

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias**  
**Câmpus de Jaboticabal**

**BÁRIO, CÁDMIO E CROMO EM LATOSSOLO E PLANTAS DE MILHO NO  
DÉCIMO OITAVO ANO DE APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO**

**Antonio Márcio Souza Rocha**  
**Engenheiro Agrônomo**

**2016**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias**  
**Câmpus de Jaboticabal**

**BÁRIO, CÁDMIO E CROMO EM LATOSSOLO E PLANTAS DE MILHO NO  
DÉCIMO OITAVO ANO DE APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO**

**Antonio Márcio Souza Rocha**  
**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 (Ciência do solo).

**2016**

R672b Rocha, Antonio Márcio Souza  
Bário, cádmio e cromo em latossolo e plantas de milho no décimo  
oitavo ano de aplicação de lodo de esgoto / Antonio Márcio Souza  
Rocha. -- Jaboticabal, 2017  
viii, 32 p. : il. ; 29 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,  
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2017  
Orientador: Wanderley José de Melo  
Banca examinadora: Wilson José Oliveira de Souza, Renato de  
Mello Prado  
Bibliografia

1. Resíduo orgânico. 2. Sustentabilidade na agricultura. 3.  
Elementos traco. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências  
Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.4:631.879

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


**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**


**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: BÁRIO, CÁDMIO E CROMO EM LATOSSOLO E PLANTAS DE MILHO NO DÉCIMO OITAVO ANO DE APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO**


**AUTOR: ANTONIO MÁRCIO SOUZA ROCHA**

**ORIENTADOR: WANDERLEY JOSÉ DE MELO**

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

  
Prof. Dr. WANDERLEY JOSÉ DE MELO  
Departamento de Tecnologia / FCAV / UNESP - Jaboticabal

  
Prof. Dr. WILSON JOSÉ OLIVEIRA DE SOUZA  
Engenharia de Água Solo / UNESP - Câmpus Registro/SP

  
Prof. Dr. RENATO DE MELLO PRADO  
Departamento de Solos e Adubos / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Jaboticabal, 28 de julho de 2016

## DADOS CURRICULARES DO AUTOR

**ANTONIO MÁRCIO SOUZA ROCHA**, nascido em Junqueiro – AL no dia 9 de Abril de 1989, possui graduação de Engenharia Agrônômica Pela Universidade Federal de Alagoas – UFAL (2015), onde foi bolsista de iniciação científica pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ/UFAL), realizou monitorias nas disciplinas de Hidrologia geral e Hidráulica aplicada a irrigação, recebeu três prêmios em apresentação e trabalhos de iniciação científica (2013), realizou estagio na Secretaria Municipal de Arapiraca (2015), é autor trabalhos completos publicados em anais de congresso, participou de diversos eventos científicos. Em março de 2015 iniciou o curso de mestrado pelo Programa de Ciência do Solo na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Câmpus de Jaboticabal. Foi bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, sob orientação do Prof. Dr. Wanderley José de Melo.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida e eterno ensinamento.

Aos meus pais, Luzinete e José Antônio, pelo amor, por acreditarem em minha capacidade, por todo incentivo incondicional que a mim foi dado e pela motivação, sem eles eu não conseguiria chegar tão longe, e as minhas irmãs Juliana, Juliete, Joelma, Luciana, Giselda e Giselma por toda a paciência, confiança, apoio e carinho. Por estarem ao meu lado e me apoiarem na busca pelo meu sonho, mesmo distantes, sempre presentes e participativos. Obrigado por terem sido meu exemplo, motivo de orgulho e de motivação.

À UNESP, Campus de Jaboticabal-SP, por fornecer toda a infraestrutura essencial para o desenvolvimento desse trabalho. A todos os funcionários da fazenda, obrigada.

Ao Prof. Dr. Wanderley José de Melo, pela oportunidade concedida, pela orientação, pelos ensinamentos e por sempre estar disposto a ajudar, fazendo seu melhor.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior, Capes, pela concessão da bolsa de estudos pelo Programa em Agronomia – Ciência do Solo.

A Riviane, Greyciléia e Denise pela imensa contribuição para a execução deste trabalho, pelo apoio e dedicação dados para a conclusão deste.

A toda a nossa equipe e amigos do laboratório, Rodrigo, Caio, Danilo, Roberta, Letícia, Suelen por toda colaboração, ensinamentos e momentos compartilhados.

Aos meus amigos pessoais, em especial: Leonardo Correia, Joel cabal, Gilberlâdia Ferro e Cleice Alves.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram e fizeram parte deste trabalho, muito obrigado.

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....   | 1  |
| 2. OBJETIVO GERAL .....  | 2  |
| 3 REVISÃO DE LITERATURA .....  | 3  |
| 3.1 O uso do lodo de esgoto na agricultura .....                               | 3  |
| 3.2 elementos traço.....   | 6  |
| 3.3 Os elementos traço previsto na resolução CONAMA 375/2006 e nos solos ..... | 7  |
| 3.4 Absorção de elementos traço .....  | 8  |
| 3.5 Bário.....   | 10 |
| 3.6 Cádmiio.....   | 11 |
| 3.7 Cromo .....  | 12 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS .....  | 14 |
| 4.1 Caracterização das áreas experimentais .....                               | 14 |
| 4.2 Histórico da área experimental.....  | 14 |
| 4.3 Tratamentos e delineamento experimental .....                              | 16 |
| 4.4 Instalação e condução do experimento.....                                  | 18 |
| 4.5 Logo de esgoto .....   | 20 |
| 4.6 Amostragem, preparo e análises químicas .....                              | 21 |
| 4.6.1 Solo.....  | 21 |
| 4.6.2 Folha e parte aérea da planta .....                                      | 22 |
| 4.6.3 Grão .....   | 23 |
| 4.7 Análise estatística .....  | 23 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....   | 24 |
| 6. CONCLUSÕES .....  | 31 |
| 7. REFERÊNCIAS.....  | 32 |

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Figura 01 | Área experimental da fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, FCAV/UNESP, Câmpus de Jaboticabal – SP. Experimento I: LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (a). Experimento II: LATOSSOLO VERMELHO distrófico (b)..... | 15 |
| Figura 02 | Croqui das áreas experimentais. LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (a); e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (b).....  | 17 |
| Figura 03 | Esquema da unidade experimental no experimento com LE.....  | 19 |
| Figura 04 | Distribuição de calcário nas áreas experimentais.....   | 20 |
| Figura 05 | Distribuição de LE (a), Semeadura mecanizada da cultura do milho (b).....   | 21 |



## LISTA DE TABELAS

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Tabela 01 | Valores orientadores dos elementos-traço da resolução 420 CONAMA e decisão de diretoria nº 195/2005-E da CETESB para solos no Estado de São Paulo ..... | 9  |
| Tabela 02 | Culturas utilizadas ao decorrer da condução do experimento com LE, em LVef e LVd.....   | 16 |
| Tabela 03 | Origem do lodo de esgoto utilizado no experimento.....  | 17 |
| Tabela 04 | Características químicas do LVef e LVd (0 - 0,2m) antes da instalação do experimento no décimo oitavo ano agrícola.....                                 | 20 |
| Tabela 05 | Quantidade de calcário aplicado para cada tratamento em LATOSSOLO VERMELHO eutroférico e LATASSOLO VERMELHO distrófico.....                             | 21 |
| Tabela 06 | Características químicas do LE, base seca, proveniente da estação de tratamento de Franca – SP, utilizado no decimo oitavo ano de experimentação.....   | 23 |
| Tabela 07 | Teores pseudototais de Ba, Cd e Cr em LVef e LVd no décimo oitavo ano de aplicação de lodo de esgoto.....   | 29 |
| Tabela 08 | Teores disponível de Ba, Cd e Cr em LVef e LVd no décimo oitavo ano de aplicação de lodo de esgoto.....   | 30 |
| Tabela 09 | Acúmulo de Ba e Cd na parte aérea de plantas de milho no décimo oitavo ano de experimentação.....   | 32 |

## **BÁRIO, CÁDMIO E CROMO EM LATOSSOLO E PLANTAS DE MILHO NO DÉCIMO OITAVO ANO DE APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO**

### **RESUMO**

A presença de elementos traços no lodo de esgoto (LE) 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, aos dezoito anos, em Latossolo Vermelho eutroférico sobre a concentração pseudototal e disponível de Ba, Cd e Cr na profundidade de 0 - 0,2 m, bem como quantificar os mesmos metais na parte aérea de plantas 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: 0 Mg ha<sup>-1</sup> controle (sem lodo de esgoto e com fertilização mineral), 5; 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup> de LE, base seca. Os teores pseudototais e disponíveis de Ba não foram influenciados pelas doses de LE, na profundidade de 0 - 0,2 m. A concentração média de Cd pseudototal foi aproximadamente 1,784 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto que o teor Cr foi maior na dose de 20 Mg ha<sup>-1</sup>. Esta dose proporcionou, ainda, uma maior disponibilidade para Cd e Cr. Os teores de Ba, Cd e Cr na planta de milho não foram incrementados pelas doses de lodo de esgoto no décimo oitavo ano de aplicação.

**PALAVRAS CHAVE:** resíduo orgânico, sustentabilidade na agricultura, elementos traços

### **ABSTRACT**

The presence of trace elements in sewage sludge (SS) is one of the restrictions on its use in agricultural areas. In this sense, the objective of this study was to evaluate the effects of application of sewage sludge supplemented with K, at eighteen, in Haplortox on pseudototal concentration and available Ba, Cd and Cr in the depth of 0.2 m, and to quantify the same metals in the whole plant corn. The experiment was conducted under field conditions, using the experimental randomized block design with 4 treatments and 5 repetitions. The treatments were: 0 Mg ha<sup>-1</sup> = control (without sewage sludge and mineral fertilization), 5; 10; 20 Mg ha<sup>-1</sup> of sewage sludge, dry basis. The pseudototals and available levels of Ba were not affected by LE doses at a depth of 0.2 m. The average concentration was approximately 1,784 Cd pseudototal mg kg<sup>-1</sup>, while the Cr content was greater in the 20 mg h<sup>-1</sup>. This dose provided also a greater willingness to Cd and Cr. The Barium, Cd and Cr in corn plant were not incremented by sewage sludge doses in the eighteenth year of application.

**KEYWORDS:** organic waste, sustainability in agriculture, trace elements

## 1 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, tem gerado o lodo de esgoto, resíduo que possui constituição variável em função de sua origem (BERTONCINI e MATTIAZZO, 1999; MELO et al., 2007), sendo seu manejo nas fases finais muito preocupante.

O lodo de esgoto contém considerável percentual de matéria orgânica, pode vir a desempenhar importante papel na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo podendo substituir, ainda que parcialmente, os fertilizantes minerais (NASCIMENTO et al., 2004). Quando empregado como fertilizante, além de atuar como fonte de nutrientes, exerce influência sobre as propriedades físicas, hídricas e biológicas do solo e, conseqüentemente, no desenvolvimento da planta.

Desta forma o lodo de esgoto aumenta na estabilidade dos agregados do solo, alterando sua estrutura, e na capacidade de retenção de água e de nutrientes (MELO et al., 2007), com reflexos nas características e distribuição das raízes. Tem sido usado como fertilizante em diversas culturas, tais como milho (MELO et al., 2007), sorgo (REVOREDO e MELO, 2006), pupunha (BOVI et al., 2007) 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 elementos traço nos solos, como tem sido observado para Ba, Cd, Cr, Pb, Ni e Zn (KREBS et al., 1998), o que constitui uma das limitações ao uso agrícola. O impacto em longo prazo da aplicação deste resíduo é a maior preocupação devido à acumulação destes elementos traços no solo e absorção pelas plantas entrando na cadeia alimentar.

A presença dos elementos traço em sua composição é um fator importante a ser monitorado para a aplicação deste resíduo no solo. Os elementos-traço arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, molibdênio, níquel, chumbo, selênio e zinco da resolução 375 (CONAMA, 2006), que trata da disposição de LE em solos, formam um grupo de espécies químicas inorgânicas com particularidades

relevantes, sendo de ocorrência natural no meio ambiente, assim como são elementos químicos acessórios na constituição de rochas.

Muitos desses elementos químicos, por estarem frequentemente associados à toxicidade, vegetal e animal, exigem tratamento diferenciado em relação aos xenobióticos (compostos sintetizados pelo homem). Comprovadamente, parte desses elementos químicos possui essencialidade vital para plantas (Cu, Mo, Ni, Zn) e animais (Cu, Cr, Mo, Ni, Se, Zn), assim como extensa aplicabilidade industrial que todos eles apresentam na fabricação de equipamentos e, por conseguinte, na melhoria da qualidade de vida humana por meio de produtos manufaturados.

## **2. HIPÓTESE E OBJETIVOS**

Para se avaliar o impacto ambiental da aplicação consecutiva de lodo de esgoto no solo, foi constituída a hipótese científica: A aplicação de lodo de esgoto em latossolos com diferentes fertilidades potencial por dezoito anos ininterruptos, causará alterações nas concentrações dos elementos traço Cádmio, Cromo e Bário no solo e em plantas de milho.

Objetivou-se com este estudo avaliar os efeitos da aplicação do lodo de esgoto, aos dezoito anos, em LATOSSOLO VERMELHO eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO distrófico sobre a concentração pseudototal e disponível de Ba, Cd e Cr na profundidade de 0,2 m, bem como quantificar o teor e acúmulo dos mesmos metais em plantas de milho.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 O uso do lodo de esgoto na agricultura

A população dos centros urbanos está em constante crescimento, tornando-se assim uma grande produtora dos mais diversos tipos de resíduos, os quais, muitas vezes, são acumulados de qualquer forma no ambiente sem o adequado tratamento, ou utilização, evitando que estes possam ser reciclados (NASCIMENTO et al. 2004). A eliminação dos resíduos é realizado em rios e mananciais, ocasionando grandes riscos a população em geral e principalmente ao meio ambiente, e estes problemas representam um grande obstáculo a ser enfrentado, uma vez que o destino inadequado desses resíduos produzidos nas cidades brasileiras tem levado a contaminação e até mesmo a destruição das reservas de água no Brasil (SILVA et al., 2006).

Dentre esses resíduos, pode-se destacar o produto que resulta do tratamento das águas servidas, o lodo de esgoto, este apresenta grande potencial para ser utilizado na agricultura (NASCIMENTO et al. 2004). Entende-se por esgoto toda água residuária, ou seja, aquelas que resultem da água utilizada em atividades domésticas ou industriais, que é lançada nos sistemas de captação de esgoto e direcionada para Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) ou lançada diretamente nos mananciais hídricos superficiais (MELO et al., 2001), tendo como produtos finais do tratamento de esgoto temos o lodo de esgoto e os efluentes.

A utilização do lodo de esgoto nas atividades agrícolas é uma prática antiga, praticada frequentemente pela China, Inglaterra e Prússia. No Brasil, a prática da utilização dos resíduos de esgoto no solo está ainda sendo difundida, uma vez que esta técnica está sendo estudada, pois há diversidade de efeitos e nutrientes (BETTIOL; CAMARGO, 2006). Entretanto é importante ressaltar que vários municípios brasileiros estão coletando e tratando adequadamente os esgotos e tendo com subproduto o lodo de esgoto. Cidades paulistas como Araraquara, Araras, Araçatuba, Campinas, Caraguatatuba, Franca, Jundiaí, Limeira, Presidente Prudente, Ubatuba, Ribeirão Preto, São José dos Campos e a grande São Paulo, tem buscado com isso uma forma ideal de dispô-lo, proporcionando melhorias na agricultura (RIGO et al. 2014).

No Brasil o uso do lodo de esgoto na agricultura é regulamentado pela resolução CONAMA 375/06, que, define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências, definindo limites para substâncias potencialmente tóxicas e critérios para liberação do resíduo. Esta Resolução também define as culturas aptas a receberem lodo de esgoto ou produto derivado, sendo proibida a utilização de lodo de esgoto ou produto derivado em pastagens e cultivo de olerícolas, tubérculos, raízes e culturas inundadas, bem como as demais culturas cuja parte comestível entre em contato direto com o solo (CONAMA, 2006).

O lodo de esgoto pode substituir, mesmo que não totalmente os fertilizantes minerais, pois possuem considerável percentual de matéria orgânica e de elementos essenciais para as plantas. Em função destas características, o lodo de esgoto pode desempenhar importante papel na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo (NASCIMENTO et al. 2004). Desta forma, a reciclagem de matéria orgânica e dos nutrientes presentes neste lodo é o principal benefício para o ambiente (COCIONE et al. 2010).

Sobre as propriedades físicas do solo, os principais efeitos do lodo de esgoto estão ligados a presença de matéria orgânica, podendo-se destacar a melhoria no estado de agregação das partículas do solo, com conseqüente diminuição da densidade e aumento na aeração e retenção de água (MELO; MARQUES, 2000). Quanto aos aspectos químicos, a aplicação de lodo ao solo tem resultado na elevação dos teores de fósforo (SILVA et al., 2002), de carbono orgânico (CAVALLARO et al., 1993), da fração húmica da matéria orgânica (MELO et al., 1994), do pH, da condutividade elétrica e da capacidade de troca de cátions (OLIVEIRA et al., 2002; PIGOZZO, 2003). Pode ser atribuído também, ao uso agrícola do lodo de esgoto benefícios agrônômicos, como redução da acidez potencial (RAISON et al., 1987) e aumento na disponibilidade de nutrientes, produção de matéria seca e da produtividade das culturas (BERTON et al., 1989 e 1997; MARQUES, 1990; DE FELIPO et al., 1991; DA ROS et al., 1993; OLIVEIRA et al., 1995; SIMONETE et al., 2003; PEDROZA et al., 2003; NASCIMENTO et al., 2004; NOGUEIRA et al., 2006), maior retorno econômico em relação à aplicação de fertilizante químico (DOU et al., 1997; TRANNIN et al., 2005), além de representar

um benefício de ordem social e ambiental pela disposição final com menor impacto negativo do resíduo (NOGUEIRA, 2008).

A utilização de lodo de esgoto além de proporcionar melhorias na qualidade do solo e ser utilizado como biofertilizante de solos, permitindo ganhos ao produtor, através do aumento da produtividade das culturas e redução do uso de fertilizantes minerais, com ganhos para os geradores de lodo, pela efetivação de métodos adequados e mais econômicos de disposição final desse resíduo (GUEDES et al., 2006). No Brasil o uso do lodo de esgoto como fertilizante já foi testado em culturas como o girassol (RIBEIRINHO et al. 2012), milho (NOGUEIRA et al. 2008; MERLINO et al. 2010; NOGUEIRA et al. 2010), arroz, feijão e outras (BETTIOL; CAMARGO, 2006) haja visto que sua utilização como fertilizante tem aumentado a produtividade de diversas espécies de interesse agrônômico (SILVA et al. 2010).

Pode-se inferir que, o lodo de esgoto propicia ao solo as quantidades ideais de nutrientes para as culturas, porém, nem sempre de maneira equilibrada e em formas disponíveis para as plantas a curto prazo. Assim, deve-se conhecer a composição química dos lodos, bem como a dinâmica dos nutrientes após aplicação no solo, de forma a obter os benefícios agrônômicos, evitando os impactos ambientais negativos (BETTIOL; CAMARGO, 2006). Por outro lado, o uso incorreto deste resíduo pode contaminar o solo, as plantas e as águas superficiais e subterrâneas com nitratos, fosfatos, elementos traço e outros poluentes presentes (BETTIOL; GHINI 2011).

Apesar da existência de alguns riscos, há diversos benefícios originários da aplicação do lodo de esgoto tais como a redução de custos, a conservação do ambiente e das características físicas e químicas do solo, além disto, o melhor aproveitamento da composição química do lodo de esgoto e desprezando-se os riscos de contaminação com patógenos, algumas culturas são mais indicadas para receberem fertilização com este tipo de material, é o caso do milho e das gramíneas, além de atividades como reflorestamento, recuperação de áreas degradadas e fruticultura (QUINTANA et al., 2011).

Uma das principais limitações ao uso do lodo na agricultura está relacionada a presença de elementos traço. De forma geral, os teores desses elementos encontradas no lodo são muito maiores que aqueles que naturalmente são encontrados em solos, desta forma há necessidade de avaliação dos riscos associados ao aumento desses elementos no ambiente em decorrência da aplicação

desse resíduo. Esses riscos dependem de características do solo, tais como: conteúdo original do metal, textura, teor de matéria orgânica, tipo de argila, pH e capacidade de troca catiônica (CTC). O uso agrícola do lodo de esgoto foi pesquisado em todo o mundo, não havendo registro de efeito adverso sobre o ambiente, por exemplo poluição com metais pesados, quando o mesmo foi utilizado seguindo quaisquer uma das diferentes regulamentações existentes (ANDREOLI; PEGORINI, 2000). Entretanto, o aumento da concentração de metais no solo a longo prazo, resultante da aplicação do lodo torna-se uma preocupação justificada, pois, se não adequadamente controlado, pode ameaçar a cadeia trófica (HUE, 1995).

### 3.2 elementos traço

Considera-se elemento-traço toda espécie química natural que está presente no meio ambiente em baixas concentrações, usualmente  $<1.000 \text{ mg kg}^{-1}$  ou  $< 0,1\%$  (PIERZYNSKI et al., 1994; SPARKS, 2003). Essa denominação tem sido melhor aceita em muitas publicações (McBRIDE, 1994; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; SPARKS, 2003) em relação à expressão “metal pesado”, a qual nunca foi oficializada por algum organismo ligado à área de química (p.e., IUPAC).

Os elementos químicos do bloco dos elementos químicos de transição (Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni e Zn) da classificação periódica dos elementos, têm seu penúltimo nível eletrônico expandido de 8 a 18 elétrons no subnível *d* (onde se incluem os elementos representativos As, Se e Pb), assim, eles aumentam sua carga nuclear da esquerda para a direita nos períodos da classificação periódica. Como os elétrons externos protegem incompletamente a carga nuclear (elétrons *d* protegem menos que os *p* e estes menos que os *s*), esta passa a atrair mais os elétrons, ocorrendo diminuição do raio atômico e, por conseguinte, o tamanho do átomo. Logo, os volumes atômicos dos elementos são pequenos; em consequência, as densidades absolutas ou massas específicas desses elementos são elevadas; por isso, são denominados “metais pesados”. Em geral, suas densidades absolutas apresentam valores superiores a  $5 \text{ g cm}^3$ , pontos de fusão e ebulição elevados e entalpia de vaporização relativamente grande (LEE, 1999).



### **3.3 Os elementos traço previsto na resolução CONAMA 375/2006 e nos solos**

Os solos, quando comparados aos outros componentes da biosfera (ar, água e biota), apresentam características ímpares. Os solos comportam-se como um tampão natural por controlar o transporte de espécies químicas e outras substâncias para a atmosfera, a hidrosfera e a biota, por comportarem-se como um filtro natural para os contaminantes químicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Por meio do conteúdo total de ET nos solos, pode-se avaliar a extensão da contaminação química de áreas em que ocorrem atividades humanas ou processos naturais, porém o comportamento do ET no solo depende do tipo de espécie química em que se apresenta. Essa espécie química é muito influenciada pelo pH, solubilidade, quantidade presente na solução do solo e interação com os coloides do solo.

O conjunto de valores orientadores de qualidade ambiental para solos, utilizado no Brasil e no Estado de São Paulo, é formado pela resolução 420 (CONAMA, 2009) e decisão de diretoria no 195/2005-E da CETESB –Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Tabela 1).

Os valores de referência de qualidade (VRQ) refletem o teor natural médio dos elementos para um solo sob condições naturais, indicando a não contaminação. Os valores de prevenção (VP) indicam possibilidade de alteração prejudicial à qualidade dos solos, sendo utilizados em caráter preventivo; excedendo-se no solo, obrigatoriamente, deverá ser feito o monitoramento dos impactos que venham a ocorrer. Já os valores de investigação (VI) indicam a concentração-limite em que acima deles existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. Uma vez excedido esse limite, a área é considerada contaminada e deverá sofrer uma investigação, sendo necessárias ações de intervenção para recuperação ou mitigação dos efeitos deletérios (CETESB, 2005).

Os teores totais dos ETs em solo sem ação antropogênica são resultados da composição química do material de origem (rocha ou sedimento) e grau de intemperismo. Quando elementos químicos são lançados ao solo, eles podem passar para a solução do solo (na forma de íons) e, a partir desta, seguem vários caminhos: sorção, complexação, migração, precipitação, oclusão, difusão, absorção e volatilização (PIERANGELI, 1999; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Esses processos são determinados pelas características físicas, químicas e mineralógicas do solo.

Tabela 01. Valores orientadores dos elementos-traço da resolução 420 CONAMA e decisão de diretoria nº 195/2005-E da CETESB para solos no Estado de São Paulo

| Elementos traço | Referência de qualidade (VRQ) | Prevenção (VP) | Investigação (VI)               |             |            |
|-----------------|-------------------------------|----------------|---------------------------------|-------------|------------|
|                 |                               |                | Agrícola<br>mg kg <sup>-1</sup> | Residencial | Industrial |
| As              | 3,5                           | 15             | 35                              | 55          | 150        |
| Ba              | 75                            | 150            | 300                             | 500         | 750        |
| Cd              | <0,5                          | 1,3            | 3                               | 8           | 20         |
| Cr              | 40                            | 75             | 150                             | 300         | 400        |
| Cu              | 35                            | 60             | 200                             | 400         | 600        |
| Hg              | 0,05                          | 0,5            | 12                              | 36          | 70         |
| Mo              | <4                            | 30             | 50                              | 100         | 120        |
| Ni              | 13                            | 30             | 70                              | 100         | 130        |
| Pb              | 17                            | 72             | 180                             | 300         | 900        |
| Se              | 0,25                          | -              | -                               | -           | -          |
| Zn              | 60                            | 300            | 450                             | 1000        | 2000       |

### 3.4 Absorção de elementos traço

Devido à sua carga, os íons metálicos não podem se mover livremente nas membranas celulares (LASAT, 2000). À absorção de elementos traços pelas raízes, pode ser passiva com a difusão de íons da solução externa para a endoderme das raízes, ou ativa, requerendo energia metabólica e ocorrendo contra um gradiente químico (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). Seu transporte para dentro das células deve ser mediado por proteínas transportadoras das membranas, nas quais os íons metálicos se ligam. Mas grande parte das frações iônicas fica adsorvida nos sítios extracelulares carregados negativamente das paredes celulares das raízes. Esta fração não pode ser translocada para a parte aérea. Os elementos traços também podem ser complexados e sequestrados em estruturas celulares como os vacúolos, tornando-se indisponíveis para translocação para a parte aérea (LASAT, 2000).

Elementos traços adicionados ao solo na forma de sais, como cromatos, nitratos, cloretos e sulfatos, são mais facilmente absorvidos pelas plantas do que quantidades equivalentes dos mesmos adicionados ao solo na forma de lodos industriais ou domésticos (POMBO, 1995).

As espécies vegetais, de modo geral, apresentam grande variação quanto à absorção de metais pesados, incluindo o Cádmio (Cd) (HART et al., 1998). As raízes, geralmente, constituem o principal órgão da planta envolvido na absorção e, portanto, quase sempre, as maiores concentrações de elementos traço são, também, encontradas nesta parte da planta (GRANT et al., 1998).

O Cd apesar de ser um elemento não essencial, é eficientemente absorvido tanto pelas raízes quanto pela parte aérea, não ocorrendo, entretanto nas sementes. O pH é o fator que mais controla sua absorção pelas plantas, sendo reduzida pela calagem (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992). Além disso, a absorção de Cd é influenciada pelos níveis de Ca, presença de S e de outros elementos traços (ARAUJO, 2000).

A absorção de elementos traço por folhas é pouco conhecida e, menos ainda, a influência que isto teria sobre a absorção pelas raízes e a subsequente translocação para a parte aérea (CAKMAK et al., 2000). O conteúdo de Cd nas raízes foi muito maior que o conteúdo encontrado na parte aérea, o que demonstra a localização preferencial deste metal nas raízes, observada em feijoeiro (NASCIMENTO 1997).

De maneira geral, os metais pesados são pouco móveis nas plantas, especialmente o Cromo (Cr), que normalmente tem sua absorção e translocação nos tecidos vegetais muito baixas, acumulando-se nas raízes (MARQUES et al., 2001; MANTOVANI, 2011). 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 (BERGMANN, 1992; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

Uma explicação para a acumulação de Cr nas raízes das plantas é a imobilização do metal nos vacúolos das células das raízes, tornando-o menos tóxico. Esse pode ser um mecanismo utilizado pela planta para contornar, em parte, a toxicidade desse elemento (SHANKER et al., 2005). A reação do  $\text{Cr}^{+3}$  com proteínas e outros colóides forma compostos com alto peso molecular, que possuem baixa permeabilidade em membranas, razão pela qual mais de 85% do  $\text{Cr}^{+3}$  pode permanecer na camada externa de 1 mm da superfície da raiz (SHIVAL, 1978; ZAYED et al., 1998; QUADRO, 2008).

O mecanismo de absorção e translocação do Cr nas plantas é aparentemente similar ao do Ferro (Fe). Por isso, a capacidade das raízes de converter  $\text{Cr}^{+3}$  para

$\text{Cr}^{+6}$  é importante no processo de absorção. Considerando que ambas as espécies iônicas devem atravessar a endoderme pelo simplasto, o  $\text{Cr}^{+6}$  nas células é, provavelmente, rapidamente reduzido a  $\text{Cr}^{+3}$ , sendo retido nas células do córtex da raiz, em condições de baixa concentração de  $\text{Cr}^{+6}$ , o que explica, em parte, a menor toxicidade do  $\text{Cr}^{+3}$ . Skeffington et al. (1976) observaram que tanto o  $\text{Cr}^{+3}$  quanto o  $\text{Cr}^{+6}$  são absorvidos no tecido vascular lentamente; no entanto, uma vez no xilema, o movimento do  $\text{Cr}^{+6}$  é maior (BAVARESCO, 2016)

### 3.5 Bário

O Ba é um metal pertencente à família dos alcalinos terrosos (ROCHA-FILHO e 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 ( $\text{BaSO}_4$  e  $\text{BaCO}_3$ ). 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  $\text{mg kg}^{-1}$ , podendo ser mobilizado em diferentes condições (KABATA-PENDIAS e 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<sup>-1</sup>, ocorrendo em concentrações elevadas em folhas de cereais e legumes e em baixas concentrações em grãos e frutos (KABATA-PENDIAS e 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 e 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 e SIMONI, 2007).

### **3.6 Cádmi**

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 e 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 e 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 e 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 e 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 e 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 e MACHADO, 2004).

### **3.7 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 e 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 e 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  $\text{Cr}^{3+}$  devido à rápida redução de  $\text{Cr}^{6+}$  (solúvel) para  $\text{Cr}^{3+}$  (insolúvel). O  $\text{Cr}^{3+}$  apresenta baixa solubilidade e reatividade, resultando em baixa mobilidade no ambiente e baixa toxicidade para os organismos vivos. Sob condições oxidantes, o  $\text{Cr}^{4+}$  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 e PENDIAS, 1992).

A quantidade de Cr em rochas ígneas e sedimentares varia em uma faixa de 5 a 120  $\text{mg kg}^{-1}$ . A maior parte do  $\text{Cr}^{3+}$  está presente no mineral cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) ou em outras estruturas, substituindo Fe ou Al. De maneira geral, o  $\text{Cr}^{3+}$  assemelha-se ao  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em tamanho iônico e forma geoquímica (KABATA-PENDIAS e 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 e 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 e MACHADO, 2004). O  $\text{Cr}^{6+}$  em altas concentrações na água pode causar câncer (CUNHA e MACHADO, 2004).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Caracterização das áreas experimentais

No ano agrícola de 1997/98 foram implantados dois experimentos em área sob condições de ambiente aberto, nas instalações da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, FCAV/UNESP, *Campus* de Jaboticabal – SP. O solo do experimento I é classificado com LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef), textura argilosa, A moderado caulínítico-oxídico, localizado a 550 m de altitude, nas seguintes coordenadas geográficas: 21° 14' 46,81" S e 48° 17' 07,85" W; enquanto o solo do experimento II é um LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd), textura média, A moderado caulínítico (EMBRAPA, 2013), localizado a uma altitude de 618 m, nas seguintes coordenadas geográficas: 21° 13' 57,96" S e 48° 17' 06,18" W (Figura 01). Esta região se encontra no Nordeste do Estado de São Paulo, cujo clima é classificado como 'Aw', subtropical de inverno seco, pelo critério de classificação de Köppen (1948).



Figura 01. Área experimental da fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, FCAV/UNESP, Câmpus de Jaboticabal – SP. Experimento I: LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (a). Experimento II: LATOSSOLO VERMELHO distrófico (b).

