

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

**NITROGÊNIO, ARSÊNIO, BÁRIO E ESTADO NUTRICIONAL
DE PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM LATOSSOLOS
TRATADOS COM LODO DE ESGOTO.**

Ronald Alvarez Lazo
Engenheiro Agrônomo

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL
Julho - 2010

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

**NITROGÊNIO, ARSÊNIO, BÁRIO E ESTADO NUTRICIONAL
DE PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM LATOSSOLOS
TRATADOS COM LODO DE ESGOTO.**

Ronald Alvarez Lazo

Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo

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

Jaboticabal – SP
Julho - 2010

Alvarez Lazo, Ronald
A473n Nitrogênio, arsênio, bário e estado nutricional de plantas de milho
cultivadas em Latossolos tratados com lodo de esgoto / Ronald
Alvarez Lazo. -- Jaboticabal, 2010
xiv, 114 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias, 2010
Orientador: Wanderley José de Melo
Banca examinadora: Mara Cristina Pessôa da Cruz, Cassio
Hamilton Abreu Junior, Antonio Enedi Boaretto, Marcos Omir Marques
Bibliografia

1. Análise foliar. 2. Biossólidos. 3. Elementos traço. 4. Nitrato. I.
Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.879:633.15

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

unesp



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



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: NITROGÊNIO, ARSÊNIO, BÁRIO E ESTADO NUTRICIONAL DE PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM LATOSSOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO

AUTOR: RONALD ALVAREZ LAZO

ORIENTADOR: Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de DOUTOR em AGRONOMIA (PRODUÇÃO VEGETAL) pela Comissão Examinadora:


Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO



Dr. CASSIO HAMILTON ABREU JUNIOR


Dr. ANTONIO ENEDI BOARETTO


Dra. MARA CRISTINA PESSÔA DA CRUZ


Dr. MARCOS OMIR MARQUES

Data da realização: 23 de julho de 2010.



Presidente da Comissão Examinadora
Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

RONALD ALVAREZ LAZO – nasceu no dia 20 de maio de 1959, na cidade de Rivas – Nicarágua. É engenheiro agrônomo, formado pela “Universidad Nacional Agrária”, Manágua, Nicarágua. Ingressou no curso de graduação em Engenharia Agrônômica em 1992 concluindo-o em 1996 e ao mesmo tempo desempenhou atividades profissionais no “Ministério de Agricultura y Ganadería” da República de Nicarágua, no qual permaneceu até o ano de 2001. Participou do XXXVII Curso Internacional de Edafologia y Biología Vegetal em Granada – Espanha, de janeiro a julho de 2000. Em julho de 2002, mudou para o Brasil e fixou residência em São Luis, Estado do Maranhão. Participou do Seminário Internacional – Desenvolvimento Rural e Agricultura Familiar, realizado em São Luís – MA. No ano de 2003 foi selecionado ao Curso de Mestrado em Agroecologia na Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), concluindo-o em 2005. Em março de 2007, iniciou o curso de Doutorado em Agronomia/Produção Vegetal na Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Campus de Jaboticabal.

À minha querida mãe Aura Lila

pelo apoio, compreensão, confiança e amor;

Ao meu querido pai Pedro Rafael Alvarez Rodríguez (*in memoriam*)

que ficaria feliz por mais esta etapa de minha vida;

Aos meus filhos e irmãos, pelo carinho

Dedico

A minha esposa Maria José

pelo seu amor, dedicação,

companheirismo, apoio e incentivo

em todos os momentos

Ofereço

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar comigo em todos os momentos e iluminar meus caminhos.

Ao Prof. Dr. Wanderley José de Melo pela orientação do trabalho de Tese, dedicação, atenção e paciência durante estes anos.

À banca examinadora do exame de qualificação, Profs. Drs.: Mara Cristina Pessôa da Cruz, Marcos Omir Marques, José Carlos Barbosa e João Antonio Galbiatti pelas críticas e sugestões que permitiram o aprimoramento do trabalho e preparação para a defesa da tese.

Aos membros da banca examinadora: Profs. Drs.: Mara Cristina Pessôa da Cruz, Marcos Omir Marques, Antonio Enedi Boaretto e Cassio Hamilton Abreu Junior, pela valiosa contribuição a esta Tese com as suas sugestões.

Aos funcionários do Laboratório de Biogeoquímica da FCAV/UNESP, Sueli e Roberto pelo apoio nas determinações analíticas.

Aos funcionários da Fazenda de Ensino, Pesquisa e Produção que contribuíram na instalação do experimento em campo.

À minha esposa Maria José pelo apoio nas tarefas de campo, condução do experimento, pela paciência, apoio sem restrições, estímulo, e por estar sempre ao meu lado, sem os quais nada disto seria possível.

Aos colegas Sammy e Thiago, pelo companheirismo e, principalmente, pela sua amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq pelo apoio financeiro para a conclusão do curso de doutorado.

À Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal, pela oportunidade do aprendizado.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
RESUMO	xiii
SUMMARY	xiv
CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Hipótese.....	3
1.3 Objetivos	3
1.3.1 Objetivo geral.....	3
1.3.2 Objetivos específicos.....	3
1.4 Revisão de Literatura.....	4
1.4.1 Lodo de esgoto e a sua utilização agrícola.....	4
1.4.2 Nitrogênio.....	12
1.4.3 Ciclo do nitrogênio.....	13
1.4.4 Mineralização e imobilização do nitrogênio.....	13
1.4.5 Elementos traço.....	14
1.4.6 Arsênio (As).....	18
1.4.6.1 Propriedades físicas e químicas.....	18
1.4.6.2 Fontes de arsênio no ambiente, ocorrência e disponibilidade.....	18
1.4.6.3 Arsênio no solo.....	21
1.4.6.4 Arsênio na planta.....	26
1.4.6.5 Toxicidade nas plantas.....	27
1.5 Bário (Ba).....	29
1.5.1 Propriedades físico- químicas e utilização.....	29
1.5.2 Fontes de bário no ambiente.....	30
1.5.2.1 Bário no solo.....	30

1.5.2.2 Bário na planta.....	33
1.5.2.3 Toxicidade nas plantas.....	34
1.5.2.4 Toxicidade em humanos.....	35
1.6 Referências.....	36

CAPÍTULO 2 – NITROGÊNIO EM LATOSSOLOS QUE RECEBERAM LODO DE ESGOTO POR DEZ ANOS CONSECUTIVOS E CULTIVADOS COM MILHO.....

Resumo.....	51
2.1 Introdução.....	52
2.2 Material e Métodos.....	54
2.2.1 Histórico da área experimental.....	54
2.2.2 Descrição da área experimental.....	55
2.2.3 Lodo de esgoto (LE).....	56
2.2.4 Delineamento experimental e tratamentos.....	56
2.2.5 Instalação do experimento.....	57
2.2.6 Amostragem, preparo das amostras de solo (TFSA) e análise química.....	59
2.2.7 Análise estatística.....	60
2.3 Resultados e Discussão.....	61
2.3.1 N-total, N-orgânico e N-mineral nas amostras de solo (TFSA).....	61
2.3.2 N-amoniacal (N-NH ₄ ⁺) e N-nítrico (N – NO ₃ ⁻) nas amostras de solo (TFSA).....	65
2.4 Conclusões.....	69
2.5 Referências.....	69

CAPÍTULO 3 – ESTADO NUTRICIONAL, PRODUÇÃO DE GRÃOS E MATÉRIA SECA DE PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM LATOSSOLOS ADUBADOS COM LODO DE ESGOTO DURANTE DEZ ANOS CONSECUTIVOS.....

Resumo.....	74
3.1 Introdução.....	75
3.2 Material e Métodos.....	76
3.2.1 Histórico da área experimental.....	76

3.2.2 Lodo de esgoto.....	77
3.2.3 Preparação e caracterização dos solos.....	77
3.2.4 Delineamento experimental e instalação do experimento.....	79
3.2.5 Amostragem foliar.....	79
3.2.6 Método para a determinação de macro e micronutrientes na folha para diagnose	80
3.2.7 Análise estatística.....	81
3.3 Resultados e Discussão.....	81
3.3.1 Produção de matéria seca (parte aérea da planta) e de grãos.....	81
3.3.2 Teores de macro e micronutrientes na folha para diagnose.....	83
3.3.2.1 Macronutrientes.....	83
3.3.2.2 Micronutrientes.....	86
3.4 Conclusões.....	90
3.5 Referências.....	90

CAPÍTULO 4 – ARSÊNIO E BÁRIO NO SISTEMA SOLO-PLANTA EM LATOSSOLOS ADUBADOS COM LODO DE ESGOTO POR DEZ ANOS CONSECUTIVOS

Resumo.....	95
4.1 Introdução.....	96
4.2 Material e Métodos.....	98
4.2.1 Histórico da área experimental.....	98
4.2.2 Lodo de esgoto.....	98
4.2.3 Caracterização e preparo dos solos.....	98
4.2.4 Delineamento experimental e instalação do experimento.....	99
4.2.5 Amostragem do solo.....	99
4.2.6 Amostragem foliar.....	100
4.2.7 Metodologia para a determinação do As e Ba nas amostras de solo (TFSA)...	100

4.2.8 Metodologia para a determinação do As e Ba extraível no solo pelo extrator Mehlich 3.....	100
4.2.9 Metodologia para a determinação do As e Ba na folha e no grão do milho.....	101
4.2.10 Análise estatística.....	101
4.3 Resultados e Discussão.....	102
4.3.1 Arsênio e bário total (método USEPA 3050) no solo (TFSA).....	102
4.3.2 Arsênio e bário extraível pelo extrator Mehlich 3 no solo.....	104
4.3.3 Teor de arsênio e bário na planta (grão e folha) de milho.....	106
4.3.3.1 Arsênio no grão e na folha do milho.....	106
4.3.3.2 Bário no grão e na folha do milho.....	108
4.3.3.3 Correlações entre As e Ba extraível pelo Mehlich 3 e As e Ba na folha e no grão	109
4.4 Conclusões.....	110
4.5 Referências.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Carga acumulada teórica (CAT) de substâncias inorgânicas pela aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas e Concentração máxima permitida no lodo (CMPL).....	8
Tabela 2. Características químicas de lodos de esgoto das Estações de Tratamento de Esgotos de Franca (LF), de Barueri (LB), de Curitiba- PR (LC) e de Jundiaí (LJ).	9
Tabela 3. Valores orientadores para solos e água subterrânea no Estado de São Paulo.....	11
Tabela 4. Concentrações limites de metais no lodo de esgoto para aplicação em solos (base seca), taxa de aplicação anual máxima e carga máxima acumulada de metais pela aplicação do lodo.....	12
Tabela 5. Impacto dos atributos do solo na mobilidade de elementos-traço.....	25
Tabela 6. Propriedades físico-químicas dos compostos de bário.....	30
Tabela 7. Caracterização química (teor total) das amostras das duas remessas de lodo de esgoto aplicado (LE1 utilizado no LVd e LE2 no LVef) no experimento, no ano agrícola 2006/2007.	57
Tabela 8. Adubação de plantio e cobertura do milho em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho eutroférico (LVef), ciclo agrícola 2006/2007.....	58
Tabela 9. Caracterização química e granulométrica do Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e do Latossolo Vermelho distrófico (LVd) antes da instalação do experimento no ano agrícola 2006/2007.....	60
Tabela 10. N- total, N mineral e N orgânico em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) tratado com lodo de esgoto por 10 anos consecutivos, 60 dias após a semeadura do milho, no ano agrícola 2006/2007.....	62
Tabela 11. N-total, N-mineral e N orgânico em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) tratado com lodo de esgoto por 10 anos consecutivos, 60 dias após a semeadura do milho, no ano agrícola 2006/2007.....	64
Tabela 12. N-NH ₄ ⁺ e N-NO ₃ ⁻ em Latossolos adubados com lodo de esgoto por 10 anos consecutivos, 60 dias após a semeadura do milho, no ano agrícola 2006/2007.....	67

Tabela 13. Teores de macro e micronutrientes determinados no lodo de esgoto proveniente da Estação de Tratamentos de Esgotos de Barueri – SP, utilizados na área experimental nos diferentes ciclos agrícolas anteriores.....	77
Tabela 14. Fertilização química realizada no Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) tratados com lodo de esgoto (LE) em nove anos de experimentação.....	78
Tabela 15. Produção de massa de matéria seca (65°C) e de grãos pelo milho em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, no décimo ano de experimentação (2006/2007).....	82
Tabela 16. Teores foliares médios de macronutrientes e micronutrientes em plantas de milho 60 dias após a semeadura e cultivadas em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) adubado com lodo de esgoto por dez anos consecutivos, ciclo agrícola 2006/2007.....	89
Tabela 17. Teores foliares médios de macronutrientes e micronutrientes em plantas de milho 60 dias após a semeadura e cultivadas em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubado com lodo de esgoto por dez anos consecutivos, ciclo agrícola 2006/2007.....	89
Tabela 18. Teores médios de arsênio e bário (método 3050 USEPA, 1986) em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, na camada 0,0 - 0,20 m, 60 dias após semeadura, ciclo agrícola 2006/2007.....	104
Tabela 19. Teor médio de arsênio e bário extraível pelo extrator Mehlich 3 em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, na camada 0,0 - 0,20 m,60 dias após semeadura, ciclo agrícola 2006/2007.....	105
Tabela 20. Teores médios de arsênio na planta (grão e folha) de milho em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, folha (60 d.a.s**) e grão (131 d.a.s**), ciclo agrícola 2006/2007.....	107
Tabela 21 Teor médio de bário na planta (grão e folha) de milho cultivada em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, folha (60 d.a.s**) e grão (131 d.a.s**), ciclo agrícola 2006/2007.....	109
Tabela 22. Coeficientes de correlação entre As e Ba extraível pelo extrator Mehlich 3 e As e Ba foliar e no grão na planta de milho, cultivada em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, folha (60 d.a.s**) e grão (131 d.a.s**), ciclo agrícola 2006/2007.....	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Composição do esgoto doméstico..... 4

Figura 2. Ciclo do Nitrogênio..... 14

NITROGÊNIO, ARSÊNIO, BÁRIO E ESTADO NUTRICIONAL DE PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM LATOSSOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO

RESUMO - O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de doses anuais de lodo de esgoto (LE) por dez anos consecutivos, no comportamento das formas de nitrogênio em Latossolos cultivados com milho; no estado nutricional, produção de grãos e matéria seca da planta, nos teores de As e Ba no solo e nos teores de As e Ba na folha e no grão de milho. Dois experimentos foram realizados em Jaboticabal (SP), Brasil, sob condições de campo, em blocos ao acaso em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd). Os tratamentos foram aplicações de LE (5, 10 e 20 Mg ha⁻¹, b.s.) e uma testemunha (sem LE e com fertilização NPK). O teor médio de N-total apresentou decréscimo com o aumento da profundidade, e aumentou por efeito das doses de LE nos dois solos. Há movimentação do N-NO₃⁻ para as camadas inferiores do solo no LVd. O teor de N-NH₄⁺ no LVef e LVd mostrou comportamento irregular com o incremento da profundidade, predominando sobre o N-NO₃⁻ até a camada 0,60-0,80 m de profundidade no LVef. Dependendo do LE utilizado, tipo de solo e da dose aplicada o LE provocou incrementos no teor de B, Mg, Mo e Zn acima da faixa considerada adequada para o milho. No LVd houve diferença entre tratamentos no teor de As e Ba no solo com decréscimo da concentração com o aumento da dose de LE. Houve diferença entre tratamentos no teor de Ba extraível pelo Mehlich 3, e diminuição do teor pelo incremento da dose de LE no LVef e LVd. No LVef o teor de As no grão aumentou por efeito da dose de LE aplicada. Nos dois solos houve decréscimo do teor de Ba no grão por efeito dos tratamentos. Em LVd o teor de As e Ba foliar do T0 difere dos tratamentos com lodo de esgoto, observando-se decréscimo da concentração com o aumento da dose de LE. O As e Ba adicionados aos solos pelo lodo de esgoto não afetou a produção de grãos e matéria seca das plantas de milho.

Palavras-Chave: análise foliar, biossólidos, elementos traço, nitrato, macro e micronutrientes

NITROGEN, ARSENIC, BARIUM AND NUTRITIONAL STAGE OF MAIZE PLANTS CROPPED IN SEWAGE SLUDGE AMENDED OXISOLS

SUMMARY-The aim of this work was to evaluate the effect of the application of annual dosages of Sewage sludge (Ss) during a period of ten years of experimentation, on soil nitrogen response, the nutritional stage, the grain and dry matter yield of maize plants, the As and Ba contents in soil, leaves and grain of maize. Two experiments were carried out in Jaboticabal-SP, Brazil, in randomized blocks under field conditions, in Typic Eutrothox (TE) and Typic Haplorthox (TH). The treatments were, Ss applications rates (5; 10 and 20 Mg ha⁻¹ DW) and a control (without Ss and with NPK fertilization). The average content of total N showed decrease with the rising of depth and increase with the dosages in both soils. The results showed NO₃⁻-N moving to the lower soil layers, in TH. NO₄⁺-N content in TE and TH showed uneven behavior with the rising of the soil depth, prevailing over NO₃⁻-N until depth layer of 0,60-0,80 m in TE. Depending of the Ss used, soil type and applied dosage the Ss provoked increasing of B, Mg, Mo, and Zn content over the level considered adequate for corn. There was difference between treatments in soil As content in TH, with concentration decrease by the increase of Ss dosage. Ba content determined in TH was affected by treatments showing content decrease by the Ss dosage increase. There was difference between treatments in Ba content extractable by Mehlich 3, and Ba content decrease by increasing of Ss dosage in both soils. In TE As content in corn grain increased by the effect of Ss dosages applied. In both soils decrease of Ba content was found in grain by the effect of Ss treatments. In TH foliar As and Ba content of control treatment differs from Ss treatments, observing decrease of foliar As and Ba concentration by increase of Ss dosage. As and Ba added to the TE and TH by sewage sludge rates didn't affect dry matter and grain yield of maize plants

Keywords: biossolids, foliar analysis, nitrate, trace elements, macro and micro nutrients

CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 Introdução

Toda atividade humana leva invariavelmente à produção de resíduos. Assim, a transformação e disposição racional destes resíduos, de forma a preservar o ambiente em equilíbrio com as atividades econômicas, é um dos problemas mais sérios a ser enfrentado. Entre os resíduos produzidos, os esgotos são um dos mais problemáticos. Nas últimas décadas, com a crescente poluição dos rios, os esgotos começaram a sofrer um tratamento biológico que resulta na produção de um lodo rico em matéria orgânica e nutrientes para plantas, denominado lodo de esgoto ou biossólido. Este necessita de uma adequada disposição final para não causar contaminação ambiental (BETTIOL, 2000).

A preocupação com a presença e disponibilidade de nitrato e elementos traço em relação às aplicações continuadas de lodo de esgoto, e sua possível transferência em concentrações elevadas para a planta, tem sido observada em diferentes trabalhos de pesquisa no Brasil (ANJOS et al., 2000; BOEIRA et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2002; SIMONETE et al., 2002; PIRES et al., 2004; RANGEL et al., 2004; TRANNIN et al., 2005; RANGEL et al., 2006).

A reciclagem de nutrientes contidos em lodos de esgoto pode ser feita através de seu uso em áreas agrícolas, desde que seja feito com supervisão profissional adequada e de acordo com as normas e legislação existentes atualmente no Brasil. Entretanto, nitrogênio, especialmente na forma de nitrato e elementos traço, entre eles arsênio (As) e bário (Ba) presentes neste tipo de resíduo são um motivo a mais de preocupação nesse uso, em função da possibilidade de aumento de sua concentração em plantas desenvolvidas em solos tratados com lodo de esgoto, podendo afetar seu crescimento e a saúde de animais e do homem, que se alimentam dessas plantas, e da possibilidade de outros efeitos negativos ao ambiente.

A contaminação causada por metais pesados nos solos tratados com lodo de esgoto tem sido avaliada pela concentração total desses metais no solo. No entanto, o fato do metal estar presente no solo não significa que esteja numa forma prontamente assimilável pelas plantas, podendo permanecer por longos períodos sem ser absorvidos em quantidades tóxicas (SIMONETE et al., 2002). Portanto, para se conhecer a contaminação por metais em relação aos efeitos sobre as plantas e a cadeia trófica, é necessário determinar as concentrações fitodisponíveis desses metais, mediante o uso de diferentes tipos de extratores (LESCHBER et al., 1985 citado por SIMONETE et al., 2002).

Para explicar o comportamento dos metais pesados adicionados ao solo via lodo de esgoto têm sido propostas duas teorias: a do platô e a da “bomba relógio”. De acordo com a primeira teoria as concentrações de metais nos tecidos das plantas atingiriam um platô com o aumento dos teores totais dos metais pesados em solos adubados com lodo de esgoto, permanecendo nesse patamar até o término das aplicações de lodo de esgoto ao solo (COREY et al., 1987 e CHANG et al., 1997). De forma oposta e de acordo com MCBRIDE (1995) e CHANG et al. (1997) a teoria da “bomba relógio” considera que após o término das aplicações de lodo de esgoto, com os processos de degradação do C orgânico e a acidificação natural do solo, os metais pesados, ora indisponíveis, passariam a formas solúveis e disponíveis às plantas.

Tendo em vista o exposto anteriormente, a realização de pesquisas de campo a longo prazo é importante para o entendimento da dinâmica, fitodisponibilidade, fitotoxicidade e efeitos ambientais das formas de nitrogênio e elementos traço em solos brasileiros tratados com lodo de esgoto.

1.2 Hipótese

A aplicação de lodo de esgoto ao solo aumentará os teores de nitrogênio, elementos traço no solo e na planta, mas, fornecerá os nutrientes necessários às plantas de milho.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da aplicação de doses anuais de lodo de esgoto por dez anos consecutivos no comportamento das formas de nitrogênio em Latossolos cultivados com milho; no estado nutricional, produção de grãos e matéria seca da planta; nos teores de As e Ba no solo (método USEPA 3050) e nos teores de As e Ba na folha e no grão de milho.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Determinar e avaliar o teor do N-amoniacoal (N-NH_4^+), N-nítrico (N-NO_3^+), N-orgânico e N total em amostras de solo coletadas em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho eutroférrico (LVef) nas profundidades 0,0-0,20; 0,20-0,40; 0,40-0,60; 0,60-0,80 e 0,80-1,00 m.

2. Determinar os teores de As e Ba no solo, folha e grãos de milho e os teores de As e Ba extraíveis pelo extrator Mehlich-3 nas amostras de solos (LVd e LVef) e correlacioná-los com o teor desses elementos na folha usada para diagnose e no grão da planta de milho cultivada em LVd e LVef.

3. Avaliar o estado nutricional da planta de milho mediante a determinação do teor de macro e micronutrientes na folha usada para diagnose, e quantificar a

produtividade de grãos e matéria seca na planta cultivada em LVd e LVef que receberam doses anuais de lodo de esgoto durante dez consecutivos.

1.4 REVISÃO DE LITERATURA

1.4.1 Lodo de esgoto e a sua utilização agrícola

O lodo de esgoto (LE) é o resíduo que se obtém após o tratamento das águas servidas (esgotos) com a finalidade de torná-las o menos poluídas possível, de modo a permitir seu retorno ao ambiente sem que sejam agentes de poluição. Quando devidamente higienizado, estabilizado e seco, o lodo de esgoto recebe o nome de biossólido. A composição do esgoto varia enormemente em função do local de origem, ou seja, se de uma área tipicamente residencial ou tipicamente industrial, da época do ano e do processo utilizado na estação de tratamento de esgotos (ETE). A Figura 1 dá uma idéia da composição média do esgoto domiciliar (MELO & MARQUES, 2000).

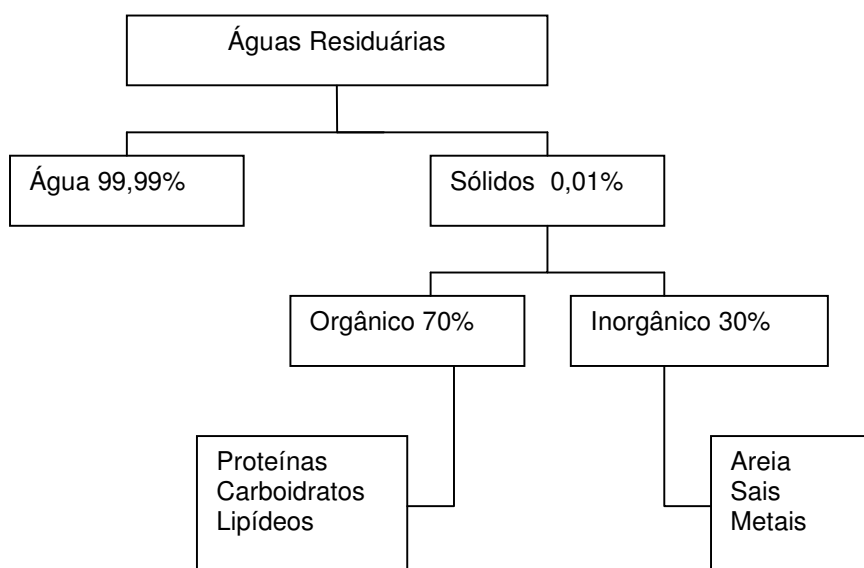


Figura 1. Composição do esgoto doméstico. Fonte: MELO & MARQUES (2000).

O LE contém considerável percentual de matéria orgânica e de elementos essenciais para as plantas, e apresenta potencialidades para a utilização agrícola. Graças a essas características pode desempenhar importante papel na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo, podendo substituir, ainda que parcialmente, os fertilizantes minerais convencionais (NASCIMENTO et al., 2004).

Para ANJOS & MATTIAZZO (2000) a aplicação de biossólidos na agricultura é motivo de preocupação em virtude da possibilidade de movimentação de nitratos e metais pesados e conseqüente contaminação das águas subterrâneas, e de acordo com CARTRON & WEIL (1998) torna-se particularmente importante nos casos em que a mineralização do N orgânico não é sincronizada com a absorção pela cultura.

A ingestão do íon nitrato pelo homem por meio da água ou de alimentos resulta na formação de nitrosaminas, que são carcinogênicos, e em crianças causa metahemoglobinemia, doença em que ocorre o impedimento do transporte de oxigênio dos alvéolos pulmonares para os tecidos, o que pode acarretar morte (GREENWOOD & HUNT, 1986).

Segundo CARNEIRO et al. (2005) a disposição agrícola de lodos de esgoto alcalinizados vem se caracterizando como uma alternativa cada vez mais utilizada pelas companhias de saneamento, sobretudo por resolver em parte, o problema da disposição final do resíduo, substituição à calagem, e pela carga de nutrientes e matéria orgânica que concentra, podendo substituir parcialmente adubos agrícolas, principalmente os nitrogenados.

De acordo com DYNIA et al. (2006) a utilização agrícola do lodo de esgoto contempla, ainda, um importante aspecto da sustentabilidade ambiental, que é a reciclagem dos nutrientes e da energia (matéria orgânica) nele contidos. Além disso, a utilização desse material como fertilizante, assim como outros resíduos orgânicos já usados rotineiramente na adubação dos solos, pode contribuir para uma economia substancial das reservas nacionais de minérios e de energia elétrica, insumos utilizados na fabricação de adubos comerciais.

A reciclagem agrícola dos lodos de esgoto ou biossólidos destaca-se, tanto como forma de reduzir a pressão sobre a exploração dos recursos naturais, como por evitar

opções de destino final que envolve custos mais elevados e com maior impacto no meio ambiente e na população, como a incineração e a disposição em aterros sanitários (ANDREOLI et al., 1999).

A disposição final do lodo de esgoto no Brasil geralmente é o aterro sanitário. Além do alto custo, que pode chegar a 50% do custo operacional de uma ETE, a disposição de um resíduo com elevada carga orgânica no aterro, agrava ainda mais o problema com o manejo do lixo urbano. Em países da Europa e América do Norte, o lodo de esgoto é geralmente incinerado, depositado em aterros sanitários ou utilizado em áreas agrícolas, dependendo das características do resíduo. A adição ao solo parece ser a melhor opção sob o ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que apresenta o menor custo e promove a reciclagem de matéria orgânica e nutrientes (AMBIENTE BRASIL, 2006).

De acordo com MELO et al. (1994) o lodo de esgoto trata-se de um resíduo com grandes atrativos para uso agrícola, quer como condicionante das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, pelo seu conteúdo de matéria orgânica, quer como fonte de nutrientes para as plantas cultivadas, tendo em vista sua composição química, elementos como N, Ca, Mg e S, entre outros, encontram-se em quantidades variáveis no lodo de esgoto, dependendo da origem e do processo de produção, quantidades às vezes suficientes para atender as necessidades das plantas.

A USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) regulamenta (nos Estados Unidos) a utilização agrícola do lodo de esgoto produzido pelas estações de tratamento de efluentes domésticos. A premissa básica desta regulamentação diz que a aplicação de lodo no solo deve ser estimada pelas taxas de aplicação agrônômica em relação com a necessidade de nitrogênio por parte das culturas, embora, em algumas situações o fósforo possa ser o elemento limitante (USEPA, 1993).

No Brasil, especialmente nos Estados de São Paulo e Paraná há preocupação por parte de pesquisadores, ambientalistas e órgãos governamentais responsáveis pelo controle ambiental, em definir uma legislação para orientar o uso agrícola do lodo de esgoto. Dentre as ações implementadas para orientar o uso agrícola do lodo de esgoto

a resolução N°375, de 29 de agosto de 2006 do CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, CONAMA (2006), estabelece critérios e procedimentos para o uso, em áreas agrícolas, de lodo de esgoto gerado em estação de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, visando benefícios à agricultura e evitando riscos à saúde pública e ao ambiente.

De acordo com esta resolução a aplicação máxima anual de lodo de esgoto e produtos derivados, em $t\ ha^{-1}$, não deverá exceder o quociente entre a quantidade de nitrogênio recomendada para a cultura ($kg\ ha^{-1}$) segundo a recomendação agrônômica oficial do Estado, e o teor de nitrogênio disponível no lodo de esgoto ou produto derivado ($N_{disp}\ kg\ t^{-1}$). E deverá levar em conta os resultados dos ensaios de elevação de pH provocado pelo lodo de esgoto ou produto derivado no solo predominante na região, de modo a garantir que o pH final da mistura solo-lodo de esgoto ou produto derivado não ultrapasse o limite de 7,0; e observância dos limites de carga total acumulada teórica (CAT) no solo quanto à aplicação de substâncias inorgânicas, e respeitar os limites máximos de concentração dessas substâncias no lodo (Tabela 1 CONAMA, 2006).

O lodo de esgoto proveniente de estações de tratamento que tratam essencialmente esgoto domiciliar, geralmente apresenta teores mais baixos de elementos traço do que o lodo de estações de tratamento de esgotos nas quais há mistura de efluentes domiciliares e industriais.

Tabela 1. Carga acumulada teórica (CAT) de substâncias inorgânicas pela aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas e Concentração máxima permitida no lodo (CMPL).

Substâncias Inorgânicas	CAT (kg ha ⁻¹)	CMPL (mg kg ⁻¹) (base seca)
Arsênio	30	41
Bário	265	1300
Cádmio	4	39
Chumbo	41	300
Cobre	137	1500
Cromo	154	1000
Mercúrio	1,2	17
Molibdênio	13	50
Níquel	74	420
Selênio	13	100
Zinco	445	2800

Adaptado de: CONAMA (2006).

Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações de metais no lodo de esgoto produzido em estações de tratamento de esgoto de diferentes cidades brasileiras.

Além da Resolução N°375/2006 do CONAMA, o Estado de São Paulo conta com a DECISÃO DE DIRETORIA N° 195-2005-E, aprovada pela Diretoria Plena da CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL em 25 de novembro de 2005, que dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências (CETESB, 2005).

Tabela 2. Características químicas de lodos de esgoto das Estações de Tratamento de Esgotos de Franca (LF), de Barueri (LB), de Curitiba- PR (LC) e de Jundiaí (LJ).

Atributo	Unidade	LF	LB	LC	LJ
Umidade	%	82,7	71,2	-	76,2
Sólidos Voláteis	%	72,5	56,8	-	69,0
pH	-	5,4	6,4	5,9	5,5
Carbono Orgânico	g kg ⁻¹	382	293	321	226
Nitrogênio total	g kg ⁻¹	68,2	42,1	49,1	21,2
Fósforo	g kg ⁻¹	12,9	26,9	3,7	4,5
Potássio	g kg ⁻¹	1,0	1,0	1,5	0,66
Cálcio	g kg ⁻¹	24,8	47,8	15,9	6,6
Enxofre	g kg ⁻¹	15,7	17,1	-	11,1
Sódio	g kg ⁻¹	0,9	0,5	-	2,4
Magnésio	g kg ⁻¹	2,2	4,5	6,0	1,3
Arsênio	mg kg ⁻¹	<1	<1	-	-
Alumínio	mg kg ⁻¹	23.317	23.283	-	1.465
Cádmio	mg kg ⁻¹	2,05	9,4	3	9,2
Chumbo	mg kg ⁻¹	140,5	348,9	123	136,4
Cobre	mg kg ⁻¹	240,9	953,0	325	547
Cromo total	mg kg ⁻¹	1230,3	1297,2	140	97,5
Mercúrio	mg kg ⁻¹	<0,01	<0,01	1,0	Nd
Molibdênio	mg kg ⁻¹	<0,01	<0,01	-	Nd
Níquel	mg kg ⁻¹	72,4	605,8	73	25,3
Selênio	mg kg ⁻¹	<1	<0,01	-	-
Zinco	mg kg ⁻¹	1198	3372	728	839
Boro	mg kg ⁻¹	19,7	29,3	-	10,1
Manganês	mg kg ⁻¹	232,5	418,9	-	425
Ferro	mg kg ⁻¹	24.176	37,99	-	15.72

Fonte: (BETTIOL & CAMARGO, 2006).

Os Valores Orientadores são definidos e têm a sua utilização como segue, e podem ser conferidos na Tabela 3.

Valor de Referência de Qualidade – VRQ é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas (CETESB, 2005).

Valor de Prevenção – VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação (CETESB, 2005).

Valor de Intervenção – VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima-APMax., Residencial e Industrial (CETESB, 2005).

Tabela 3. Valores orientadores para solos e água subterrânea no Estado de São Paulo.

Elemento	Solo (mg kg ⁻¹ peso seco)		Água (µg L ⁻¹)
	V. Prevenção	V. Intervenção Agrícola AP-Max.	V. Intervenção
Alumínio	-	-	200
Antimônio	2	5	5
Arsênio	15	35	10
Bário	150	300	700
Boro	-	-	500
Cádmio	1,3	3	5
Chumbo	72	180	10
Cobalto	25	35	5
Cobre	60	200	2.000
Cromo	75	150	50
Ferro	-	-	300
Manganês	-	-	400
Mercúrio	0,5	12	1
Molibdênio	30	50	70
Níquel	30	70	20
Nitrato (como N)	-	-	10.000
Prata	2	25	50
Selênio	5	-	10
Vanádio	-	-	-
Zinco	300	450	5.000

Fonte: Adaptado de CETESB (2005).

Quanto às concentrações máximas permitidas de metais pesados no lodo de esgoto e teor máximo acumulado no solo, a norma P4230 da CETESB (1999) estabelece esses limites, além desses limites a norma estabelece a taxa máxima de aplicação anual em solos agrícolas e carga máxima acumulada de metais pela aplicação do lodo de esgoto as quais são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Concentrações limites de metais no lodo de esgoto para aplicação em solos (base seca), taxa de aplicação anual máxima e carga máxima acumulada de metais pela aplicação do lodo.

Elemento	Concentração máxima permitida no lodo (mg kg ⁻¹)	Taxa de aplicação anual máxima (kg ha ⁻¹ ano ⁻¹)	Carga máxima acumulada de metais pela aplicação do lodo (kg ha ⁻¹)
Arsênio	75	2,0	41
Cádmio	85	1,9	39
Cobre	4.300	75	1500
Chumbo	840	15	300
Mercúrio	57	0,85	17
Molibdênio	75	-	-
Níquel	420	21	420
Selênio	100	5,0	100
Zinco	7.500	140	2.800

Fonte: CETESB (1999).

1.4.2 Nitrogênio

O nitrogênio (N) é constituinte de vários compostos em plantas, destacando-se os aminoácidos, ácidos nucléicos e clorofila. Assim, as principais reações bioquímicas em plantas e microrganismos envolvem a presença do N, o que o torna um dos elementos absorvidos em maiores quantidade por plantas cultivadas. Este elemento é empregado em grandes quantidades na agricultura moderna na forma de fertilizantes, e para a maior parte das culturas, representa o nutriente mais caro (CANTARELLA, 2007).

A maior parte do N do solo provém do ar, por deposições atmosféricas de formas combinadas de N (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻) e da fixação biológica de N₂, tanto em sistemas não-simbióticos quanto simbióticos, por meio de bactérias formadoras de nódulos em raízes de leguminosas (STEVENSON, 1982).

1.4.3 Ciclo do nitrogênio

Do ponto de vista agrícola, o ciclo do N no solo é o mais importante. O nitrogênio (N) no solo está predominantemente na forma orgânica – mais de 95 % do N total. As frações inorgânicas são compostas principalmente por NH_4^+ e NO_3^- , mas, pequenas concentrações de NO_2^- podem ocorrer em algumas situações, em menores proporções, ocorrem N_2 e outros gases (NO_x) na atmosfera e na solução do solo (CANTARELLA, 2007).

De acordo com EPSTEIN & BLOOM (2004), no ciclo do nitrogênio terrestre (Figura 2) o N atmosférico (N_2) é convertido em amônio (NH_4^+) por meio de fixação industrial, fixadores de N_2 de vida livre ou fixadores simbiotes de N_2 , ou em nitrato (NO_3^-) por meio de fixação atmosférica. Microrganismos do solo também convertem NH_4^+ em NO_3^- (via nitrificação). Plantas (via absorção pelas raízes) e microrganismos do solo (via imobilização) absorvem NH_4^+ e NO_3^- do solo. Os microrganismos do solo decompõem a matéria orgânica proveniente de macro e microrganismos, incluindo folhas e todas as plantas, depois da sua morte para produzir NH_4^+ (via amonificação). Outros microrganismos, particularmente sob condições anaeróbicas, convertem parte do NO_3^- do solo de volta em N_2 (via desnitrificação). Parte desse NO_3^- é dissolvido na água subterrânea (via lixiviação) e algum NH_4^+ se converte em NH_3 e se dissipa na atmosfera (via volatilização).

1.4.4 Mineralização e imobilização do nitrogênio

A mineralização e imobilização do nitrogênio são dois processos de transformação de natureza bioquímica do N do solo, sendo ambos conduzidos pela atividade enzimática da microbiota heterotrófica. A mineralização é definida como a transformação do nitrogênio de origem orgânica em formas inorgânicas, como o (NH_4^+) ou NH_3 (amonificação), o processo é conduzido por organismos heterotróficos do solo que utilizam substâncias orgânicas nitrogenadas como fonte de carbono (C), nitrogênio (N) e energia (CAMARGO et al., 2008).

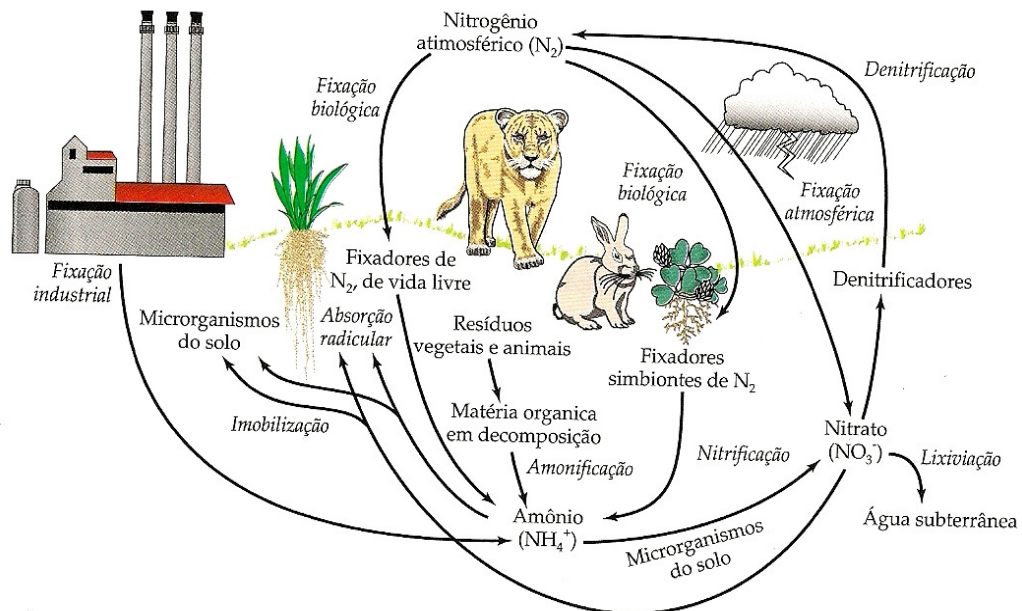


Figura 2. Ciclo do Nitrogênio . Fonte: Adaptado de EPSTEIN & BLOOM (2004).

CAMARGO et al. (2008) definem a imobilização do N como a transformação do N-inorgânico (NH_4^+ , NO_3^- , NH_3 , NO_2^-) para formas orgânicas microbianas. A microbiota assimila os compostos orgânicos nitrogenados, incorporando-os nos aminoácidos que irão participar da síntese de proteínas de suas células durante a formação de biomassa no solo.

De acordo com GILMOUR & SKINNER (1999), o nitrogênio disponível às plantas é definido como a soma do N na forma de nitrato (N-NO_3^-), do N na forma de amônio (N-NH_4^+) quando não são perdidos por desnitrificação ou volatilização, respectivamente, e do N orgânico que é mineralizado em determinado tempo.

1.4.5 Elementos-traço

Este termo tem sido usado para definir metais catiônicos e oxiânions presentes em baixas concentrações (usualmente $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$) em solos e plantas (PIERZYNSKI et al., 1994; SPARKS, 1995 e ESSINGTON, 2004 citados por GUILHERME et al., 2005).

Muito embora, Al, Fe e Ti, os quais ocorrem em concentrações mais elevadas na litosfera (principalmente em ecossistemas tropicais), também sejam tratados como elementos-traço por alguns autores (MCBRIDE, 1994; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

O termo elemento traço ou metal traço geralmente refere-se a um metal encontrado em baixa concentração, frações de massa de partes por milhão (ppm) ou menores em fontes específicas como, solo, plantas, tecidos, água subterrânea, etc. Algumas vezes este gera certa confusão com baixo requerimento nutricional (por um organismo específico) (DUFFUS, 2002). Este termo tem sido preferido em diversas publicações que tratam desse assunto (MCBRIDE, 1994; SPARKS, 1995; STUMM & MORGAN, 1996; HAYES & TRAINA, 1998; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001; ESSINGTON, 2004 citados por DUFFUS, 2002) em detrimento da expressão “metal pesado”, a qual nunca foi definida por nenhum órgão oficial na área de química (p.e. IUPAC-INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY), tendo se tornado, por isso, um termo sem sentido.

Segundo a IUPAC o termo “metal pesado” tem tido o seu uso incrementado em publicações e na legislação relacionada a elementos químicos perigosos e ao seu uso seguro. Muitas vezes este termo é utilizado para nomear um grupo de metais e semimetais (metalóides) que tem sido associado com toxicidade, potencial de toxicidade ou ecotoxicidade. O uso inconseqüente do termo reflete inconsistência na literatura científica, além de ser um termo muito impreciso e utilizado livremente para se referir ao elemento e a seus compostos, baseado na categorização pela densidade, a que raramente é uma propriedade biologicamente significativa (DUFFUS, 2002).

Nesta tese o termo metal pesado ou elemento traço será utilizado respeitando a utilização dada por cada um dos autores quando for parte de uma citação, fora de citações daremos preferência ao termo elemento-traço.

Os nossos alimentos, produtos animais ou vegetais derivam direta ou indiretamente principalmente do solo, que é a principal fonte da maioria dos elementos traço que chegam ao homem através das plantas e animais. O solo pode afetar a saúde humana desfavoravelmente de várias formas, pode entrar no organismo diretamente

através do consumo ou inalação. Elementos do solo passam através da teia alimentar (plantas e animais) e também pela água, e podem ocorrer em concentrações tóxicas ou deficientes, ambas prejudiciais a saúde. Em geral os elementos traço são importantes, muitos deles são considerados essenciais, embora, possam ser tóxicos se a sua concentração excede certos limites. Alguns dos efeitos do solo na saúde humana são devido a sua condição natural, outras por causa inteiramente da atividade antrópica, especialmente poluição (OLIVER, 1997).

De acordo com GUILHERME et al. (2005) alguns elementos-traço são considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não o são. Entretanto, mesmo aqueles essenciais podem, sob condições específicas, causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes de solo e água. Para elementos que possuem a característica de causar danos (fator intrínseco que representa o perigo da substância), a redução da exposição é a única maneira efetiva de se diminuir o risco ambiental e à saúde humana.

A presença de elementos traço é generalizada nos solos, mas, em condições naturais, as atividades humanas adicionam ao ambiente materiais que contêm esses elementos os quais podem atingir concentrações muito altas e comprometer a qualidade do ecossistema. As principais fontes antropogênicas de metais no solo são mineração e beneficiamento de metais, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, lodos de esgotos urbanos e, ou, industriais, queima de combustíveis fósseis, águas residuais e resíduos de indústrias de beneficiamento químico (ALLEONI et al., 2005).

Entre os elementos que podem causar toxicidade, os potencialmente mais tóxicos às plantas e aos animais superiores são As, Hg, Cd, Pb, Se, Co, Cu, Fe, Mn, Zn e Ni, os quatro primeiros são particularmente tóxicos aos animais superiores, enquanto, os demais podem ser tóxicos às plantas, de maneira especial quando em altas concentrações, sendo, neste caso, chamados fitotóxicos (McBRIDE, 1994 e OLIVER, 1997).

A maioria dos metais pesados, mesmo aqueles mais tóxicos, como o Pb, As, Cd e Hg encontram-se normalmente no solo em concentrações muito variáveis, entre poucos mg kg^{-1} a 1000 mg kg^{-1} (ADRIANO, 1986 e ALLOWAY, 1992).

Elevadas concentrações desses metais se encontram em solos fortemente antropizados tais como solos próximos de minas ou de áreas industriais. Muitos dos metais pesados fornecidos ao solo pela atividade antrópica são considerados imóveis por que não sofrem processos de degradação e são dificilmente lixiviados, somente alguns metais como o Cr, Mn, Fe e As podem sofrer reações químicas como oxidação e redução que lhes permitam movimentar-se ao longo do perfil do solo. A maior parte de metais pesados sofre reações de quelação com a matéria orgânica do solo e/ou de adsorção específica com óxidos de ferro, alumínio e manganês (COLOMBO, 2002).

Segundo BETTIOL & CAMARGO (2006) a mobilidade dos metais pesados depende muito da reação do solo, e recomenda-se que o pH seja mantido acima de 5,5, para evitar que sejam absorvidos pelas plantas ou fiquem disponíveis no ambiente.

Os solos possuem características diferenciadas em relação aos outros componentes da biosfera (ar, água e biota), pois se apresentam não apenas como um dreno para contaminantes, mas, também como tampões naturais que controlam o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

A determinação de elementos traço implica em uma série de cuidados específicos em função do binômio contaminação e perda. Assim, etapas de análise tais como coleta, estocagem e pré-tratamento da amostra podem envolver dificuldades até maiores que a determinação instrumental em si; aspectos como lavagem do material, pureza dos reagentes, atmosfera do laboratório e composição do material em contato direto ou indireto com a amostra assumem tanto maior relevância quanto menor a concentração a ser determinada (VAN LON, 1985; IYENGAR, 1985 citados por JARDIM et al., 1997).

1.4.6 Arsênio (As)

1.4.6.1 Propriedades físicas e químicas

O arsênio (número atômico 33; massa atômica 74,92) tem configuração eletrônica externa $4s^2 4p^3$ e pertence ao V grupo da tabela periódica dos elementos junto com o N, P, Sb e Bi. O número de massa atômica de seus isótopos varia entre 68 e 80, mas só o isótopo 75 é estável. No estado elementar é um sólido que se apresenta em três formas alotrópicas, amarela (alfa), preto (beta) e cinza (gama). A forma cinza, romboédrica, é a mais estável a temperatura ambiente, volatiliza a 630 °C e tem tensão de vapor de 1mm Hg a 372 °C. Combina-se rapidamente com cloro e flúor a quente, e com muitos metais e não metais. É um elemento muito reativo e pode apresentar vários estados de oxidação (-3, 0, +3, +5) e pode encontrar-se na natureza na forma orgânica ou inorgânica (BRANCO, 2007).

A diminuição da eletronegatividade que se verifica ao aumentar o peso molecular em cada grupo, não é suficiente para dar ao arsênio caráter de metal ou de cátion e, de maneira geral é descrito como metalóide, mas, para descrever o seu comportamento no solo pode ser tratado como não metal que forma compostos covalente o encontrar-se como espécie aniônica (SMITH et al.,1998).

O arsênio é um metalóide sólido, cristalino, acinzentado, usado na fabricação de ligas metálicas, pigmentos, vidros, pesticidas e, curiosamente, o arsênio pode fazer parte de ração animal, já que sua presença, em pequenas concentrações, favorece o processo de crescimento. É encontrado no solo, em águas subterrâneas e superficiais, na atmosfera (originário da queima de combustíveis fósseis) e nos alimentos, principalmente ostras e crustáceos (SPERLING, 2002).

1.4.6.2 Fontes de arsênio no ambiente, ocorrência e disponibilidade

Na natureza o arsênio se encontra em ambientes terrestres e aquáticos devido à ação concomitante de fatores naturais e antrópicos. A maior parte dos problemas

ambientais vinculados à presença do arsênio deriva de sua mobilização natural. Entretanto, as atividades antrópicas têm contribuído a incrementar a poluição por arsênio de solos e águas (SMEDLEY & KINNINBURGH, 2002).

O arsênio é um elemento traço extremamente tóxico, presente em cada compartimento ambiental e nos organismos vivos (CULLEN & REIMER, 1989). Na crosta terrestre é vigésimo em abundância, em quantidade de aproximadamente 1,5 - 3 mg kg⁻¹ (MANDAL & SUZUKI, 2002 e FRANKEBERG, 2002).

As atividades antrópicas responsáveis pelo acúmulo de arsênio no ambiente são representadas pela combustão de resíduos, produção de energia com combustíveis fósseis como o carvão e petróleo, pela aplicação de defensivos agrícolas a base de arsênio, fertilizantes e produtos para a proteção de madeiras (ADRIANO, 2001).

A forma mais comum na que as indústrias liberam arsênio ao ambiente é o trióxido de arsênio (As₂O₃). Particularmente, liberam importantes quantidades de arsênio as indústrias de cerâmicas, produtoras de componentes eletrônicos (semicondutores, circuitos integrados), cosméticos e têxtil, fábricas de tintas e vidros. Na agricultura o uso indiscriminado de produtos em base de arsênio tem ocasionado elevado acúmulo deste elemento. Nos últimos anos nos países mais desenvolvidos grande parte dos defensivos agrícolas contendo arsênio tem sido banida da agricultura. Ainda assim, em muitos países em vias de desenvolvimento tais produtos continuam a serem amplamente utilizados causando gravíssimos danos ao sistema solo-água-planta, e conseqüentemente aos animais superiores (BRANCO, 2007).

No passado utilizou-se na agricultura numerosos defensivos agrícolas (inseticidas e anticriptogamicos) em base de arsênio; arseniato de chumbo (PbAsO₄), arseniato de cálcio (CaAsO₄), arseniato de magnésio (MgAsO₄), arseniato (ZnAsO₄) e arsenito (ZnAsO₃) de zinco etc. Uma outra causa de contaminação é a presença do arsênio como impureza nos fertilizantes comerciais. Repetidas fertilizações comportam ao longo prazo acúmulo de arsênio no solo, principalmente os adubos fosfatados que podem conter quantidades às vezes elevadas de arsênio na forma de impurezas (BRANCO, 2007).

Estudando o conteúdo de elementos traço presentes em adubos fosfatados CHARTER et al. (1995) observaram que o arsênio é o elemento majormente representado, com teor extremamente variável (fosfato monoamônico 8,1 – 17,8 e fosfato biamônico 6,8 – 12,4 mg kg⁻¹).

O arsênio é um elemento de ocorrência natural e pode ser encontrado em todos os solos, diversos pesquisadores (ADRIANO, 1986; ORI et al., 1993; WALSH & KEENEY, 1975; WOOLSEN et al., 1971 citados por COX et al., 1996) apontam em 5 mg kg⁻¹ a média da concentração de As em solos que nunca foram submetidos a cultivos e raramente excedendo 10 mg kg⁻¹, em solos agrícolas essa média pode ser mais alta.

Elevadas concentrações de As no solo podem acontecer naturalmente devido ao intemperismo de rochas ricas em arsênio, como também de atividades antropogênicas. É um elemento tóxico e cancerígeno. Em muitas partes do mundo, a contaminação pelo arsênio tem causado problemas ambientais e de saúde (GONZAGA et al., 2006).

No ambiente o arsênio se origina de fontes geoquímicas e antropogênicas, a concentração típica varia de abaixo de 10 mg kg⁻¹ em solos não contaminados (ADRIANO, 1986) até mais de 30,000 mg kg⁻¹ em solos contaminados (VAUGHAN, 1993).

WOOLSON (1983) reporta amplitude da concentração de 0-188 mg kg⁻¹ (p.s) de arsênio em biossólidos. De acordo com O'NEILL (1990) os biossólidos quando descartados no solo poderiam incrementar a concentração de arsênio na camada superficial do solo (0-20 cm) em mais de 15%.

Em solos contaminados por arsênio, sedimentos e lodos de esgoto são a principal fonte de contaminação de a teia alimentar, água superficial e subterrânea, e água potável (FRANKENBERGER & ARSHAD, 2002). Outra potencial fonte de contaminação por arsênio é o uso extensivo de defensivos agrícolas como inseticidas, defoliantes, preservantes e esterilizantes do solo (AZCUE & NRIAGU, 1994).

1.4.6.3 Arsênio no solo

A química do arsênio e seu ciclo no solo são o resultado da interação de diversos fatores, sendo os mais importantes a química da solução do solo, o efeito das condições redox, o equilíbrio entre a fase sólida e a solução do solo (reações de precipitação e/o coprecipitação, dissolução e de adsorção/desorção), as transformações bioquímicas e a volatilização (GIACOMINI, 2005).

O arseniato (As^{5+}) e arsenito (As^{3+}) são os mais importantes compostos inorgânicos do arsênio no solo por que são muito solúveis em água (VAUGHAN, 1993) e podem mudar o estado de oxidação de acordo com o pH (MASSCHEYLEN et al., 1991) e das condições redox (MARIN et al., 1993).

As reações que regulam o comportamento do arsênio no sistema solo-solução do solo são essencialmente as reações de precipitação/dissolução e de adsorção/desorção. A baixas concentrações as reações mais importantes são as de adsorção/desorção nos colóides do solo com cargas pH dependentes. As transformações biológicas são também um importante mecanismo de redistribuição do arsênio no solo (WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1981 citado por GIACOMINI, 2005).

As partículas coloidais potencialmente responsáveis pela adsorção do arsênio no solo são filossilicatos, carbonatos e sobretudo óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês (SADIQ, 1997).

A adsorção do arsênio no solo é dependente da concentração do elemento em solução e da maior ou menor quantidade de superfícies adsorvente (EL-KHATIB et al., 1984 e KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984).

A presença de matéria orgânica sobre os colóides do solo tende a inibir a adsorção do arsênio por causa da sua carga negativa (GRAFE et al., 2001). A adsorção aos ácidos húmicos pode provir dos grupos aminas que possam assumir carga positiva, em quanto aos grupos carboxílicos e OH fenólicos são pouco ativos na adsorção de ânions (SAADA et al., 2003).

Em estudo utilizando microsonda de raios X foram detectados teores até 38 mg kg⁻¹ de As em Latossolos sob vegetação de Cerrado (MARQUES, 2000 citado por GUILHERME et al., 2005). Esses valores máximos são semelhantes aos relatados por (CAMPOS, 2004 citado por GUILHERME et al., 2005) em seu trabalho com 17 amostras de Latossolos de diferentes regiões do Brasil (máximo = 32 mg de As kg⁻¹) embora, o teor médio para os 17 solos tenha sido de 6 mg de As kg⁻¹.

De acordo com ADRIANO (2001) é conhecido que o arsênio tem elevada afinidade pelas superfícies dos óxidos, afinidade esta que é influenciada por numerosos fatores biogeoquímicos como, textura do solo, matéria orgânica, origem dos minerais, pH, potencial redox e competição entre íons.

A adsorção das formas inorgânicas do arsênio sobre a superfície dos minerais do solo é um processo extremamente importante visto que influencia a mobilidade do elemento (ZHANG & SPARKS, 1989), e representa então um dos fenômenos fundamentais para a compreensão dos mecanismos de biodisponibilidade do elemento no sistema solo-água-plantas (SUN & DONER, 1996 e RAVEN et al., 1998).

De acordo com MANNING & GOLDBERG (1997), SMITH et al. (1999) e RAVEN et al. (1998) as formas de arsênio presentes no solo e a sua solubilidade dependem além do tipo e da quantidade dos componentes adsorventes, também do pH e do potencial redox. Arseniato de Fe e de Al (AlAsO₄, FeAsO₄) predominam nos solos ácidos e são menos solúveis do que o arseniato de Ca (Ca₃AsO₄), a principal forma do arsênio em solos alcalinos e calcários. Estudos conduzidos usando solos e hidróxidos de ferro puros tem mostrado que a mobilidade do arsênio (V) aumenta ao incrementar o pH em intervalo de pH comumente encontrado nos solos (3 a 8), enquanto o arsênio (III) tende a assumir comportamento oposto.

MASSCHELEYN et al. (1991) afirmam que em condições de oxidação o As no solo está presente geralmente na forma de arseniato (As⁵⁺), e em condições de redução na forma de arsenito (As³⁺).

Segundo GIACOMINI (2005), o comportamento do arsênio no solo é muito similar ao do fósforo (P), mas, ao contrário deste o arsênio pode mudar o seu estado de

oxidação de acordo com as condições de pH e potencial redox do solo e, sofrer transformações biológicas que podem resultar na sua volatilização. Embora, o arsênio possa formar ligações estáveis com enxofre (S) e carbono (C) muito mais rapidamente do que o fósforo, formando espécies que não tem analogia com o fósforo. HARTLEY-WHITAKER et al. (2001) observaram que a absorção de arsênio, toxicidade e tolerância têm sido bem caracterizadas em plantas com o arseniato atuando como um análogo do fosfato com respeito ao transporte na membrana celular.

O potencial redox do solo influencia a especiação e a solubilidade do arsênio no solo. Em condições oxidantes (alto potencial redox), em ambientes aeróbicos, o arseniato é a espécie estável e é fortemente adsorvida pelas argilas, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e pela matéria orgânica do solo, em condições redutoras o arsenito é a forma predominante (SADIQ et al., 1983). A especiação do arsênio no sistema solo-planta é dinâmica com interconversões entre espécies inorgânicas (arseniato e arsenito) e metilação para espécies orgânicas através de ciclos de oxiredução (MEHARG & HARTLEY-WHITAKER, 2002).

A fração textural mais fina (argilosa, < 2 micrometros) contem maiores quantidades de arsênio adsorvidas (LOMBI et al., 2000), visto que nela estão tipicamente concentrados óxidos e hidróxidos que habitualmente apresentam dimensões extremamente reduzidas. Isto explica a maior toxicidade dos solos contaminados de textura fina em relação aos de textura mais grosseira (JACOBS et al., 1970).

A mobilidade do arsênio no solo depende do tipo e da quantidade dos colóides do solo (Fe, Mn, Al, minerais argilosos e matéria orgânica) responsáveis pela adsorção, do pH, potencial redox e da presença de outros ânions que concorrem com o arsênio pelos mesmos sítios de adsorção (SADIQ, 1997).

De acordo com VAN REES et al. (1990) o movimento do arsênio por fluxo de massa ocorre quando em solução movimenta-se no fluxo convectivo da água do solo. A difusão do As é aumentada quando movimentos cinéticos ao acaso do íon (movimento Browniano) ocorrem na presença de um gradiente de concentração como o criado pela

absorção radicular. A quantidade total de As difusível é a fração de As que é considerada disponível à planta, e inclui tanto o As presente na fase sólida quanto na solução do solo.

Segundo PARFITT (1978), quando o As é adsorvido, outros ânions nos sítios de absorção podem ser deslocados na solução do solo. Visto que o As é especificamente adsorvido este pode deslocar outros ânions adsorvidos, como o P.

COX et al. (1996) observaram que a relação entre arsênio em solução, arsênio na fase sólida extraído pela resina de troca iônica, arsênio total difusível, e adição de arsênio, podem prover informações valiosas para serem usadas em modelos mecanicistas que possam ser úteis para prognosticar a absorção deste metal pela raiz da planta.

Grande incremento na solubilidade do arsênio foi observado por JONES et al. (1997) como resultado de aplicações de calcário, o que foi explicado pela dependência do pH das reações de sorção do As nos minerais de óxidos de ferro. Porém esse grande incremento na concentração de arsênio contradiz um outro resultado de BOTHE & BROWN (1999) que afirmam que a adição de calcário a resíduos contendo arsênio poderia reduzir a mobilidade deste elemento.

Uma elevada capacidade troca catiônica (CTC) do solo determina uma maior capacidade de adsorção de espécies iônicas (CHEN et al., 1999). Segundo BRANCO (2007) na fração textural mais fina (argila) são abundantes os óxidos e hidróxidos de Al e Fe pelos quais o arsênio mostra grande afinidade formando com estes ligações as vezes muito fortes.

Na Tabela 5 pode-se conferir como os diferentes atributos do solo influenciam na mobilidade dos elementos traço no solo.

Tabela 5. Impacto dos atributos do solo na mobilidade de elementos-traço.

Atributo do solo		Base para o impacto	Impacto na mobilidade
Ligantes dissolvidos	orgânicos	Aumento da solubilidade do elemento traço	Aumento
Ligantes dissolvidos	inorgânicos	Aumento da solubilidade do elemento traço	Aumento
Baixo pH		Redução na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
		Aumento na adsorção de ânions em óxidos de Fe, Al e Mn	Diminuição
		Precipitação crescente de oxianions	Diminuição
Alto pH		Precipitação crescente de cátions como carbonatos e hidróxidos do metal	Diminuição
		Aumento na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
		Complexação crescente de alguns cátions por ligantes dissolvidos	Aumento
Alto conteúdo de argila		Aumento na adsorção de cátions por material humificado sólido	Diminuição
		Aumento na troca catiônica (em qualquer valor de pH)	Diminuição
Alto conteúdo de húmus		Aumento da complexação para a maioria dos cátions	Diminuição
Presença de óxidos de revestimento de Fe, Al e ou Mn		Aumento na adsorção de cátions com o aumento do pH	Diminuição
		Aumento na adsorção de ânions com o decréscimo do pH	Diminuição
Redox		Diminuição da solubilidade em baixo pe na forma de sulfetos do metal quando na presença de S	Diminuição
		Aumento da solubilidade de óxidos e hidróxidos de metais divalentes quando comparados com os trivalentes	Aumento
		Diminuição da complexação em solução para os menores estados de oxidação	Aumento
		Redução na adsorção para os menores estados de oxidação	Aumento

Fonte: Adaptado de HAYES & TRAINA (1998).

1.4.6.4 Arsênio na planta

A presença de arsênio em solos e cursos de água faz que o elemento seja encontrado nos tecidos de diversas espécies vegetais. Enfim, é totalmente aceito que a transferência do arsênio do solo para a planta representa uma das principais vias de exposição do homem ao elemento (Branco, 2007).

MERRY et al. (1986) em experimento em estufa com oito solos e concentrações de arsênio de 26 a 260 mg kg⁻¹ observaram que nenhuma das plantas que neles cresceram continha teores de arsênio acima do limite máximo comumente aceito para o consumo humano, que de acordo com NATIONAL FOOD AUTHORITY (1993) é de 1,0 mg kg⁻¹ de matéria seca.

De acordo com WALSH & KEENEY (1975) parece que os níveis mais altos de As em planta encontram-se nas raízes, com valores intermediários nas partes vegetativas altas, contendo os níveis mais baixos nos frutos e sementes.

Resultados obtidos por BURLÓ et al. (1992) na cultura do tomateiro indicam que os níveis de As em frutos correspondem com níveis de As na folha e segundo LEDERER & FENSTERHEIM (1983) o teor de arsênio nas folhas parece ser reflexo da atividade radicular, fundamentando essa afirmação no fato de que o transporte do arsenito da raiz para o resto da planta está limitado pela sua alta toxicidade para as membranas radiculares. O limite para o teor de As em frutos e vegetais segundo o U.S Public Health Service citado por BURLÓ et al. (1992) é de 2,6 mg kg⁻¹ peso fresco.

De acordo com WANG et al. (2002) a transferência do arsênio do solo para a planta na maioria das espécies de plantas é baixa, provavelmente devido à restrita absorção radicular, limitada translocação do arsênio da raiz aos brotos, fitotoxicidade do arsênio equilibrada com baixas concentrações do elemento nos tecidos das plantas e, baixa disponibilidade do arsênio no solo.

1.4.6.5 Toxicidade nas plantas

O As no é elemento essencial para as plantas e, espécies inorgânicas deste metal são geralmente mais fitotóxicas, e sob condições normais a concentração de As em plantas terrestres é menor que 10 mg kg^{-1} (MATSCHULLAT, 2000).

O arseniato, a espécie principal do arsênio em condições aeróbicas é absorvida pelas plantas através do sistema de transporte do fosfato, visto que há uma similaridade química entre os dois elementos (DIXON, 1997).

Do ponto de vista da sua toxicidade, os compostos arseniacais mais importantes são os trivalentes (AsO_2^{-3}) e os seus derivados (EICHIRO, 1985). De acordo com WOOLSON et al. (1971) e SADIQ (1986) o arsênio é tóxico para o milho prejudicando o seu desenvolvimento. Os mesmos autores verificaram que o arsênio na solução do solo foi melhor para prognosticar a inibição do crescimento no milho do que o arsênio total no solo. JAMALI et al. (2006) encontraram que a acumulação de arsênio foi maior em grãos de milho obtidos de solo adubados com lodo de esgoto se comparados com grãos obtidos no solo controle.

Muito pouco se sabe do efeito tóxico dos compostos orgânicos do arsênio, mesmo aqueles em solos agrícolas que poderiam ter efeito inibidor da fotossíntese (MARIN et al., 1993). Os metabólitos dos compostos orgânicos do arsênio podem bloquear a biossíntese das proteínas e outros processos biológicos (SCKERL et al., 1969).

Uma vez dentro do citoplasma o As concorre com o fosfato, inibindo a fosforilação oxidativa e a produção de ATP (MEHARG & McNAIR, 1994; OREMLAND & STOLTZ, 2003), destruindo assim o fluxo energético na célula (MEHARG & HARTLEY-WHITAKER, 2002).

As principais formas inorgânicas do arsênio são arseniato (V) e arsenito (III) (MANNING & GOLDBERG, 1997 e FRANKENBERG, 2002). A toxicidade e o comportamento químico dos compostos de arsênio são amplamente influenciados pela espécie presente. Geralmente os compostos inorgânicos do As são mais tóxicos do que

os compostos orgânicos, e o estado trivalente é mais tóxico do que o pentavalente (ADRIANO, 2001).

O arsênito altera as funções de proteínas e enzimas ligando-se aos grupos sulfidrilos destruindo ou inibindo varias funções celulares que muitas vezes levam a célula à morte (OREMLAND & STOLTZ, 2003). Por exemplo, a toxicidade do arsênio na planta de arroz causa algumas alterações no metabolismo dos carboidratos, reduzindo o acúmulo de açúcares solúveis através da inibição da atividade enzimática (JHA & DUBEY, 2004).

Além disso, os compostos de arsênio provocam a formação de espécies reativas de oxigênio (“reactive oxygen species – ROS”) nas células vegetais que determinando a oxidação dos lipídeos, causam sérios danos aos tecidos (MEHARG & HARTLEY-WHITAKER, 2002).

Segundo MYLONA et al. (1998) as plantas têm desenvolvido alguns mecanismos de desintoxicação contra o arsênio, antioxidantes enzimáticos e não enzimáticos são induzidos para contrastar as espécies de oxigênio reativo. Tem sido demonstrado que a catalase (CAT), a glutathione-S-transferase (GST) e a superóxido dismutase (SOD) são produzidas no milho (*Zea Mays*) quando este é exposto a arseniato ou arsênito.

Todos os compostos arseniacais são fortemente adsorvidos à superfície radicular. O transporte de arsenito da raiz está limitado por sua alta toxicidade para as membranas radiculares (SACHS & MICHAELS, 1971), pois reagem com os grupos sulfidrilos das proteínas (WEBB, 1966 e SPEER, 1973), causando rompimento (interrupção) das funções radiculares se a aplicação é via solo (ISENSSE et al., 1971) ou necrose foliar se a aplicação é via foliar (ORWICCK et al., 1976).

Os efeitos da fitotoxicidade do arsênio podem mudar com o tipo de solo, e torna-se mais tóxico nos solos arenosos do que nos argilosos nos quais provavelmente é menos disponível (SHEPPARD, 1992). No solo um nível de As extraível 5 mg kg^{-1} é tóxico para plantas sensíveis, em quanto 50 mg kg^{-1} em plantas menos sensíveis, pode reduzir o crescimento em mais de 50 % (LEEP, 1981).

O arsênio tem alta toxicidade sobre as membranas radiculares (SACHS & MICHAELIS, 1971) por que reage com o enxofre das proteínas (SPEER, 1973)

causando deficiente funcionamento das raízes e morte das células (ORWICCK et al., 1976).

O arseniato destaca-se pela sua capacidade de impedir a fosforilação nas mitocôndrias (TERYWELLE & SLATER, 1967), pode inibir a atividade foliar (SARGENT & BLACKMAN, 1969) e a germinação, embora, sejam requeridas elevadas concentrações no solo (WAUCHOPE, 1983).

A toxicidade do arsênio em humanos segundo MITCHELL & BARR (1995) ocorre se 3 mg dia⁻¹ são consumidos durante 2 a 3 semanas, a toxicidade também depende dos compostos de arsênio, arseniato é menos tóxico do que o arsenito. Para adultos a ingestão “segura” de arsênio oscila entre 15 a 25 µg dia⁻¹. O arsênio entra no corpo pelos alimentos e a água, mas, a principal via pode ser a ingestão de partículas de solo contaminadas e a inalação de pó.

1.5 Bário (Ba)

1.5.1 Propriedades físico-químicas e utilização

O bário (Ba) é um elemento químico metálico pertencente ao Grupo II da tabela periódica dos elementos, número atômico 56, massa atômica 137,32, ponto de fusão 725 °C, ponto de ebulição 1140 °C, densidade 3,51 g /cm³, de cor branco-prateado parecido com o cálcio, porém, mais enérgico em suas reações, o bário oxida-se rapidamente no ar, inflamando-se quando finamente dividido, e por isso deve ser guardado em hidrocarbonetos líquidos livres de oxigênio. O bário ocorre sempre em forma de baritina (BaSO₄) ou de viterita (BaCO₃). A baritina ocorre em Minas Gerais, Paraná, Paraíba e Bahia (TABELA PERIÓDICA ON LINE).

Os compostos de bário, incluindo sulfato e carbonato de bário são utilizados em plásticos, borrachas, indústria têxtil e eletrônica, esmaltes, vidraria, olaria, como aditivo em fármacos e cosméticos, em indústria de óleo e gás como agente umectante para perfuradoras (MINER, 1969 e BROOKS, 1986 citados por WHO-WORLD HEALTH

ORGANIZATION, 2004). O sulfato de bário é o principal composto de bário utilizado em medicina, é um composto muito pouco solúvel e empregado como médio de contraste opaco em estudos com raios X do trato gastrointestinal (WHO, 2004).

Na Tabela 6 são apresentadas as características físico-químicas de alguns compostos de bário.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas dos compostos de bário.

Composto	Formula molecular	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g cm ⁻³)	Solubilidade em H ₂ O (g L ⁻¹)
Sulfeto de bário	BaS	-	1200	4,25	Facilmente
Cloreto de bário	BaCl ₂	1560	960	3,8 a 24°C	310 a 0°C
Óxido de bário	BaO	2000	1.923	5,3 a 5,7°C	15 a 0°C
Hidróxido de bário	Ba(OH) ₂	800	77,9	2,1 a 16° C	38,9 a 20°C
Brometo de bário	BaBr ₂	desintegra	847	4,7 a 24° C	980 a 0°C
Nitrato de bário	Ba (NO ₃) ₂	desintegra	592	3,2 a 23° C	92 a 20° C
Nitrito de bário	Ba (NO ₂) ₂	desintegra	217	3,23	675 a 20° C
Sulfato de bário	BaSO ₄	-	1580	4,5 a 15° C	0,00028 *
Acetato de bário	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	-	-	2,47	770 26° C

Fonte: Adaptado de USEPA (1985). * a 30 °C

1.5.2 Fontes de bário no ambiente

1.5.2.1 Bário no solo

O bário está presente como elemento traço em rochas ígneas e sedimentares, embora, não seja encontrado na forma livre na natureza (USEPA, 1985) e ocorre em vários compostos, sendo o mais comum o sulfato de bário (baritina) e o menos o

carbonato de bário (viterita). Também ocorre de forma natural na crosta terrestre e é encontrado na maioria dos solos em concentrações entre 15 – 3500 mg kg⁻¹, sendo os valores médios entre 265-835 mg kg⁻¹ (ATSDR- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2006). De acordo com CHOUDHURY & CAREY (2001), o sulfato de bário (BaSO₄) e carbonato de bário (BaCO₃) são as formas de Ba que mais prevalecem, ocorrendo naturalmente.

É um metal alcalino presente naturalmente nos solos em concentrações relativamente altas. Geralmente a concentração de bário nos solo varia de 13 a 2050 mg kg⁻¹ no subsolo e, de 30 a 1870 mg kg⁻¹ na camada superficial (WALTER et al., 2006 citado por SUWA et al., 2008). No em tanto, KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) reportam que a concentração de Ba em escala mundial no solo varia entre 19 e 2368 mg kg⁻¹.

Em dezembro de 2003 devido à toxidez do Ba a USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) adicionou o Ba à sua lista com outros 15 elementos e compostos, como elemento de risco e poluente por exposição ao ambiente (USEPA, 2003). No Brasil, o Ba encontra-se na lista de valores orientadores para solos e para águas subterrâneas no Estado de São Paulo elaborada pela CETESB onde o valor de prevenção e de intervenção em solos agrícolas é de 150 e 300 mg.kg⁻¹ de solo respectivamente.

Resultados obtidos por IPPOLITO & BARBARICK (2006) em estudo conduzido em solo classificado como Platner loam (Aridic Paleustoll), indicam que a solubilidade do Ba de "biosólidos-borne" foi controlada por espécies mais insolúveis que o BaSO₄, provavelmente por associações de Ba-orgânico. Além disso, os mesmos autores observaram que o bário pode ser precipitado como BaSO₄ na camada superficial do solo de 0-20 cm de profundidade, e se movimentar na camada de 20 a 60 cm e formar carbonato de bário (BaCO₃), essa movimentação do bário no subsolo pode ser função da matéria orgânica dissolvida.

AL-WABEL et al. (2002) observaram maior mobilidade de metais em solos adubados com biosólidos, o que sugere que isto pode conduzir a uma significativa redistribuição dos metais no subsolo. Segundo a USEPA (1984) não é esperado que o

sulfato de bário no solo seja muito móbil por causa da formação de sais insolúveis em água e a sua incapacidade para formar complexos solúveis com materiais húmicos e fúlvicos.

De acordo com Weast (1984) a solubilidade do BaSO_4 é $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ indicando que apenas uma quantidade muito pequena de sólidos de Ba dissolvidos em água liberam quantidades relativamente pequenas deste elemento no ambiente.

Adsorção específica e não específica de bário livre no solo tem sido observada, ocorrendo adsorção específica nos óxidos metálicos (CHOUDHURY & CAREY, 2001). E segundo IPPOLITO & BARBARICK (2006) a adsorção sobre óxidos metálicos também atua como controle sobre a dissolução e por tanto na concentração de bário na água superficial e subterrânea do solo. Ainda, os mesmos autores IPPOLITO & BARBARICK (2006) concluíram que a adição de biossólidos ao solo, Platner loam (Aridic Paleustoll) incrementa a acumulação de bário na camada de 0 – 20 cm de profundidade do solo, visto que, o bário extraível em HNO_3 4 mmol L^{-1} teve a concentração incrementada em seis de sete eventos de amostragem, e que a baixa solubilidade do BaSO_4 sugere que outros compostos de bário causam o incremento da concentração do bário no subsolo. Além disso, os autores encontraram que com uma adição total de bário estimada em cerca de 110 kg ha^{-1} , o bário lábil decresceu por causa da formação de BaSO_4 insolúvel na superfície do solo e, potencialmente BaCO_3 no subsolo.

Em pesquisa conduzida por MONNIN et al. (2001) citados por SUWA et al. (2008) os autores documentaram simetria total no comportamento entre bário e sulfato (SO_4), sugerindo que o conteúdo de bário em sedimentos de água é controlado pelo equilíbrio com sulfato de bário (BaSO_4).

Nem tudo o bário é prontamente disponível para os organismos vivos. Existem formas solúveis, insolúveis, inorgânicas e orgânicas de bário presentes no solo. A forma solúvel de bário é extremamente tóxica para humanos, animais e plantas. O homem tem incrementado o conteúdo de elementos traço no ambiente, incluindo o bário, durante a exploração de reservas minerais e desta maneira o acúmulo de rejeitos minerais nessas áreas ou a poluição por bário é o principal problema, uma vez que

altas concentrações de metais pesados são tóxicas para plantas e animais (RAGHU et al., 2001).

De acordo com KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) nos processos geoquímicos o Ba é geralmente associado com K^+ devido aos seus raios iônicos muito similares, e por essa razão a sua ocorrência está ligada ao feldspato alcalino e biotita. O bário liberado por intemperização não é muito móvel no solo por ser facilmente precipitado como sulfato e carbonato e, fortemente adsorvido por argilas e concentrado em concreções de Mn e P, e especificamente sorvido em óxidos e hidróxidos.

Segundo BODEK et al. (1988) o Ba desloca facilmente alguns metais alcalino terrosos sorvidos em alguns óxidos (MnO_2 , TiO_2), mas, por outro lado é deslocado do Al_2O_3 por outros metais alcalino terrosos (Be, Sr). Mas, de acordo com TURSKI et al. (1989) citados por KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) o Ba pode ser facilmente mobilizado sob diferentes condições, por esta razão, apresenta concentração variável no solo, sendo $43 \mu g L^{-1}$ em solos argilosos e $307 \mu g L^{-1}$ em solos arenosos.

De acordo com KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) em alguns solos tropicais o Ba ocorre na forma móvel, hollandite ($Ba_2Mn_8O_{16}$) e é facilmente disponível para as plantas. Em solos de zonas de climáticas temperadas e úmidas o Ba é facilmente fixado por óxidos de ferro tornando-se imóvel.

1.5.2.2 Bário na planta

É conhecido que diversos tipos de plantas incluindo culturas hortícolas, gramíneas e plantas daninhas acumulam metais pesados num amplo intervalo de concentração (KABATA-PENDIAS & Pendias, 1992). Segundo IPPOLITO & BARBARICK (2006) solos e plantas podem ter a capacidade de sorver ou seqüestrar esses elementos, diminuindo ou prevenindo a sua infiltração no solo e, portanto, o protegendo contra a contaminação das águas subterrâneas.

A maioria dos alimentos contem menos do que $0,002 mg g^{-1}$ de bário (GORMICAN, 1970). Alguns produtos de cereais e nozes podem conter altos níveis, por

exemplo, flocos de farelo 0.0039 mg g^{-1} , castanha do Pará acima de 4 mg g^{-1} (MERTZ, 1986).

Apesar de o bário estar comumente presente em plantas e aparentemente não ser um componente essencial dos tecidos de plantas o conteúdo deste oscila entre 1 – 198 ppm (p.s) sendo mais altos em folhas de cereais e legumes e mais baixos em grãos e frutas (KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992). As concentrações mais altas de Ba, acima de $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$ (p.s), são verificadas em diferentes espécies de árvores, arbustos e castanha do Pará (SHACKLETT et al., 1978).

O bário está presente numa ampla variedade de alimentos incluindo, pães, manteiga de amendoim, cereais, massas, frutas, legumes, ovos, laticínios e em menor quantidade em carnes, aves, e peixes, em níveis de 0,01 até acima de 3 mg kg^{-1} , sendo as maiores concentrações observadas na manteiga de amendoim e amendoim ($2,9 \text{ mg g}^{-1}$) e em castanha do Pará (“Brazil nuts”) 3 - 4 mg g^{-1} (ATSDR, 2006). Pode-se verificar que os dados apresentados por SHACKLETTE et al. (1978) são muito mais elevados do que os apresentados por ATSDR (2006).

1.5.2.3 Toxicidade nas plantas

A informação disponível na literatura científica brasileira sobre a toxicidade do bário em plantas cultivadas é muito escassa. Revisões de literatura internacionais indicam que em cultivos hidropônicos foi observado por DEBHATH & MUKHERJI (1982), inibição do crescimento a $0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ BaCl}_2$ em “mung beans” (*Vigna radiata*) e a 25 mmol L^{-1} em “mung beans” cultivado em vermiculita (MINTON & WILSON, 1973).

CHAUDRY et al. (1978) citados por KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992), propõem que $10 \text{ a } 20 \text{ g kg}^{-1}$ (p.s) de Ba na planta é altamente tóxico, enquanto, BROOKS citado por SHACKLETTE et al. (1978) estabelece que 220 mg kg^{-1} (amostras calcinadas) é moderadamente tóxico.

WALLACE & ROMNEY (1971) reportaram que plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris*) morreram após 96 horas de exposição de suas raízes a uma concentração de

100 mmol L⁻¹ de Ba. LLUGANY et al. (2000) verificaram que além da redução do crescimento da planta de feijoeiro tratada com 500 mmol L⁻¹ de Ba foi observado inibição da absorção de potássio (K).

Resultados obtidos por SUWA et al. (2008) trabalhando com plantas de soja (*Glycine max*) cultivadas em condições hidropônicas encontraram que o Ba induziu toxicidade nas plantas, e inibição significativa do crescimento e da atividade fotossintética da folha quando da aplicação de 100, 1000 e 5000 µmol L⁻¹ de Ba, estes tratamentos aumentaram a concentração de Ba em todas as partes da planta, especialmente na raiz, porém, foi observado decréscimo significativo da absorção de potássio (K) se comparada ao tratamento com plantas controle, e a concentração de fósforo (P) diminuiu levemente em folhas e raiz, mas, aumentou pouco no caule.

Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) uma possível toxicidade por Ba para as plantas pode ser consideravelmente reduzida pela adição de sais de Ca, Mg e S ao meio onde a planta se desenvolve. Uma interação antagônica entre esses elementos e o Ba pode ocorrer em tecidos e solos.

SUWA et al. (2008) verificaram que taxa fotossintética, condutância estomática, concentração intercelular de dióxido de carbono e taxa de transpiração foram diminuídas pelos tratamentos com Ba. Este decréscimo na atividade fisiológica foi significativo na concentração 1000 µmol L⁻¹ de Ba. Os tratamentos com Ba incrementaram a concentração de Ba no estômato, sendo proporcional à concentração de Ba. A taxa de potássio ($[K^+]$ nas células epidérmicas) / $[K^+]$ células guardas) decresceu com o aumento da concentração de Ba.

Este limitado número de reportes sugere que o bário é fitotóxico para as plantas.

1.5.2.4 Toxicidade em humanos

A exposição em curto prazo de pessoas ao bário pode resultar em distúrbios intestinais e fraqueza muscular e em longo prazo tem potencial para causar hipertensão

arterial (USEPA, 2005). A ingestão de pequenas quantidades de bário solúvel em água pode causar dificuldade respiratória, mudanças no ritmo cardíaco, irritação estomacal, mudanças no reflexo nervoso, inchaço do cérebro e fígado e dano ao coração e, a ingestão de grandes quantidades pode causar paralisia e em alguns casos morte (LENNTECH, 2005). O nível máximo de bário na água potável tem sido determinado pela USEPA (2005) em 2 mg L^{-1} .

1.6 REFERÊNCIAS

ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 867p.

ADRIANO, D.C. **Trace Elements in the Terrestrial Environment**. New York: Springer, 2001.

AL-WABEL, M. A.; HEIL, D.M.; WESTFALL, D.G.; BARBARICK, K.A. Solution chemistry influence on metal mobility in biossolids amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.31, p.1157-1165, 2002.

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais Pesados: da Cosmogênese aos solos brasileiros. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P.; CARDOSO, E.J. (Eds.). **Tópicos em Ciência do Solo**, v.4, p.1-42 Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005.

AMBIENTE BRASIL. Lodo de esgoto. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/agenda>> Acesso em: 4 maio 2006.

ANDREOLI, C.V.; LARA, A.L.; FERNANDES, F. **Reciclagem de biossólidos: transformando problemas em soluções**. Curitiba: Sanepar; Finep, 1999. 288p.

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

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY: **Health Consultation: Barium Health Concern.** DAYTON: Texas Department of State Health Services, 2006. Disponível em: <http://www.dshs.state.tx.us/epitox/consults/coxroad_barium.pdf> Acesso em: 3 mai. 2010.

AZCUE, J.M.; NRIAGU, J. O. Arsenic: historical perspectives. In: NRIAGU, J.O (Ed.). **Arsenic in the environment.** New York: John Wiley and Sons, p.1-15. 1994.

BETTIOL, W. Aspectos a serem estudados em um projeto sobre impacto ambiental do lodo de esgoto na agricultura. IN: RECICLAGEM DO LIXO URBANO PARA FINS INDUSTRIAIS E AGRÍCOLAS, 1998, Belém, PA. **Anais:** Belém: Embrapa amazônia Oriental/ SECTAM/ Prefeitura Municipal de Belém, 2000. 217p. (Embrapa-CPATU. Documento, 30)

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. Impacto ambiental do Uso Agrícola de Lodo de Esgoto: Descrição do Estudo. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura.** Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2006. p.25-35.

BERTI, W.R., JACOBS, L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. **Journal of Environmental Quality.** Madison, v.25, p. 1025-1032, 1996.

BODEK, I.; LYMAN, W.; REEHL, W. F.; ROSENBLATT, D. H. (Ed.). **Environmental Inorganic Chemistry,** Pergamon, New York: 1988.

BOEIRA R. C.; LIGO, M. A. V.; DYNIA, J. F. Mineralização de nitrogênio em solo tropical tratado com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** Brasília, v. 37, n. 11, p. 1639-1647, nov. 2002.

BOTHE, J. V.; BROWN, P.W. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. **Environmental Science and Technology,** Easton, v.33, p. 3806-3811. 1999.

BRANCO, A. **Mobilità e Fitodisponibilità di Arsenico in Suoli Inquinati.** 2007, f.122. Tese (Doutorado), Università degli Studi di Napoli Federico II, Napoli, 2007.

BURLÓ, F.; CARBONELL, A.; MATAIX, J. Efectos del As em el comportamiento vegetal de *Lycopersicum esculentum* Mill. Relaciones del As em hojas y frutos com parâmetros físicos. **Suelo y Planta**, Madrid, v.23, n.4, p. 641-650, 1992.

CAMARGO, F. A. O.; SILVA, L. S.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M.J. Nitrogênio Orgânico do Solo. In:SANTOS, G. de A.; da SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.;CAMARGO, F.A.O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. (2.ed. rev. e atual.) Porto Alegre: MetrÓpole, 2008. cap. 07. p.645.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; de BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do Solo**, Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 7, 1017 p.

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

CARTRON, J.M.;WEIL, R.R. Seasonal trend in soil nitrogen from injected or surface-incorporated sewage-sludge applied to corn. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Monticello, v. 29: p.121-139, 1998.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Crítérios para aplicação de biossólidos em áreas agrícolas: crítérios para projeto e operação**: Norma P4.230, São Paulo: CETESB, 1999. 32 p. Manual Técnico.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf> Acesso em: 10 jul. 2008.

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

CHARTER, R. A., TABATABAI, M. A., SCHAFER, J. W. Arsenic, molybdenum, selenium, and tungsten contents of fertilizers and phosphate rocks. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Monticello, v.26, p.3051-3062, 1995.

CHEN, M.; MA, L. Q.; SHIRALIPOUR, A. Baseline concentrations of 15 trace metals in Florida surface soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.28, p. 1173-1181, 1999.

CHOUDHURY, H.; CAREY, R. **Barium and barium compounds**. Concise Int. Chem. Assessment Doc.33. Int. Prog. Chem. Safety, World Health Organ., Geneva. 2001. Disponível em: <www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad33.htm> Acesso em: jan. 2007.

COLOMBO, C. **Confronto tra le metodologie di analisi per la determinazioni dei metalli pesanti**. 2002. Disponível em: <<http://serviziweb.unimol.it/allegati/docent/810materiale/METODI%20MP.pdf>> Acesso em : 3 out. 2010

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto... **Resolução Nº 375/2006**. Brasília, pag. 141-146. 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/>> Acesso em: 23 set. 2008.

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

COX, M.S.; BELL, P. F.; KOVAR, J. L. Arsenic supply characteristics of four cotton-producing soil. **Plant and Soil**, The Netherlands, n. 180, p. 11-17, 1996.

CULLEN W. R.; REIMER K. J. Arsenic Speciation in Environment. **Chemical Reviews**, Washington, v.89, p.713-764, 1989.

DEBNATH, R.; MUKHERJI, S. Barium effects in Phaseolus aureus, Cephalaria indica canna indica, Beta vulgaris, Triticum aestivum and Lactuca sativa. **Biol. Plant**, v. 24, p. 423-429, 1982.

DIXON, H.B.F. The biochemical action of arsenic acids especially as phosphate analogues. **Advances in Inorganic Chemistry**, v.44, p.191-227, 1997.

DUFFUS, J.H. "Heavy Metals"- A Meaningless Term? IUPAC Technical Report. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n.5, p.793-807, 2002.

DYNIA, J. F.; DE SOUZA, M. D.; BOEIRA, R. C. Lixiviação de nitrato em Latossolo cultivado com milho após aplicações sucessivas de lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília**, v.41, p.855-862, 2006.

EICHIRO, O. In: **Química bioinorgánica del medio ambiente**. Barcelona: Ed. Reverté. 1985.

EL-KHATIB, E.A., BENNET, O. L., WRIGHT, Z. Kinetics of Arsenite Sorption in Soils. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 48, p. 758, 1984.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. Nutrição mineral de plantas: princípios e perspectivas. (2.ed.). Londrina: 2004. cap. 7. 403 p.

FITZ, W.J., WENZEL, W.W. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. **Biotechnology**, v.99, p.259-278, 2002.

FRENKEBERG, W.T. **Environmental chemistry of arsenic**. New York: Marcel Dekker, 2002. p. 391.

FRANKENBERGER, W.T. J. R.; ARSHAD, M. Volatilisation of arsenic. In: FRANKENBERGER JR., W.T. (Ed.). **Environmental chemistry of arsenic**. New York: Marcel Dekker, 2002. p.363-380.

FOWLER, B. A. Toxicology of Environmental Arsenic. In: GOYER, R. A. AND MEHLMAN, M. A. (Ed.). **Toxicology of Trace Elements**. Wiley and Sons, New York: 1977.

- GIACOMINI, P. **Contaminazione da arsenico in suoli del Bangladesh**. 2005. f.92. Tese de Laurea (doutorado), Università degli Studi di Torino, Torino, 2005.
- GILMOUR, J. T.; SKINNER, V. Predicting plant available nitrogen in land-applied biosolids. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.28, n. 6, p.1122-1126, 1999.
- GONZAGA, M.I.S.; SANTOS, J. A. G.; MA, L.Q. Arsenic phytoextraction and hiperaccumulation by fern species. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.63, n. 1, p. 90-101, 2006.
- GORMICAN, A. Inorganic elements in foods used in hospital menus. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 56, p.397–403, 1970.
- GRAFE, M., EICK, M. J., GROSSI, P. R. Adsorption of Arsenate and Arsenite on Goethite in the Presence and Absence of Dissolved Organic Carbon. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.65, p. 1680-1687, 2001.
- GREENWOOD, D.J.; HUNT, J. Effect of nitrogen fertilizer on the nitrate contents of fields vegetable grown in Britain. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 37, p.373-383, 1986.
- GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-Traço em Solos e Sistemas Aquáticos. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E. J. (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**, Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v.4, p.345-390.
- HARTLEY-WHITAKER J.; AINSWORTH, G.; MEHARG, A.A. Copper and arsenate induced oxidative stress in *Holcus lanatus* L. clones with differential sensitivity. **Plant Cell Environment**, Oxford, v.24, p.713–722, 2001.
- HAYES, K.F.; TRAINA, S.J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P.M. (Ed.) **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science Society of America, 1998. p.45-84. (SSSA Special Publication, 52)

- HUANG, Y.C. Arsenic distribution in soil. In: Nriagu, J. O. (Ed). **Arsenic in the environment**. Part I: Cycling and characterization. Wiley -Interscience, New York: 1994.
- IPPOLITO, J. A.; BARBARICK, K. Biosolids Affect Soil Barium in a Dryland Wheat Agroecosystem. **Journal of Environment Quality**, Madison, v.35, p. 2333-2341, 2006.
- ISENSEE, A. R.; JONES, G.E.; TURNER, B.C. Root absorption and translocation of picloram by oats and soybeans. **Weed Science**, Champaign, v, 19, p. 727-731, 1971.
- JACOBS, L.W., KEENEY, D.R. Arsenic-phosphorus interactions on corn. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. Madison, v.1, p.85-93, 1970
- JARDIM, W. F.; BARBOSA, A.C.; CAMPOS, R. C. Determinação de elementos-traço: relatório de dois exercícios interlaboratoriais. **Química Nova**, v.20, n. 6, p. 644-646, 1997.
- JHA, A. B.; DUBEY, R.S. Carbohydrate metabolism in growing rice seedling under arsenic toxicity. **Journal of Plant Physiology**, v. 161, p.867-872, 2004
- JAMALI, M.K.; KAZI, T.G.; ARAIN, M.B.; AFRIDI, H.I.; JALBANI, N.; ADIL, R.S. The correlation of total and extractable heavy metals from soil and domestic sewage sludge and their transfer to maize (*Zea mays L.*) plants. **Toxicological Environmental Chemistry**, New York, v. 88, p. 619–632, 2006.
- JONES, C. A.; INSKEEP, W.P.; NEUMAN, D.R. Arsenic transport in contaminated mine tailing following liming. **Journal of Environment Quality**, Madison, v.26, p.433-439, 1997.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in biological environment, **Wyd. Geol.** Warsaw, p.300, 1984.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press,1992.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

KISS, A. M.; ONCSIK, M.; DOMBOVARI, J.; VERES, S.; ACS, G. Dangers of arsenic drinking and irrigation water to plants and humans. Antagonism of arsenic and magnesium. **Acta Agron. Hung.** v. 41, p. 3-9, 1992.

LEDERER, W. H.; FENSTERHEIM, R. J. (Eds.). **Arsenic:** industrial, biomedical, environmental perspectives. New York: Van Nostrand Reinhold Company, p. 348- 375, 1983.

LEEP, N. W. **Effect of heavy metals:** pollution on plant., London: Applied Science Publishers, 1981. v.1

LENNTECH. Lenntech: **Barium-Ba.** Lenntech Water Treatment and Air Purification Holding, Rottersdamseweg, the Netherlands. 2005 Disponível: <www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Ba-en.htm> Acesso em: 12 jul. 2007.

LLUGANY, M.; POSCHENRIEDER, C.; BARCELO, L. Assessment of barium toxicity in bush beans. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.39, p. 440 – 444, 2000.

LOMBI, E.; SLETTEN, R.S.; WENZEL, W.W. Sequentially extracted arsenic from different size fraction of contaminated soil. **Water Air Soil Pollution.** Dordrecht, v. 124, p.319-332, 2000.

MAC BRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils.** New York, Oxford University Press, 1994. 406 p.

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

MANDAL, B. K., SUZUKI, K.T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, Oxford, v. 58, p.201-235, 2002.

MANNING, B. A.; GOLDBERG, S. Arsenic (III) and Arsenic (V) Adsorption on Three California Soils. **Soil Science**, v. 162, n. 12, 1997.

- MARIN, A. R.; MASSCHEYLEN, P. H.; PATRICK JR. W. H. oil redox - pH stability of arsenic species and influence on arsenic uptake by rice. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.152, p. 245-253, 1993.
- MASSCHEYLEN, P. H.; DELAUNE, R. D.; PATRIK, W. H. JR. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. **Environmental Science and Technology**. Easton, v.25, p. 1414 – 1418, 1991.
- MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere - a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.249, p.297-312, 2000.
- Mc BRIDE, M.B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1994, 406 p.
- MEHARG, A. A.; HARTLEY-WHITAKER, J. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and non-resistant plant species. **New Phytologist**, Cambridge, v.154, p.29–43, 2002.
- MEHARG, A. A.; MCNAIR, M.R. Relationship between plant phosphorus status and the kinetics of arsenate influx in clones of *Deshampsia cespitosa* L. Beauv. That differ in their tolerance to arsenate. **Plant Soil**, Dordrecht, v.162, p.99-106, 1994.
- MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R. A.; LEITE, S.A.S. Efeitos 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**, Viçosa, v.18, p.449-455, 1994.
- 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, SP. Embrapa Meio Ambiente, 2000, p. 109-141.
- MERRY, R. H.; TILLER, K. G.; ALSTON, A. M. The effect of the contamination of soil with copper, lead and arsenic on the grown and composition of plants. I. Effects of season, genotype, soil temperature and fertilizers. **Plant and Soil**, Dordrecht, n.91, p. 115-128, 1986.

- MERTZ, W. **Trace elements in human and animal nutrition**. 5th ed. New York, NY, Academic Press, p. 418–420. 1986.
- MINTON, G.A.; WILSON, R.H. The effect of Ba ions on the growth of mung bean seedlings. Dordrecht, **Plant and Soil**. v. 39, p.11–617, 1973.
- MITCHELL, P.; BARR, D. The nature and significance of public exposure to arsenic: a review of its relevance to South West England. **Environmental Geochemistry and Health**. Dordrecht, v.17, p.57-82, 1995.
- MYLONA, P.V.; POLIDOROS, A. N.; SCANDALIOS, J. G. Modulation of antioxidant responses by arsenic in maize. **Free Radical Bio. Med**. v.25, p.576-585, 1998.
- NASCIMENTO, C. W. A.; BARROS, D. A. S.; MELO, E. E. C.; OLIVEIRA, A. B. Alterações químicas em solos e crescimento e milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.28, p.385-392, 2004.
- NATIONAL FOOD AUTHORITY. **Australian Food Standards Code**: March 1993, Australian Govt. Pub. Service, Camberra, 1993.
- OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; JUNIOR, C. H. A. Movimentação de metais pesados em Latossolo adubado com composto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, n.12, p.1787-1793, 2002.
- OLIVER, M.A. Soil and human health: a review. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.48, p. 573-592, 1997.
- O'NEILL, P. Arsenic. In: ALLOWAY, B. J. (2nd. ed.). **Heavy metals in soils** (2 Ed.). Glasgow: Blackie, p.105-121, 1992.
- O'NEILL, P. Arsenic. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley and Sons, 1995.
- OREMLAND, R.S.; STOLZ, J.F. The ecology of arsenic. **Science**, Washington, n.300, p.939-944, 2003.
- ORWICK, P. L., SCHRIEBER, M. M., HODGES, T. K. Adsorption and efflux of chlorotriazines by *Setaria* roots. **Weed Research**, Oxford, v.16, p. 139-144, 1976.

PARFITT, R.L. Anion adsorption by soil and soil materials. **Advances in Agronomy**, San Diego, n. 30, p.1-50. 1978.

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

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S. Ácidos orgânicos como extratores de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.39, n.7, p.671-676, jul. 2004.

RAGHU, V. Accumulation of elements in plants and soils in and around Mangampeta and Vemula barite mining areas, Cuddapah District, Andhra Pradesh, India. **Environmental Geology**, Berlín, v. 40, p.1265–1277, 2001.

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

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

RAVEN, K.; JAIN, A.; LOPPERT, R.H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.32, p.344-349, 1998.

SAADA, A.; BREEZE, D.; CROUZETTE, C.; CORNU, S.; BARANGER, P. Adsorption of Arsenic (V) on Kaolinite and on Kaolinite – humic acid complexes. Role of humic acid nitrogen groups. **Chemosphere**, Pergamon, v. 51, p. 757-763, 2003

SACHS, R. M.; MICHAELS, J. L. Comparative phytotoxicity among four arsenical Herbicides. **Weed Science**, Champaign, v.19, p. 558- 564, 1971.

SADIQ, M. Arsenic Chemistry in Soils: an overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations. **Water, Air and Soil Pollut.** Netherlands, v.93, p. 117-136, 1997.

SADIQ, M.; ZAIDA, T. H.; MIAN, A. A. Environmental behavior of arsenic in soils: Theoretical. **Water Air Soil Pollution**, Netherlands, v. 20, p.369-377, 1983.

SADIQ, M (1986) Solubility relationships of arsenic in calcareous soils and its uptake by corn. **Plant and Soil**, The Hague, v. 91, p.241–248, 1986.

SARGENT, A.; BLACKMAN, G. E. Studies on foliar penetration. IV. Mechanisms controlling the rate of penetration of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-d) into levels of *Phaseolus vulgaris*. **Journal of Experimental Botanic**, Oxford, v.20, p.542-555, 1969.

SCKERL, M. M.; FRANS, R. E. Translocation and metabolism of MMA-¹⁴C in Johnson grass and cotton. **Weed Science**, Champaing, v.17, p. 421- 427, 1969.

SHACKLETTE, H. T.; ERDMAN, J. A.; HARMS, T. F. Trace Elements in Plants Foodstuff. In: OHEME, F. W. (ed.). **Toxicity of Heavy Metals in the Environments**. part I. Marcel Dekker, New York: 1978, p.492.

SHEPPARD, S. C. Summary of the phytotoxic levels of soil arsenic **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v.64, p.539-550, 1992.

SIMONETE, M.A.; KIEHL, J. DE CASTRO. Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto no solo. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.59,n.3, p,555-563, 2002.

SMEDLEY, P. L.; KINNINBURGH, D.G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 17, p.517-568, 2002.

SMITH, K. G.; REED, D. J. **Mycorrhizal Symbiosis**, (2nd ed.). London: Academic Press, 1997, p.586.

SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, M. Arsenic in the soil Environment. A Review. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 64, p. 149-165, 1998.

SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A. M. Chemistry of arsenic in soils: Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. **J. Environ. Qual.** v. 28, p.1719-1726, 1999

SPEER, H. L. The effects of arsenate and others inhibitors on early events during the germination of lettuce seeds (*Lactuca sativa* L.). **Plant Physiology**, Washington, v. 52, p.129-133, 1973.

SPERLING, E. von. Considerações sobre o problema do arsênio em águas de abastecimento. IN: SIMPÓSIO ITALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 6. 2002, Vitória. **Anais...** Disponível em:

<<http://www.cepis.ops-oms.org/busacd/sibesa6/docho.pdf>> Acesso em : 13 feb. 2010

STEVENSON, F.J. Origin and distribution of nitrogen in soil. In: STEVENSON, F.J.; BREMNER, J.M.; HAUCK, R.D.; KENNEY, D.R. (Ed.). **Nitrogen in agricultural soils.** Madison: American Society of Agronomy, 1982. p.1-42. (Agronomy Series, 22).

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters.** 3rd.ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 1022p.

SUN, X.; DONER, H. E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR.. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, p.865-872, 1996.

SUWA, R.; JAYACHANDRAN, K.; NGUYEN T. N.; BOULENOUAR. A.; FUJITA, K.; SANEOKA, H. Barium Toxicity Effects in Soybean Plants, **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 27, p.397-403, 2008.

TABELA PERIÓDICA ON LINE. Disponível em:
<http://www.tabela.oxigenio.com/metais_alcalinos_terrosos/elemento_quimico_bario.htm> Acesso em: 4 out. 2009

TERWELLE H. F.; SLATER, E. C. Uncoupling of respiratory chain phosphorylation by arsenate. **Biochim. Biophys Acta**, v.143, p.1-17, 1967.

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

USEPA-UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Health effects assessment for barium**. EPA 540/1-86-021. USEPA, Cincinnati: USEPA, 1984.

USEPA-UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking water criteria document for barium**. Washington: Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water, 1985.

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

USEPA-UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Ground water and drinking water. Consumer facts sheet on: **Barium**. 2005. Disponível em: www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/barium.htm Acesso em: 25 set. 2007.

USEPA-UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Standards for the use or disposal of sewage sludge: Final agency response to the National Research Council Report on biosolids applied to land and the results of EPA's review of existing sewage sludge regulations. **Federal Register** v. 68, n. 250, 2003. p. 75531-75552. Disponível em: www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WATER/2003/December/Day-31/w32217.htm Acesso em : 27 jun. 2007.

VAN REES, K.C.J.; COMERFORD, N.B.; RAO, P.S.C. Defining soil buffer power: Implications for ion diffusion and nutrient uptake modeling. **Soil Science Society American Journal**, Madison, n, 54. p.1505-1507.1990.

VAUGHAN, G.T. **The environmental chemistry and fate of arsenical pesticides in cattle tick dip sites and banana land plantations**. Melbourne: CSIRO Division of Coal Industry, Center for Advanced Analytical Chemistry, NSW, 1993.

- WALLACE, A.; ROMNEY, E. M. Some interactions of Ca, Sr and Ba in plants. **Agronomy Journal**, Madison, v. 63, p.245–248, 1971.
- WALSH, L.; KEENEY, D.R. Behavior and phytotoxicity of inorganics arsenicals in soils. In: WOOLSON, E. A. (Ed.). **Arsenicals pesticides**, Washington, American Chemical Society Symposium, v.7. p.35-52, 1975.
- WANG, J.R.; ZHAO, W.; MEHARG, A.A.; RAAB, A.; FELDMANN, J.; MCGRATH, S.P. Mechanisms of arsenic hyperaccumulation in *Pteris vittata*. Uptake kinetics, interactions with phosphate, and arsenic speciation. **Plant Physiology**, Washington, n.130, p.1552-1561, 2002.
- WAUCHOPE, R. D. Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants. In: W. H. LEDERER.; R. J. FENSTERHEIM (eds.), **Arsenic**: industrial, biomedical, environmental perspectives, New York: Van Nostrand Reinhold Company, p. 348-375, 1983.
- WEAST, R. C. **Hand book of Chemistry and Physics** CRC (ed.). 65th ed. Boca Raton: CRC Press, 1984.
- WEEB, J. L. **Enzymes and metabolic inhibitors, III**, New York: Academic Press, 1966.
- WHO -WORLD HEALTH ORGANIZATION . **Barium in Drinking-water**. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2004.
- WOLSON, E.A. Emissions, cycling, and effects of arsenic in soil ecosystems. In: FOWLER, B.A. (Ed.). **Topics in environmental health**, New York: Elsevier, 1983. v.6. p. 52-125.
- WOOLSON, E.A.; AXLEY, J.H.; KEARNEY, P.C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of *corn* (*Zea mays L.*). **Soil Science Society America Proceedings**, Madison, v.35:101–105, 1971.
- ZHANG, P.C.; SPARKS, D.L. Kinetics and mechanisms of molybdate adsorption/desorption at the goethite/water interface using pressure-jump relaxation. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.53, p.1028-1034, 1989.

CAPÍTULO 2 - NITROGÊNIO EM LATOSSOLOS QUE RECEBERAM LODO DE ESGOTO POR DEZ ANOS CONSECUTIVOS E CULTIVADOS COM MILHO

RESUMO - O lodo de esgoto (LE), pela sua composição química, tem sido utilizado na agricultura como fonte de nutrientes, principalmente nitrogênio. Este trabalho teve como objetivo avaliar formas de nitrogênio (N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, N orgânico e N total) em Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distrófico que receberam doses anuais de lodo de esgoto por dez anos consecutivos. O experimento foi instalado em Jaboticabal, SP, Brasil, no ano agrícola 2006/2007. O delineamento experimental foi em blocos ao acaso com 4 tratamentos e 5 repetições. Os tratamentos constaram de quatro doses de LE (0; 5; 10 e 20 Mg ha⁻¹, b.s.), sendo as doses acumuladas durante os dez anos de experimentação, 0; 50; 100 e 147,5 Mg ha⁻¹. As amostras do solo foram coletadas 60 dias após a semeadura nas camadas 0,0 - 0,20; 0,20 - 0,40; 0,40 - 0,60; 0,60 - 0,80 e 0,80 - 1,00 m de profundidade. A concentração média de N-total apresentou decréscimo por efeito do aumento da profundidade do solo, e acréscimo em função do incremento da dose de LE nos dois solos. No teor de N-orgânico foram observados incrementos médios de 18; 23 e 44% no LVef e de 11; 22 e 45 % no LVd, para as doses de 5; 10 e 20 Mg de LE ha⁻¹, respectivamente, em relação à testemunha (0 Mg ha⁻¹ de LE). A concentração do N-NH₄⁺ em LVef e LVd teve comportamento irregular com o incremento da profundidade, predominando sobre o N-NO₃⁻ até a camada 0,60-0,80 m de profundidade no LVef. Os resultados evidenciam movimentação do N-NO₃⁻ para camadas inferiores do solo no LVd. A dose 20 Mg LE ha⁻¹ determinou maior incremento médio das formas de nitrogênio e há maior risco de poluição de águas subterrâneas no LVef.

Palavras-Chave: Amônio, biossólidos, nitrato, resíduos, uréia

2.1 Introdução

O milho é um dos principais cereais cultivados no mundo, fornecendo produtos largamente utilizados na alimentação humana, animal e como matérias primas para a indústria, principalmente, pela quantidade e natureza das reservas acumuladas no grão.

Dentro da evolução mundial de produção de milho, o Brasil destaca-se como terceiro maior produtor (FORNASIERI FILHO, 2007) apresentando na safra 2007/2008 uma área plantada de 14,7 milhões de hectares, e produção de 58,6 milhões de toneladas (CONAB, 2008). Considerando que a produtividade média mundial encontra-se acima de 4000 kg ha⁻¹, o Brasil apresenta valores abaixo dessa média, porém, a produtividade brasileira tem crescido sistematicamente, passando de 1.752 kg ha⁻¹ na safra 1980/1981, para 3.260 kg ha⁻¹ na safra 2000/2001 (FORNASIERI FILHO, 2007) e para 3.983 kg ha⁻¹ na safra 2007/2008 (CONAB, 2008).

De acordo com LEMAIRE & GASTAL (1997) o nitrogênio é o elemento exigido em maior quantidade pela cultura do milho e que mais freqüentemente limita a produção de grãos, podendo ser absorvido como cátion (N-NH₄⁺) ou ânion (N-NO₃⁻). Segundo UHART & ANDRADE (1995) e ECOSTEGUY et al., (1997) o N determina o desenvolvimento das plantas de milho com aumento significativo na área foliar e na produção de massa de matéria seca, resultando em maior produtividade de grãos.

Considerando os efeitos do lodo de esgoto sobre a fertilidade do solo, especialmente sobre os teores de N e P, e seus efeitos sobre as características físicas e químicas, pode-se esperar aumento na produção de matéria seca em plantas de milho adubadas com lodo de esgoto, principalmente se há suplementação com fertilizantes minerais (NASCIMENTO et al., 2004).

Em vista dos fertilizantes nitrogenados representarem alta porcentagem dos custos de produção da cultura do milho e do alto custo desses produtos, a busca por fontes de nitrogênio mais econômicas para a cultura se faz necessária, e dentre elas o lodo de esgoto parece ser uma alternativa viável.

O lodo de esgoto é um resíduo com grandes atrativos para uso agrícola, quer como condicionante das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, pelo seu conteúdo em matéria orgânica, quer como fonte de nutrientes para as plantas cultivadas, tendo em vista sua composição química. Macro e micronutrientes encontram-se em quantidades variáveis no lodo de esgoto, dependendo da origem e do processo de produção, quantidades essas às vezes suficientes para atender às necessidades das plantas (MELO et al., 1994).

Em consequência de sua riqueza em nutrientes, principalmente N e P, a utilização do lodo de esgoto na agricultura tem apresentado opção de uso como fertilizante em vários países (BINDER et al., 2002). Concentrações altas de nitrogênio em lodos de esgoto são uma das maiores razões para a utilização agrônômica deles, entretanto, é essencial entender o destino do nitrogênio em solos tratados com lodo de esgoto, tanto por motivos de nutrição vegetal quanto para manejar o risco ambiental representado pela lixiviação de nitrato (CORREA et al., 2005).

O conhecimento dos atributos do solo relacionados à degradação microbiológica do N orgânico pode contribuir para a previsão de seu comportamento no solo, permitindo definir parâmetros úteis ao estabelecimento das doses máximas a serem aplicadas aos solos, em função do N disponibilizado às plantas (BOEIRA et al., 2002).

Um dos riscos inerentes ao uso inadequado do lodo de esgoto é a possibilidade de contaminação, com nitrato, de lençóis freáticos e cursos de água, o nitrato é uma das formas inorgânicas do N no solo e, juntamente com o amônio, constitui produto final da mineralização do N orgânico contido no lodo de esgoto ou outros resíduos orgânicos (Dyenia et al., 2006). Essa possibilidade foi verificada por OLIVEIRA et al. (2001a) que observaram aumento na concentração de nitrato nas amostras de solução do solo, conforme as doses crescentes de composto de lixo.

A disposição agrícola de lodos de esgoto alcalinizados vêm se caracterizando como uma alternativa cada vez mais utilizada pelas companhias de saneamento, sobretudo por resolver em parte, o problema da disposição final do resíduo, substituição à calagem e pela carga de nutrientes e matéria orgânica que concentra, podendo

substituir parcialmente adubos agrícolas, principalmente os nitrogenados (CARNEIRO et al., 2005).

Com o aumento da produção de lodo de esgoto e diante dos problemas ambientais que podem ser causados por seu acúmulo, torna-se cada vez mais urgente a necessidade de utilizá-lo de forma econômica e segura para o meio ambiente (OLIVEIRA et al., 1995). Por tanto, a utilização do lodo de esgoto como fonte de N para as culturas requer acompanhamento do processo de mineralização deste elemento no solo, uma vez que, quantidades excessivas de N-NO_3^- poderão por meio de lixiviação e desnitrificação, respectivamente, contaminar águas subterrâneas ou provocar o desprendimento de óxido nitroso, um gás com poderoso efeito estufa (VIEIRA & CARDOSO, 2003).

Segundo DYNIA et al. (2006) a escassez de informações sobre os efeitos do lodo de esgoto nas características físicas, químicas e biológicas do sistema solo-água, nas condições tropicais, é um dos principais entraves à expansão do seu uso agrícola.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a concentração de N-total, N-NH_4^+ , N-NO_3^- e N-orgânico em diferentes profundidades do solo, após dez anos de aplicações anuais consecutivas de lodo de esgoto em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) cultivados com milho.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Histórico da área experimental

O início do experimento foi no ano agrícola 1997/1998 em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) sendo que os tratamentos constaram de doses de LE: 0,0 (testemunha sem LE e com aplicação de fertilizantes minerais convencionais), 2,5; 5 e 10 Mg ha^{-1} , base seca. Estas doses de lodo de esgoto foram estabelecidas para fornecer 0; 50; 100 e 200 % do N requerido pelo milho, admitindo-se que 30% do N contido no LE estaria disponível. As duas áreas

experimentais receberam 2,5 t ha⁻¹ de calcário dolomítico, com incorporação, para elevar a saturação por bases a 70% (MELO, 2006).

Nos anos agrícolas 1998/1999 e 1999/2000, a testemunha absoluta foi substituída por uma testemunha com adubação mineral (NPK). A partir do ano agrícola 2000/2001 a dose de LE 2,5 Mg ha⁻¹ foi substituída por 20 Mg ha⁻¹ de LE com o objetivo de provocar fitotoxicidade às plantas, mantendo-se as doses dos demais tratamentos iguais, e os tratamentos passaram a ser denominados T0 (adubação mineral convencional e sem LE), T5; T10 e T20 sendo as doses 5; 10 e 20 Mg de LE ha⁻¹, respectivamente. Nos primeiros seis anos agrícolas a planta utilizada foi o milho (*Zea mays L.*) (MELO, 2006). No sétimo ano foi plantada crotalária (*Crotalaria juncea L.*), no oitavo girassol (*Helianthus annuus L.*), e no nono ano agrícola foi cultivado milho novamente (OLIVEIRA, 2008).

As informações relatadas a seguir referem-se ao ano agrícola 2006/2007.

2.2.2 Descrição da área experimental

O experimento foi realizado em Jaboticabal (SP), Brasil (21° 15' 37" S e 48° 19' 07" W), sob condições de campo, em dois tipos de solo: um Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) típico, textura argilosa, A moderado caulínítico-oxídico e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) textura média, A moderado caulínítico (ANDRIOLI & CENTURION, 1999).

O clima da região de acordo com a classificação de Köppen, é do tipo Aw, tropical, seco no inverno (megatérmico) (VOLPE, 2008). Durante o período de experimentação as temperaturas mínima e máxima oscilaram entre 18,7 a 21 e 28,9 a 31,7 °C, respectivamente, sendo registrada precipitação de 1118,8 mm. Os elementos meteorológicos utilizados neste trabalho foram extraídos de um conjunto de dados pertencentes ao acervo da área de Agrometeorologia do Departamento de Ciências Exatas da FCAV-UNESP. A estação agroclimatológica da UNESP, Campus de

Jaboticabal apresenta as coordenadas seguintes, latitude 21° 14' 05" S, longitude 48° 17' 09" W, e altitude de 615,01 m.

2.2.3 Lodo de esgoto (LE)

O LE utilizado no experimento (ciclo agrícola 2006/07) foi obtido de duas remessas oriundas da Estação de Tratamento de Esgoto da cidade de Franca, SP, que trata essencialmente esgoto domiciliar, sendo o LE1 utilizado no LVd e o LE2 no LVef. Para a caracterização química dos lodos de esgoto coletaram-se 10 amostras simples em diferentes pontos da massa de cada uma das remessas de lodo, as quais foram homogeneizadas e reunidas em uma amostra composta para cada uma das remessas. O teor de nitrogênio total no lodo de esgoto foi determinado por destilação a vapor no extrato de digestão sulfúrica; o fósforo (P) por espectrofotometria no extrato de digestão nítrico-perclórica; o potássio (K) por fotometria de chama e os outros elementos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com chama ar-acetileno, para o cromo (Cr) chama acetileno-óxido nítrico, para o As, Se e Hg foi utilizada a metodologia de geração de hidretos no extrato de digestão com $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ de acordo com o método 3050 da USEPA (1986). A caracterização físico-química das amostras dos lodos é apresentada na Tabela 7.

2.2.4 Delineamento experimental e tratamentos

O delineamento experimental utilizado foi em blocos ao acaso com quatro tratamentos e cinco repetições. Os tratamentos constaram da aplicação de doses de LE (5, 10 e 20 Mg ha^{-1} , base seca) e de uma testemunha (sem aplicação de LE e com fertilização NPK com base na análise de solo), sendo as doses acumuladas de LE no décimo ano de experimentação de 0; 50; 100 e 147,5 Mg ha^{-1} . Admitindo-se que 30% do N contido no LE estaria disponível para o milho (CETESB, 1999) a dose 20 Mg ha^{-1} forneceria o N necessário para a cultura do milho.

Tabela 7. Caracterização química (teor total) das amostras das duas remessas de lodo de esgoto aplicado (LE1 utilizado no LVd e LE2 no LVef) no experimento, no ano agrícola 2006/2007.

Atributo	LE1	LE2	Atributo	LE1	LE2
C orgânico (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	240,00	211,00	Ba (mg kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	257,39	336,83
N- total (g kg ⁻¹) ⁽²⁾	23,40	20,26	As (mg kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	0,01	0,03
N-NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹) ⁽³