação com fitodisponibilidade**. 2003. 94 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

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

ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.17-27, 2002.

BECKETT, P. H. The use of extractants in studies on traces metals in soil, sewage sludge, and sludge-treated soil. **Advances in Soil Science**, v.9, p.143-176, 1989.

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

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

BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.737-744, 1999.

BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de bio sólido. I – Fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.543-555, 2004.

CANDELARIA, L.M.; CHANG, A.C.; AMRHEIN, C. Measuring cadmium ion activities in sludge-amended soil. **Soil Science**, v.159, p.162-175, 1997.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v.37, p.1323-1328, 2007.

GAIVIZZO, L.H.B. **Fracionamento e mobilidade de metais pesados em solo com descarte de lodo industrial**. 2001. 123f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

IPPOLITO, J. A. & BARBARICK, K. A. Biosolids affect soil barium in a dryland wheat agroecosystem. **Journal Environmental Quality**, v.35, p.2333-2341, 2006.

ISHIKAWA, D.N.; NOALE, R.Z.; OHE, T.H.K.; SOUZA, E.B.R.; SCARMÍNIO, I.S.; BARRETO, W.J.; BARRETO, S.R.G. Avaliação do risco ambiental em sedimento dos lagos do Riacho Cambé, em Londrina, pela distribuição de metais. **Química Nova**, v. 32, p.1744-1749, 2009.

KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in vicinity of a copper smelter. **Journal Environmental Quality**, v.30, p. 485-492, 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 2.ed. Florida: CRC Press, 1992. 365p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2.ed. Piracicaba, Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319p.

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

MELO, W.J. **Variação do N-amoniaco e N-nítrico em um Latossolo Roxo cultivado com milho (*Zea mays* L.) e com labe-labe (*Dolichos lab lab* L.).** 1974. 104f. (Tese Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

MILLER, W.P.; MARTENS, D.C. e ZELASNY, L.W. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. **Analytical Chemistry**, v.50, p.598-601, 1986.

NOGUEIROL, R.C. **Extração seqüencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn.** 2008. 123f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B; MAZUR, N. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.171-181, 2003.

OLIVEIRA, L.R. **Metais pesados e atividade enzimática em Latossolos tratados com lodo de esgoto e cultivados com milho.** 2008. 108f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

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

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

REIS, T.C.; RODELLA, A.A. Cinética de degradação da matéria orgânica e variação do pH do solo sob diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.619-626, 2002.

REVOREDO, M.D.; CINTRA, A.A.D.; BRAZ, L.T.; MELO, W.J. Heavy Metals Availability and Fractions in Soil Amended with Biosolid Composts. **Acta Horticulturae**, n.762, p.365-372, 2007.

SARRUGE, J.A.; HAAG, H.P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba, Universidade de São Paulo, 1974. 56p.

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

SILVA, F.A.S.; AZEVEDO, C.A.V. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.4, p.71-78, 2002.

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

SILVEIRA, M. L. A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em Latossolos tratados com biossólido**. Piracicaba, 2002. 166f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

SHUMAN, L.M. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. **Communication Soil Science and Plant Analysis**, v.29, p.2939-2952, 1998.

SOUZA, L.C.; MELO, W.J.; MACEDO, F.G.; MELO, G.M.P.; TORRES, L.S.; MELO V.P. Barium sequential extraction from an Oxisol treated with sewage sludge in a long-term field experiment. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY

OF TRACE ELEMENTS, 10., 2009, Chihuahua (México). **Anais...** Chihuahua, 2009. CD-ROM.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. Trace metals chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. **Soil Science Society American Journal**, v.46, p.260-264, 1982.

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

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Acid digestion of sediments, sludges and soils. Method 3050b. Washington, EPA, 1996. 12p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 18/02/2008.

VITTI, G.C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta**. Jaboticabal: FUNEP - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 1989. 37p.

VOLPE, C.A.; CUNHA, A.R. **Dados meteorológicos de Jaboticabal no período de 1971-2000**. In: FÓRUM DE ESTUDOS DOS PROBLEMAS REFERENTES ÀS MUDANÇAS MESOCLIMÁTICAS NO MUNICÍPIO DE JABOTICABAL. 1., 2008. Relatório final. Jaboticabal, Comissão de Assuntos Relevantes da Câmara Municipal de Jaboticabal, 2008. CD-ROM

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental health criteria 107: barium**. Sponsored by United Nations Environment Programme, International Labour Organization, and World Health Organization. Geneva, Switzerland. 2001. Disponível em <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm>>. Acesso em 24 jun. 2009.

XIAN, X. Effect of chemical forms cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. **Plants and Soil**. v.115, n.2, p.257-264, 1989.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

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](#)