### 4.2 Histórico da área experimental

Em 1997, as doses de lodo de esgoto (LE) adotadas foram: 0,0 (controle, sem aplicação de lodo de esgoto e fertilizantes minerais); 2,5; 5,0 e 10 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto (LE), base seca. A dose 5 Mg ha<sup>-1</sup> de LE foi estabelecida para fornecer o Nitrogênio exigido pela planta de milho, admitindo-se que 1/3 do N contido no



resíduo seria disponibilizado para a cultura. A partir do segundo ano de condução do experimento com doses de LE, optou-se por adubar o tratamento controle de acordo com a análise de fertilidade do solo e as indicações descritas por Raij e Cantarella (1997).

A partir do quarto ano de experimentação, em função dos resultados até então obtidos, optou-se por alterar a dose 2,5 Mg ha<sup>-1</sup> de LE para 20 Mg ha<sup>-1</sup> pela falta de resposta da menor dose e na tentativa de provocar toxicidade às plantas.

O milho (*Zea mays* L.) foi a cultura utilizada nos seis primeiros anos agrícolas, sendo que no sétimo e oitavo ano utilizou-se, respectivamente, o girassol (*Helianthus annuus* L.) e a crotalária (*Crotalaria juncea* L.), visando à rotação de cultura. A partir do nono ano agrícola, a cultura foi o milho, exceto no ano agrícola 2008/2009 que foi feita rotação de cultura com girassol (Tabela 02). Houve, também, alterações na origem do LE utilizado ao decorrer da condução do experimento. Desta forma, está exposto na Tabela 03, um histórico das determinadas alterações da origem do LE utilizado nos dois experimentos.

Tabela 02. Culturas utilizadas ao decorrer da condução do experimento com LE, em LVef e LVd

| Ano agrícola               | Cultura    |
|----------------------------|------------|
| 1996/1997 a 2001/2002      | Milho      |
| 2002/2003                  | Girassol   |
| 2003/2004                  | Crotalária |
| 2004/2005 a 2007/2008      | Milho      |
| 2008/2009                  | Girassol   |
| 2009/2010 a 2012/2012/2015 | Milho      |

Fonte: Dados da pesquisa, 2016

Tabela 03. Origem do lodo de esgoto utilizado no experimento

| Ano agrícola          | Estações de tratamento de LE |
|-----------------------|------------------------------|
| 1996/1997 a 2004/2005 | Barueri                      |
| 2005/2006 a 2006/2007 | Franca                       |
| 2007/2008 a 2008/2009 | Barueri                      |
| 2010/2011 a 2012/2013 | Monte alto                   |
| 2014/2015             | Franca                       |

Fonte: Dados da pesquisa, 2016

#### 4.3 Tratamentos e delineamento experimental

No décimo oitavo ano de experimentação (ano agrícola 2014/2015) os tratamentos consistiram de quatro doses de LE, expressos em termos de megagrama por hectare ( $\text{Mg ha}^{-1}$ ): 0 (controle, sem aplicação de LE e com fertilização mineral); 5, 10 e 20  $\text{Mg ha}^{-1}$  de LE (base seca). Desta forma, o acúmulo das doses LE aos 18 anos de aplicação foi de 0; 90; 180; e 307,5  $\text{Mg ha}^{-1}$ . Os tratamentos foram dispostos em delineamento experimental de blocos ao acaso (DBC), com cinco repetições; totalizando 20 unidades experimentais. Esta configuração experimental foi adotada nos dois experimentos, porém, com distribuição dos tratamentos de forma diferente em cada área (Figura 02).

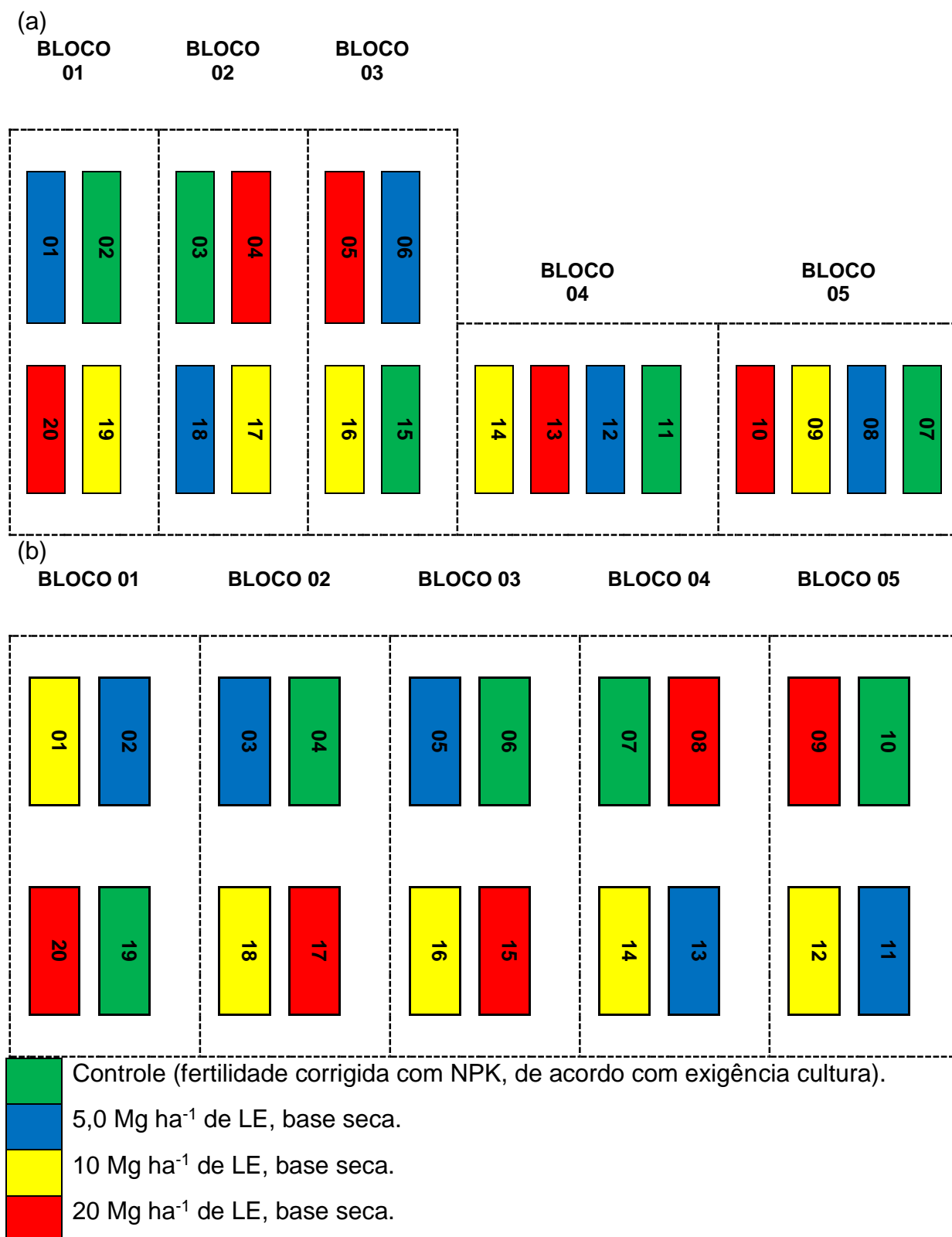


Figura 02. Croqui das áreas experimentais. LATOSSOLO VERMELHO eutrófico (a); e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (b). Em Jaboticabal – SP, aos dezoito anos de aplicação de lodo de esgoto.

#### 4.4 Instalação e condução do experimento

Cada unidade experimental foi formada de 6 x 10 m, totalizando 60 m<sup>2</sup>, com espaçamento de 0,9 m entre linhas, constituindo desta forma 6 linhas de 10 metros de comprimento.

Nos dois tipos de solos utilizados no experimento, foram feitas amostragens para fins de caracterização química, na profundidade de 0 - 0,2 m, antes da instalação do experimento, no ano agrícola 2014/2015 (Tabela 04). Para isto foram coletadas 10 amostras simples em cada parcela, utilizando trado do tipo holandês. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm e acondicionadas em sacos de plástico para posteriores análises.

Após a realização das análises químicas para fins de fertilidade, cujos dados estão apresentados na tabela 4, realizou-se interpretação dos dados visando recomendações de calagem e adubação, conforme descrito em Raij e al (2001).

Tabela 04. Características químicas do LVEf e LVd (0 - 0,2m) antes da instalação do experimento no décimo oitavo ano agrícola, em Jaboticabal –SP no ano agrícola de 2014/15.

| Tratamento                     | P <sub>resina</sub> | MO                 | pH  | K                      | Ca   | Mg   | H+Al  | SB | CTC | V  |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|-----|------------------------|------|------|-------|----|-----|----|
|                                | mg dm <sup>-3</sup> | g dm <sup>-3</sup> | -   | mmolc dm <sup>-3</sup> |      |      | ----- |    |     | %  |
| LATOSSOLO VERMELHO eutroférico |                     |                    |     |                        |      |      |       |    |     |    |
| 0                              | 57,8                | 27,0               | 5,3 | 5,1                    | 26,4 | 18,0 | 35,2  | 50 | 85  | 58 |
| 5                              | 83,0                | 26,4               | 5,3 | 5,2                    | 27,2 | 17,8 | 35,6  | 50 | 86  | 59 |
| 10                             | 74,4                | 26,6               | 5,0 | 5,0                    | 26,4 | 14,6 | 42,6  | 46 | 89  | 52 |
| 20                             | 86,2                | 27,4               | 5,2 | 5,5                    | 25,8 | 15,2 | 40,4  | 47 | 87  | 54 |
| LATOSSOLO VERMELHO distrófico  |                     |                    |     |                        |      |      |       |    |     |    |
| 0                              | 71,0                | 21,2               | 5,3 | 3,0                    | 22,4 | 15,2 | 25,2  | 41 | 66  | 60 |
| 5                              | 91,0                | 23,2               | 5,1 | 2,6                    | 19,6 | 11,2 | 28,2  | 33 | 62  | 55 |
| 10                             | 109,0               | 25,8               | 5,2 | 2,8                    | 23,6 | 12,6 | 28,0  | 39 | 67  | 58 |
| 20                             | 118,4               | 25,4               | 5,1 | 2,4                    | 23,4 | 14,0 | 29,8  | 40 | 70  | 57 |

Fonte: Dados da pesquisa, 2016

Com base nos dados da tabela 04, verificou-se a necessidade de elevar a saturação por base para 70% em todos os tratamentos dos dois experimentos,

atendendo assim, a necessidade da cultura do milho (Boletim IAC, nº 100). Para isso, foi feita uma correção com calcário dolomítico (PRNT = 65%) (Figura 04), aplicando-se as quantidades expostas na Tabela 05.



Figura 04. Distribuição de calcário nas áreas experimentais

Tabela 05. Quantidade de calcário aplicado para cada tratamento em LATOSSOLO VERMELHO eutroférico e LATASSOLO VERMELHO distrófico

| Tratamentos               | LVef                            | LVd  |
|---------------------------|---------------------------------|------|
| Mg ha <sup>-1</sup> de LE | ----- Mg ha <sup>-1</sup> ----- |      |
| 0 (controle)              | 1,57                            | 1,50 |
| 5                         | 1,22                            | 0,84 |
| 10                        | 2,21                            | 1,43 |
| 20                        | 2,76                            | 1,87 |

Fonte: Dados da pesquisa, 2016

A aplicação do LE ao solo foi feita antes da semeadura da cultura, a lanço e manual (Figura 05 a), levando-se em conta a umidade do resíduo (80,8%), determinada antes da aplicação. Pela diferença de massa antes e após a secagem foi determinada a umidade do material, o que permitiu calcular as quantidades de lodo úmido necessárias a serem distribuídas em cada unidade experimental para se obter as doses correspondentes aos tratamentos aplicados ao solo. Após aplicação deste material no solo, o mesmo foi incorporado por gradagem leve mecanizada.

Em seguida, foi realizada a semeadura mecanizada da cultura do milho, adotando-se uma densidade de 7 a 8 plantas por metro (Figura 05 b). E feita as correções de fertilidade exigida pela respectiva cultura de acordo com Raij e Cantarella (1997).

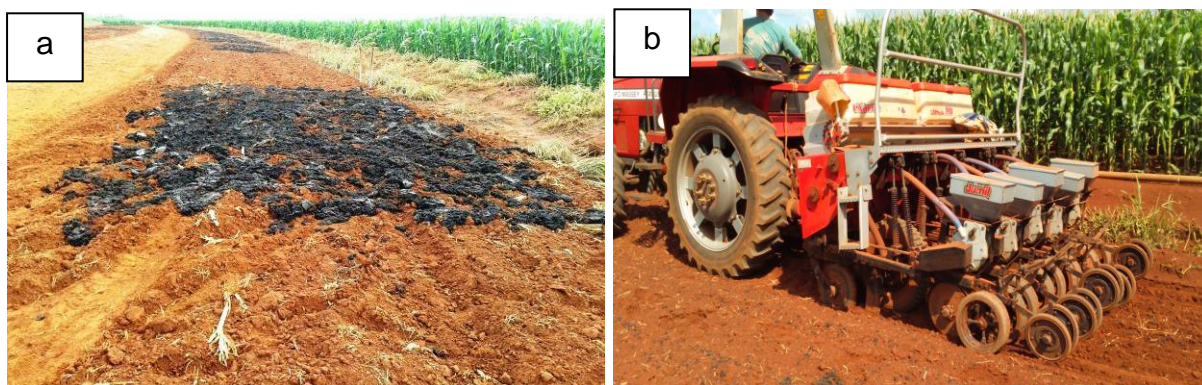


Figura 05. Distribuição de LE (a), Semeadura mecanizada da cultura do milho (b)

Desta forma, no tratamento controle, foi realizada uma adubação mineral, manualmente, nos sulcos de sementeira, da seguinte maneira: a adubação de fundação foi realizada aplicando-se  $30 \text{ kg ha}^{-1}$  de N (sulfato de amônio),  $50 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (superfosfato simples) e  $50 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{O}$  (cloreto de potássio). Para os tratamentos que receberam LE, foi necessário complementar a adubação potássica com  $28,5$  e  $7 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{O}$  para as doses de  $5$  e  $10 \text{ Mg ha}^{-1}$ , respectivamente.

Foi realizada uma adubação nitrogenada e potássica de cobertura, aplicando-se,  $140 \text{ kg ha}^{-1}$  de N (sulfato de amônio) no tratamento que recebeu apenas fertilização mineral (controle) e  $40 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{O}$  (cloreto de potássio) em todos os tratamentos (controle e doses de LE).

#### 4.5 Logo de esgoto

O LE utilizado no decimo oitavo ano de experimentação foi obtido da estação de tratamento de esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), em Franca. Esse LE é constituído por uma mistura de esgotos domiciliares e industriais. Trata-se de um sistema de lodos ativados com reator anaeróbio, condicionado com cal hidratada e cloreto férrico ou polímero sintético.

Para a determinação das características químicas do LE, foi realizado o procedimento de amostragem conforme orientações descritas pela norma NBR 10.007 (ABNT, 2004). Após a coleta, esse material foi seco em estufa de circulação forçada de ar a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  até atingir massa constante. Em seguida, procedeu-se à desagregação em um conjunto de almofariz e pistilo de porcelana, minimizando assim o contato com equipamentos metálicos; em seguida foi devidamente

acondicionado em frascos de polietileno, identificado e armazenado até o momento das análises.

A concentração de N total no LE foi determinada por destilação a vapor no extrato de digestão sulfúrica; o P por espectrofotometria no extrato de digestão nítrico-perclórica (MALAVOLTA et al., 1997); o K por fotometria de chama no extrato de digestão nítrico-perclórica (SARRUGE e HAAG, 1974) e os demais elementos por espectrofotometria de absorção atômica com chama ar-acetileno (chama acetileno-óxido nitroso para o Ba e Cr) no extrato da digestão  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ , conforme descrito no método 3050 da USEPA (1986).

As análises químicas foram realizadas para caracterizar os atributos do potencial agrônomo do LE, conforme a resolução 375 (CONAMA, 2006) (Tabela 06).

Tabela 06. Características químicas do LE, base seca, proveniente da estação de tratamento de Franca – SP, utilizado no decimo oitavo ano de experimentação

|                     | N                              | P      | K    | Mg  | Ca    | Fe                              | Ba    | Cd   | Cr    |
|---------------------|--------------------------------|--------|------|-----|-------|---------------------------------|-------|------|-------|
| LE                  | ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |        |      |     |       | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |       |      |       |
| Franca <sup>1</sup> | 328,50                         | 473,34 | 4,30 | 2,5 | 11,28 | 15340                           | 78,15 | 0,94 | 159,2 |
| CONAMA <sup>2</sup> | -                              | -      | -    | -   | -     |                                 | 1300  | 39   | 1000  |

<sup>1</sup> Lodo de esgoto da estação de tratamento de Franca, SP. <sup>2</sup> Concentração máxima permissível de elementos traços no lodo de esgoto para uso na agricultura, conforme normas do CONAMA 375 (2006).

## 4.6 Amostragem, preparo e análises químicas

### 4.6.1 Solo

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

Para a determinação pseudototal do teor de Bário (Ba), Cádmiio (Cd) e Cromo (Cr), as amostras de solo foram digeridas em uma mistura de ácidos ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  conforme método proposto pela EPA (Environmental Protection Agency) 3050

descrito em USEPA (1996). Resumidamente, foi pesado 2,5 g de solo em duplicata e em seguida tratado com 10 ml de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ) e mais 10 ml de uma solução do mesmo ácido, na concentração de 50%. As amostras foram aquecidas a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$  até atingir um volume de aproximadamente 10 ml. Ainda sob aquecimento, foram feitas adições repetidas de 2 ml de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (máximo de 10 ml) até que a reação fosse parada e o volume do extrato reduzido; em seguida, foi adicionado ao sistema ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) concentrado.

Utilizou-se a solução Mehlich 1 para determinar os teores disponíveis de Cd e Cr ( $\text{HCl}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ ): a cada 2,5 g de TFSA foram adicionados 25 mL de solução extratora, agitando a 120 oscilações por minuto durante 5 minutos, em seguida ocorreu a filtragem e então procedeu-se a determinação de cada elemento (De filipo e Ribeiro, 1997). O teor disponível de Ba foi obtido com o extrator Mehlich 3 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4\text{F}$   $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HNO}_3$   $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  a pH 2,5).

Para a leitura do Ba, as amostras foram previamente tratadas com uma solução de cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ) na concentração de  $2000 \mu\text{g ml}^{-1}$  de K, nas amostras e nos padrões. O Ba é parcialmente ionizado e excitado na chama de óxido nitroso/acetileno. Para suprimir a ionização/excitação, recomenda-se a adição de solução de  $\text{KCl}$  (NBR 13808, 1997). Ainda para a leitura do Ba foi necessário configurar o espectrofotômetro de absorção atômica com um comprimento de onda de 553,6 nm e uma amperagem de 20 mA para a lâmpada.

#### **4. 6. 2 Folha e parte aérea da planta**

As folhas foram coletadas aos 60 dias após a semeadura, coletando-se a folha oposta e abaixo da primeira espiga em dez plantas, de duas linhas centrais, ao acaso, por unidade experimental (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). As folhas foram cortadas e divididas em três partes iguais, utilizando-se o terço central da folha para preparar a amostra.

A amostragem de planta inteira foi feita na fase de senescência da cultura, coletando em duas linhas centrais quatro plantas ao acaso por unidade experimental, as quais foram cortadas rente ao solo. Considerou-se como parte área toda a estrutura vegetal acima do solo.



As amostras de folhas e de parte aérea de plantas de milho foram lavadas com solução de detergente neutro, 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 65 °C durante 72 horas. 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 até a realização das análises.

Para extração de Ba, Cd e Cr da folha e parte aérea foi utilizada a metodologia proposta pela Embrapa (2009) (digestão seca + HNO<sub>3</sub>).

#### **4.6.3 Grão**

Os grãos foram colocados em sacos de papel e secos em estufa com circulação forçada de ar, a 65 °C até peso constante. Em seguida, o material foi moído em moinho tipo Willey, dotado de peneira de 40 mesh, acondicionado em sacos de polietileno devidamente identificados e armazenado até o momento das análises.

O limite de detecção (LD), que se trata da menor concentração do elemento detectada no aparelho de espectrofotometria de absorção atômica, foi determinado conforme método descrito em Giné-Rosias (1998).

#### **4.7 Análise estatística**

Os efeitos de doses de lodo de esgoto sobre os valores pseudototais, disponível e na parte aérea de Ba, Cd e Cr em LVef foi avaliado por meio de análise de variância com teste “F” (Ferreira, 1991). Devido a evolução dos tratamentos nos 18 anos de experimentação – caso da alteração nas doses de LE e da complementação da fertilização com LE por meio de fertilizantes minerais, os dados não foram analisados por meio de regressão. Foi necessário realizar transformação dos dados pelo método  $\sqrt{x + 0,5}$  para os teores disponíveis e na planta.

Foi aplicado o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) quando a análise de variância foi significativa a 1 ou 5%. Para os cálculos estatísticos foi utilizado o programa SISVAR® (Ferreira, 2003).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na décima oitava aplicação de LE em LVef e LVd, as concentrações pseudototais para os elementos traços Ba, Cd e Cr foram comparadas com os limites de intervenção ou investigação estabelecidos na resolução nº 420 (CONAMA, 2009). Sendo orientados os seguintes valores para solo: 300, 3 e 150 mg kg<sup>-1</sup> para Ba, Cd e Cr, respectivamente.

Há diversos estudos na literatura confirmando que a adubação com LE na cultura do milho permite aumentos nos teores dos elementos traços dentro dos níveis estabelecidos pela legislação (MARTINS et al., 2003; GOMES et al., 2006; NOGUEIRA et al., 2010).

O teor pseudototal de Ba não foi influenciado significativamente pelas doses de LE no LVef, no décimo oitavo ano de aplicações anuais. Para este Latossolo, as concentrações de Ba foram de 31,1; 32,88; 28,79; e 35,59 mg kg<sup>-1</sup> para as doses de 0, 5, 10, 20 Mg ha<sup>-1</sup> de LE, respectivamente. No entanto, quando avaliado este mesmo elemento em LVd, observa-se um baixo teor no tratamento controle e na dose de 5 Mg ha<sup>-1</sup>, quando comparado com as demais doses. Para ambos os experimentos os teores pseudototais se encontram, na faixa de teor máximo permitido em solos agricultáveis (CONAMA, 2009) (Tabela 07).

A elevada concentração de argila (70%) e a presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Al no LVef podem ter complexado o Ba em sua fração mineral, impossibilitando a extração pelo método utilizado.

O lodo de esgoto aplicado nesse experimento de campo ao longo dos dezoito anos apresentou concentração variável dos elementos traços no solo, quando comparado com os trabalhos anteriores realizados na mesma área. Yada (2014), avaliando este mesmo elemento no LVd, no décimo sexto ano, observou uma variação de 12,63 a 13,33 mg kg<sup>-1</sup> em função da aplicação das mesmas doses de LE usadas no ano agrícola 2014/2015.

O efeito das doses de LE sobre a concentração pseudototal do Cd em LVef não foi significativo pelo teste F. Desta forma, a concentração média deste elemento, encontrado no solo, foi aproximadamente 1,784 mg kg<sup>-1</sup>. Entretanto, houve efeito das doses de lodo no teor de Cd em LVd, com valor máximo (0,8668 mg kg<sup>-1</sup>) na dose de 10 Mg ha<sup>-1</sup> (Tabela 07). Estando assim, dentro do limite proposto na resolução 420 (CONAMA, 2009).

O comportamento semelhante da concentração de Cd em LVef pode ser explicado principalmente pelo teor de matéria orgânica no LE, bem como pela presença, no solo, de óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al, pois estes apresentam capacidade de imobilizar esses elementos traços com força maior que a envolvida no processo de extração utilizado.

Há um consenso de que a proporção de Cd na fração ativa do solo permaneça constante durante a reutilização de longo prazo de lodo de esgoto aplicado no solo (BERGKVIST et al., 2005).

Entre as subclasses de Latossolos, o LVef foi o solo que mais destacou-se no experimento de adsorção do cádmio em áreas com ação antrópica, esse solo apresentou também valores elevados de CTC, pH, teor de argila e matéria orgânica do solo (REIS et al., 2014).

Uma das teorias do comportamento dos elementos traços no solo, conhecida como bomba relógio, indica que a mudança na biodisponibilidade dos elementos no lodo de esgoto ocorre de acordo com a capacidade de ligação da matéria orgânica (BERGKVIST et al., 2005, MCBRIDE, 2003; STIETIYA e WANG, 2011 ).

O Cd apresentou maior mobilidade em relação ao Cr e Ba no solo e demonstrou menor teor pseudototal no solo na profundidade 0 – 0,2m. Nos experimentos os valores variaram de 1,71 a 1,92 mg kg<sup>-1</sup> de Cd entre os tratamentos (Tabela 07). Estes teores foram maiores que os encontrados por Yada (2014) no décimo sexto de experimentação, com a cultura do milho apresentando, teores entre 0,72 a 0,76 mg kg<sup>-1</sup>.

Pode ter ocorrido uma retenção desse Cd no solo (LVef), pois a maioria dos elementos traço se encontra retidos na fração humina da matéria orgânica e na fração residual do solo (Nogueira, 2008). Além da composição do lodo de esgoto no décimo oitavo ano interferir no teor de elementos traços no solo.

Em relação ao teor pseudototal do Cr no solo, observou-se diferença significativa entre os tratamentos que receberam LE. Observando as concentrações desse elemento, constata-se, mediante o teste de tukey ( $p < 0,05$ ), que a aplicação de 20 Mg ha<sup>-1</sup> de LE em LVef proporcionou uma maior concentração quando comparado com a dose de 5 Mg ha<sup>-1</sup>. Observou-se também, que não houve efeito significativo das doses de lodo de esgoto nos teores de Cr em LVd, variando entre 67,315 a 82,264 mg kg<sup>-1</sup> no tratamento controle e 10 Mg ha<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 07).

O aumento da concentração de Cr na área que recebeu a maior dose de LE está em função do teor desse elemento no próprio material e no efeito residual na 18ª aplicação deste resíduo no solo.

Analisando a variação das médias dos tratamentos nos dois experimentos, ou seja, o valor mínimo ( $67,315 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e o máximo ( $83,595 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Tabela 07), constata-se que o teor pseudototal de Cr está abaixo do limite de investigação proposto pelo CONAMA, aproximadamente 50% do valor máximo permitido. Segundo a CETESB (2005), os valores de referência para solos não contaminados, no estado de São Paulo, são teores abaixo de  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ .

No décimo sexto ano de cultivo esses elementos traços apresentaram valores entre  $57,52$  a  $63,18 \text{ mg kg}^{-1}$  em relação ao teor pseudototal de Cr no solo (YADA, 2014). Com expressivo aumento neste trabalho no décimo oitavo ano, com valores entre  $67,315$  a  $83,59 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Assim como demonstrado neste experimento, os teores pseudototais de Ba e Cr no solo foram alterados pelos tratamentos apenas na camada de  $0 - 0,2 \text{ m}$ , em que os maiores teores ocorreram com aplicação das maiores doses do resíduo ( $10$  e  $20 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) (MERLINO et al., 2010). Estes elementos traços de maneira geral se concentram na camada superficial do solo devido ao teor de matéria orgânica e a baixa mobilidade dos elementos traços.

No tratamento controle foram observado teores semelhantes dos elementos traços Cd, Ba e Cr as diferentes doses de LE aplicadas no solo. Os fertilizantes minerais podem conter elementos traços em sua composição, assim como a influência da aplicação do LE no solo bem como em relação ao material de origem.

Tabela 07. Teores pseudototais de Ba, Cd e Cr em LVef e LVd no décimo oitavo ano de aplicação de lodo de esgoto

| Doses de lodo de esgoto        | Bário                           | Cádmio    | Cromo     |
|--------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|
| Mg ha <sup>-1</sup>            | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |           |           |
| LATOSSOLO VERMELHO eutroférico |                                 |           |           |
| 0                              | 31,100 a                        | 1,770 a   | 76,970 ab |
| 5                              | 32,883 a                        | 1,920 a   | 70,294 b  |
| 10                             | 28,796 a                        | 1,733 a   | 75,298 ab |
| 20                             | 35,591 a                        | 1,714 a   | 83,595 a  |
| Média                          | 32,000                          | 1,784     | 76,539    |
| F <sub>calculado</sub>         | 2,201ns                         | 0,732ns   | 4,074ns   |
| CV                             | 13,48                           | 13,67     | 7,95      |
| LATOSSOLO VERMELHO distrófico  |                                 |           |           |
| 0                              | 8,076 c                         | 0,7652 ab | 67,315 a  |
| 5                              | 10,372 bc                       | 0,7492 b  | 71,868 a  |
| 10                             | 13,859 ab                       | 0,8668 a  | 82,264 a  |
| 20                             | 16,189 a                        | 0,7492 ab | 79,010 a  |
| Média                          | 12,124                          | 0,7826    | 75,114    |
| F <sub>calculado</sub>         | 9,220**                         | 4,572*    | 2,218ns   |
| CV                             | 21,90                           | 7,43      | 13,54     |
| CONAMA 420                     | 300                             | 3         | 150       |

\*, \*\* significativo a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente; ns não significativo; médias seguidas da mesma letra nas colunas não diferem, pelo teste de tukey a 5% de probabilidade.

As doses de LE aplicadas aos dezoito anos consecutivos não influenciaram a concentração de Ba disponível em LVef. Neste caso, observa-se uma concentração média de aproximadamente 5,429 mg kg<sup>-1</sup>. O teor disponível de Ba representa aproximadamente 16,91% do teor pseudototal deste elemento no solo (Tabela 08).

Constatou-se efeito significativo das doses de LE sobre o teor de Ba disponível em LVd. Foi observado um maior teor deste elemento nos tratamentos que receberam mais que 5 Mg ha<sup>-1</sup> de LE (Tabela 08). O teor de Ba disponível no experimento com LVd representa aproximadamente 41% do teor pseudototal deste elemento no solo.

No décimo oitavo ano, assim como nos anos anteriores de cultivo, os teores de Ba determinados no solo se encontram abaixo do limite de prevenção que é de 150 mg kg<sup>-1</sup>. O teor disponível de Ba no décimo ano nesta área de experimento apresentou teores entre 11,37 e 18,43 mg kg<sup>-1</sup> (ALVAREZ, 2010). Neste trabalho foi observado uma redução no teor de Ba em relação aos anos anteriores, com teores

entre 3,77 a 6,53 mg kg<sup>-1</sup> no décimo oitavo ano. O Ba pode não estar na forma prontamente disponível com formas insolúveis, orgânicas e inorgânicos presentes no ambiente.

Quanto aos teores disponíveis de Cd e Cr em LVef tratado com lodo de esgoto por dezoito anos, observou-se efeito significativo sobre a disponibilidade desses elementos. Para ambos, consta-se um aumento da disponibilidade quando aplicado a dose a partir de 10 Mg ha<sup>-1</sup>. O tratamento controle e a dose de 5 Mg ha<sup>-1</sup> destacaram-se por apresentarem menores concentrações de Cd e Cr. O teor disponível de Cd e Cr representam um percentual de, respectivamente, 11,59 e 4,46% quando comparado com o teor pseudototal deste elemento no solo, tratado com a dose de 20 Mg ha<sup>-1</sup> (Tabela 08).

No experimento com LVd, os elementos traço Cd e Cr se apresentaram em maior concentração quando aplicado doses de 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup> de LE. Observa-se um teor de 0,2016 e 6,8181 mg kg<sup>-1</sup> de Cd e Cr, respectivamente, quando aplicado uma dose de 20 Mg ha<sup>-1</sup> de LE (Tabela 08).

Tabela 08. Teores disponível de Ba, Cd e Cr em LVef e LVd no décimo oitavo ano de aplicação de lodo de esgoto

| Doses de lodo de esgoto<br>Mg ha <sup>-1</sup> | Bário <sup>1</sup>              | Cádmio <sup>1</sup> | Cromo <sup>1</sup> |
|--|---------------------------------|---------------------|--------------------|
|  | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |                     |                    |
|  | LATOSSOLO VERMELHO eutroférico  |                     |                    |
| 0  | 6,5370 a                        | 0,0974 b            | 1,2240 b           |
| 5  | 5,4034 a                        | 0,0857 b            | 0,9600 b           |
| 10   | 6,0002 a                        | 0,1478 ab           | 2,5191 ab          |
| 20   | 3,7746 a                        | 0,1987 a            | 3,7283 a           |
| Média  | 5,4288                          | 0,1324              | 2,1078             |
| F <sub>calculado</sub>                         | 1,54ns                          | 5,20*               | 5,23*              |
| CV   | 18,34                           | 3,94                | 24,31              |
|  | LATOSSOLO VERMELHO distrófico   |                     |                    |
| 0  | 3,4353 b                        | 0,0703 b            | 1,5255 b           |
| 5  | 4,7956 ab                       | 0,1027 b            | 3,3947 ab          |
| 10   | 6,1470 a                        | 0,1843 a            | 6,2683 a           |
| 20   | 5,1599 ab                       | 0,2016 a            | 6,8181 a           |
| Média  | 4,8845                          | 0,1397              | 4,5017             |
| F <sub>calculado</sub>                         | 5,30*                           | 15,38**             | 9,99**             |
| CV   | 10,50                           | 2,83                | 19,60              |

\*, \*\* significativo a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente; ns não significativo; médias seguidas da mesma letra nas colunas não diferem, pelo teste de tukey a 5%

de probabilidade. <sup>1</sup> Dados originais apresentados; para análise estatística os dados foram transformados em  $\sqrt{x + 0,5}$ .

O Cd disponível no décimo quinto ano de experimentação apresentou teores médios entre 0,02 a 0,10 mg kg<sup>-1</sup> (Reis, 2014), sendo observado aumento em seu teor em todos os tratamentos no décimo oitavo ano de experimento (0,08 – 0,19 mg kg<sup>-1</sup>). Além da composição e origem do LE, os fatores do solo mais importantes que alteram a mobilidade do Cd no perfil do solo são pH e potencial de oxidação (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O tratamento que recebeu 10 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto apresentou maior concentração de Cd e Cr disponíveis no décimo quinto ano de experimento (Reis, 2014). O Cr demonstrou redução em seu teor no décimo oitavo ano (0,96 – 3,72 mg kg<sup>-1</sup>) em relação ao valores médios encontrados no décimo quinto ano de experimento (2,38 a 5,87 mg kg<sup>-1</sup>).

Este elemento traço apresenta-se no solo sob a forma de valência 6<sup>+</sup>, que pouco adsorvida, consideravelmente móvel no perfil do solo e na valência 3<sup>+</sup>, que é menos móvel podendo formar complexos com coloides do solo (COSTA et al., 2004). Devido a essas inter-relações dos elementos traços no solo, estes podem ser incrementados em menores ou maiores quantidades em função dos sítios de adsorção ou do ambiente químico favorável à sua precipitação (OLIVEIRA, 2008).

Na maioria dos solos do Brasil, os óxidos exercem importante papel na biodisponibilidade de elementos traço. A estrutura entre os grupos funcionais dos óxidos e os elementos traço ainda não é bem conhecida, porém, o efeito da adsorção de metais pelos óxidos, na forma de complexos de esfera interna, é de grande importância para a mobilidade dos elementos traço no solo, diminuindo sua percolação no perfil do (COSTA et al., 2010).

O acúmulo de Ba e Cd na parte aérea de plantas de milho não foram alterados pela aplicação de LE no décimo oitavo ano de aplicação (Tabela 09). Esses resultados corroboram os obtidos por Merlino et al. (2010), que também não observaram efeito significativo das doses de LE nos teores de Ba e Cd, e aos obtidos por Nogueira et al. (2010), que não observaram efeito nos teores de Ba em folhas, palha e grão de milho submetidos a doses de lodo de esgoto, em experimento de longa duração.

Houve aumento no acúmulo de Ba em relação ao demais anos de cultivo de milho, com teores médios de 1,337 mg planta<sup>-1</sup> e 1,0 mg planta<sup>-1</sup> para os experimentos em solo L<sub>Vef</sub> e L<sub>Vd</sub>, respectivamente (Tabela 09). O cádmio é um elemento não essencial com alta mobilidade nas plantas, dessa maneira a concentração no solo não foi suficiente para a absorção expressiva pela cultura do milho.

Tabela 09. Acúmulo de Ba e Cd na parte aérea de plantas de milho no décimo oitavo ano de experimentação, em Jaboticabal, SP.

| Tratamento                | Ba                                  | Cd      |
|---------------------------|-------------------------------------|---------|
| Mg ha <sup>-1</sup> de LE | ----- mg planta <sup>-1</sup> ----- |         |
|                           | LATOSSOLO VERMELHO eutroférico      |         |
| 0                         | 1,214 a                             | 0,017 a |
| 5                         | 1,464 a                             | 0,015 a |
| 10                        | 1,393 a                             | 0,021 a |
| 20                        | 1,277 a                             | 0,017 a |
| Média                     | 1,3370                              | 0,0175  |
| F <sub>calculado</sub>    | 0,419NS                             | 0,904NS |
| CV                        | 11,67                               | 0,55    |
|                           | LATOSSOLO VERMELHO distrófico       |         |
| 0                         | 1,065 a                             | 0,037 a |
| 5                         | 1,232 a                             | 0,054 a |
| 10                        | 0,747 a                             | 0,055 a |
| 20                        | 0,979 a                             | 0,066 a |
| Média                     | 1,005                               | 0,053   |
| F <sub>calculado</sub>    | 10,67NS                             | 2,09NS  |
| CV                        | 10,67                               | 1,66    |

<sup>NS</sup> Não significativo ao nível de 5 de probabilidade; médias seguidas da mesma letra nas colunas não diferem, pelo teste de tukey a 5% de probabilidade. Dados originais apresentados; para análise estatística os dados foram transformados em  $\sqrt{x + 0,5}$ .

O Cr foi o metal que apresentou maior concentração no L<sub>Vef</sub> e no L<sub>Vd</sub>, mas mesmo assim não foi identificado na parte aérea de plantas de milho (< 1,75 mg kg<sup>-1</sup>), logo não foi possível calcular o acúmulo. Diferindo dos resultados obtidos por Merlino et al. (2010), analisando plantas de milho (parte aérea + raiz) na mesma área experimental após onze anos de aplicação de LE.

Os teores mais elevados de Cd e Cr em experimento com a cultura do trigo ficou acumulado nas raízes das plantas em comparação com outras partes de plantas, indicando que as raízes têm uma capacidade de absorção forte e talvez produzir um efeito de barreira para esses elementos traços (MENG et al., 2016). Essa barreira ocorre em função da baixa mobilidade de elementos traços em plantas, especialmente o Cr, que normalmente tem sua absorção e translocação nos tecidos vegetais muito baixas (MARQUES, et al., 2001).



Os teores Ba, Cd e Cr, na folha e nos grão não foram detectados pelo espectrofotômetro de absorção atômica.

## 6. CONCLUSÕES

A aplicação sequencial de doses anuais de lodo de esgoto, aos dezoito anos, não afeta os teores de Ba, Cd na camada superficial de 0 – 0,2 m de LATOSSOLOS VERMELHO eutroférico, extraídos por HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrados a quente, mas aumenta o teor de Cr.

Em LATOSSOLO VERMELHO distrófico ocorre um aumento nos teores de Ba e Cd, quando aplicado doses entre 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup> de LE, aos 18 anos de condução do experimento, mas, não afeta o teor de Cr também extraídos por HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrados a quente.

Doses de lodo de esgoto entre 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup>, aplicadas aos dezoitos anos de condução do experimento, incrementam os teores de Cd e Cr disponível em LVef e LVd, extraídos por Mehlich 1.

A aplicação de doses anuais de lodo de esgoto, aos dezoito anos, não afeta os teores de Ba disponível na camada superficial de 0 – 0,2 m de LVef, mas proporciona maiores teores na doses entre 5 e 10 Mg ha<sup>-1</sup>, em LVd, extraídos por Mehlich 3.

Os teores de Ba, Cd e Cr em folha e grão de milho ficaram abaixo do limite de detecção do espectrofotômetro de absorção atômica, indicando baixos teores nessas amostras.

## 7. REFERÊNCIAS

ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000.

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

ALVAREZ L. R. **Nitrogênio, arsênio, bário e estado nutricional de plantas de milho cultivadas em Latossolos tratados com lodo de esgoto**. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, – Jaboticabal, 2010.

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**, 2009; 38: 1877-1885.

ANDREOLI, C. .; PEGORINI, E. S. Gestão pública do uso agrícola do lodo de esgoto. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A., eds. Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna, EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p.281-312.

ARAUJO, J.M. **Alterações morfofisiológicas induzidas pelo cádmio em células de *Saccharum officinarum* L. var. Murcote (laranja) cultivadas em suspensão**. Campinas, 2000. 108 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR-10.007: amostragem de resíduos sólidos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR-13.809: amostragem de resíduos sólidos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2004.

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

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

BAVARESCO, J. **Influência de características de solo na dinâmica do cromo e liberação de nitrogênio com aplicação de proteína hidrolisada de couro**. 2016. 78f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo Faculdade de Agronomia Universidade Federal do Rio Grande do Sul Porto Alegre, 2016.

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

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

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

BERTON, R.S.; VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A.; BATAGLIA, O.C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO<sub>3</sub> na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 21, n. 4, p. 685-691, 1997.

BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**. 1999; 23: 737-744.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna, ed. Embrapa Meio Ambiente, 2006. p. 394.

BETTIOL, W.; GHINI, R. Impacts of sewage sludge in tropical soil: a case study in Brazil. **Applied and Environmental Soil Science**. v. 2011, n. 1, p. 1-11. 2011.

BORGES, M. **Extratabilidade 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. II – disponibilidade. **R. Bras. Ci. Solo**. 2004; 28: 557-568.

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. **R. Bras. Ci. Solo**. 2007; 31: 153-166.

CAKMAK, I.; WELCH, R.M.; HART, J.; NORVELL, W.A.; OZTURK, L.; KOCHIAN, L.V. Uptake and retranslocation of leaf-applied cadmium ( $^{109}\text{Cd}$ ) in diploid, tetraploid and hexaploid wheats. **Journal of Experimental Botany**, v.51, p.221-226, 2000.

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

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.

CAVALLARO, N.; PADILLA, N.; VILLARRUBIA, J. **Sewage sludge effects on chemical properties of acid soils**. Soil Science. v. 156, p. 63-70, 1993.

CETESB –COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de diretoria nº 195-2005 para valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2005.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Brasília, DF: **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**; 2006 [Acesso em 30/04/2015]. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente., Brazilian National Environment Council, Resolution nº 420, December 28, 2009 [OnlineWWW], available URL: [accessed 06.04.2010] <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>

COSCIONE, A. R.; PIRES, A. M.; NOGUEIRA, T. **Uso Agrícola de Lodo de Esgoto: Avaliação Após a Resolução No. 375 do CONAMA**. São Paulo, ed. FEPAF, 2010. p. 407.

COSTA, C.N.. **Contaminantes do solo e o meio ambiente. Fundamentos de Química do Solo**. 2ª ed. Porto Alegre: Gênese; 2004.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, 2010; 37: 1323-1328.

CTC. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 26, p. 505-519, 2002.

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](http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo_geoq_amb.pdf)>. Acesso em 24 junho de 2016

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

DE FILIPPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise Química do Solo**. 2ª ed. Viçosa: UFV; 1997.

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3 ed. Brasília: Embrapa, 2013. p. 363.

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

FERREIRA, D. F. **Sisvar: Sistema de análise de variância versão 4.6**. Lavras: UFLA/DEX; 2003.

FERREIRA, P. V. **Estatística experimental aplicada à agronomia**. Maceió: UFAL/EDUFAL/FUNDEPES; 1991

GARBISU, C.; ALKORTA, I. Phytoextraction: a cost effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. **Bioresource Technology**, v. 77, n.3, p. 229 – 236, 2001.

GOMES, S. B. V; NASCIMENTO, C. W. A. DO; BIONDI, C. M.; ACCIOLY, A. M. DE A. Distribuição de metais pesados em plantas de milho cultivadas em Argissolo tratado com lodo de esgoto. **R. Ci. Rural**. 2006; 36: 1689-1695.

GRANT, C.A.; BUCKLEY, W.T.; BAILEY, L.D.; SELLES, F. Cadmium accumulation in crops. **Canadian Journal of Plant Science**, v.78, p.1-17, 1998.

GUEDES, M. C.; ANDRADE, C. A. de; POGGIANI, F.; MATIAZZO, M. E. Propriedades químicas do solo e nutrição do eucalipto em função da aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**. v.30, p. 267-280. 2006.

HART, J.J.; WELCH, R.M.; NORVELL, W.A.; SULLIVAN, L.A. ; KOCHIAN, L.V. Characterization of cadmium binding, uptake, and translocation in intact seedlings of bread and durum wheat cultivars. **Plant Physiology**, v.116, n.4, p. 1413-1420. 1998.

HUE, N.V. Sewage sludge. In: RECHCIGL, J. E., ed. **Soil amendments and environmental quality**. Boca Raton, CRC Press, 1995. p.199-168.

JÚNIOR, A. C. G.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F.; SOUSA, R. F. B. DE; PARIZOTTO, A. A. Fitodisponibilidade de metais em milho (*Zea mays*) cultivado com aplicação de biossólido. **R. Ci. Agrárias**, 2015; 38: 71-78.

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 soils and plants**.CRC ress LLC, Boca Raton, Florida, 2001. 413 p.

KÖPPEN, W. **Climatologia: con un estudio de los climas de la tierra. Fondo de Cultura Econômica. México**; 1948.

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**. 1998; 27: 18- 23.

LASAT, M.M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. **Journal of Hazardous Substance Research**, v.2, n.5, p.1-25, 2000.

LEE, J. D. Química inorgânica: não tão concisa. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. 1999, 527 p.

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.

MANTOVANI, A. **Utilização de fertilizante orgânico hidrolisado de couro para fins agrícolas**. Porto Alegre, 2011. 166 f. (Relatório de Pós-Doutorado - Departamento de Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011).

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

MARQUES, M.O.; 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.

MARQUES, T.C.L.L.S.M.; MOREIRA, A.M.S.; SIQUEIRA, J.O. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, n.1, p.121-132, 2000.

MARTINS, A. L. C.; BATAGLIA, O. C.; CAMARGO, O. A.; CANTARELLA, H. Produção de grãos e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **R. Bras. Ci. Solo**. 2003; 27: 563-574.

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.

McBRIDE, M. **Environmental chemistry of soils**. Oxford University Press, Inc. 1994, 406 p.

MELO, V.P. **Propriedade Química E Disponibilidade De Metais Pesados Para A Cultura Do Milho Em Dois Latossolos Que Receberam A Adição De Biossólidos**. [Dissertação]. Jaboticabal: Faculdade De Ciências Agrárias E Veterinárias, Universidade Estadual Paulista; 2002.

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

MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R. A. Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um Latossolo cultivado com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 18, p. 449-455, 1994.

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

MELO, 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**. 2007; 39: 1341-1347.

MENG, W.; WANG, Z.; HU, B.; WANG, Z.; LI, H.; GOODMAN, R. C. Heavy metals in soil and plants after long-term sewage irrigation at Tianjin China: A case study assessment. **Agricultural Water Management**. 2016; 171: 153–161.

MERLINO, L. C. S. **Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em Latossolo que recebeu lodo de esgoto por onze anos consecutivos**. [Dissertação]. Jaboticabal: Faculdade De Ciências Agrárias E Veterinárias, Universidade Estadual Paulista; 2010.

MERLINO, L. C. S.; MELO, W. J. DE ; MACEDO, F. G. DE; GUEDES, A. C. T. P.; RIBEIRO, M. H.; MELO, V. P. DE ; MELO, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**. 2010; 34: 2031-2039.

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



MITCHELL, G.A.; BINGHAM, F.T.; PAGE, A.L. Yeld and metal composition of lettuce and wheat grown on soils amended with sewage sludge enriched with cadmium, copper, nickel, and zinc. **Journal of Environmental Quality**, v.7, n.2, p.165-171, 1978.

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 Ciência do Solo**. v. 28, p. 385-392, 2004.

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. **R. Bras. Ci. Solo**. 2004; 28: 385-392.

NASCIMENTO, C.W.A.; PEREIRA, J.B.M. Absorção e distribuição de cádmio e micronutrientes em cultivares de feijoeiro expostas a doses de cádmio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.32, n. 12, p.1303-1308, 1997.

NOGUEIRA, T. A. R. 2008. 103f. Zinco, cádmio e chumbo em milho e em latossolo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, 2008.

NOGUEIRA, T. A. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MARQUES, M. O.; HE, ZHENLI. Barium uptake by maize plants as affected by sewage sludge in a long-term field study. **J. H. Materials**. 2010; 181: 1148:1157.

NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J. DE.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P. DE; MELO, V. P. DE; MARQUES, M. O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em Latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**. 2008; 32: 2195-2207.

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

NOGUEIRA, T. A. R.; SAMPAIO, R. A.; FONSECA, I. M.; FERREIRA, C. S.; SANTOS, S. E.; FERREIRA, L. C.; GOMES, E.; FERNANDES, L. A. Metais pesados e patógenos em milho e feijão caupi consorciados, adubados com lodo de esgoto. **R. Bras. Eng. Agrícola e Ambiental**. 2007; 11: 331-338.

OLIVEIRA, F. C.; MATIAZZO, M. E.; MARCIANO, C.R.; ROSSETO, R. Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em Latossolo Amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e

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

OLIVEIRA, L. R. **Metais pesados e atividade enzimática em Latossolos tratados com lodo de esgoto e cultivados com milho**. [Tese]. Jaboticabal: Faculdade De Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, 2008.

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

PIERANGELI, M. A. P. Pb em Latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica. 108 f. Dissertação - Universidade Federal de Lavras, LavrasMG, 1999.

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

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

POMBO, L.C.A. Absorção de metais pesados pelo azevém (*Lolium multiflorum*) em dois solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.30, n.10, p.1217-1224, 1995.

QUADRO, M.S. **Crescimento de plantas e modificações de propriedades do solo após várias aplicações de resíduos de curtume e carbonífero**. 2008. 178f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

QUINTANA, N. R. G.; CARMO, M. S.; MELO, W. J. Lodo de esgoto como fertilizante: produtividade agrícola e rentabilidade econômica. **Nucleus**, v.8, n.1, p. 2011.

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

RAIJ, B.VAN; CANTARELLA, H. MILHO. IN: RAIJ, B.VAN; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônômico de Campinas, 1997. (Boletim Técnico, 100)

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

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. **R. Bras. Ci. Solo**. 2006; 30: 583-594.

REIS, I. M. S. **Cádmio, cobre e cromo em solo e plantas de milho após quinze anos de aplicações anuais de lodo de esgoto**. [Tese]. Jaboticabal: Faculdade De Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista; 2014.

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

RIBEIRINHO, V. S.; MELO, W. J.; SILVA, D. H.; FIGUEIREDO, L. A.; MELO, G. M. P. Fertilidade do solo, estado nutricional e produtividade de girassol, em função da aplicação de lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Tropical**. v. 42, n. 2, p. 166-173. 2012.

RIGO, M. M.; RAMOS, R. R.; CERQUEIRA, A. A.; SOUZA, P. S. A.; MARQUES, M. R. C. Destinação e reuso na agricultura do lodo de esgoto derivado do tratamento de águas residuárias domésticas no Brasil. **Gaia Scientia**. v. 8, n. 1, p. 174-186, 2014.  
ROCHA-FILHO, R.C.; CHAGAS, A.P. Sobre os nomes dos elementos químicos, inclusive dos transférmios. **Química Nova**, v.22, p.769-773, 1999.

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

SHANKER, A. K.; CERVANTESB, C.; LOZA-TAVERAC, H.; AVUDAINAYAGAM, S. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, v. 31, n. 5, p. 739-753, 2005.

SHIVAL, S.A. The enviromental effects of chromium in tannery effluents. **Journal of the American Leather Chemists Association**, Lubbock, v. 73, n. 8, p. 370-377, 1978.

SILVA, C.A.; RANGEL, O.J.P.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C.V.; BOEIRA, R.C.; DYNIA, F. Dinâmica de metais pesados em latossolo adubado com lodo de esgoto e em plantas 102 de milho. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Eds.) **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. 2006. p. 45-77.

SILVA, F.C.; BOARETTO, A. E.; ABREU JUNIOR, C. H.; BERTON, R.S.; BASSO, L. C.; BARBIERI, V. Impactos da aplicação de lodo de esgoto na cultura da cana-de-açúcar e no ambiente. **LOS Environment**, v. 10, n.1, p. 62-82. 2010.

SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S.; SHARMA, R. D. **Alternativa agronômica para o biossólido produzido no Distrito Federal. I – Efeito na produção de milho e adição de metais pesados em Latossolo no cerrado**. **Revista Brasileira 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, n. 10, p. 1187-1195. 2003.

SKEFFINGTON, R.A.; SHEWRY, P.R.; PETERSEN, P.J. Chromium uptake and transport in barley seedlings *Hordeum vulgare*. **Planta**, Berlin, v. 132, p. 209– 214, 1976

SOUZA, C. A. DE; REIS J. F. B. DOS, MENDES, I. DE C.; LEMAINSKI, J.; SILVA, J. E. Da. Lodo de esgoto em atributos biológicos do solo e na nodulação e produção de soja. **Pesq. Agro. Brasileira**. 2009; 44: 1319-1327.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. London: Academic Press, 2003, 352 p.

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, n. 3, p. 261-269. 2005.

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

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Acid digestion of sediments, sludges and soils. Metod 3050b. **Washington: EPA**, 1996. [Acesso em 18/06/2015]. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3050b.pdf>>.

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](http://rais.ornl.gov/homepage/eco-ssl_barium.pdf)>. Acesso em 11 junho de 2016.

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](http://rais.ornl.gov/homepage/eco-ssl_chromium.pdf)>. Acesso em 11 de setembro de 2015.

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 10 maio de 2016.

YADA, M. M. **Metais pesados, atributos químicos e bioquímicos em latossolos e plantas de milho após aplicação de lodo de esgoto por dezesseis anos consecutivos**. [Tese]. Jaboticabal: Faculdade De Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista; 2014.

ZAYED, A., LYTLE, C.M.; QIAN,J.H.; TERRY, N. Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops. **Planta**, Berlin, v. 206, p. 293–299, 1998.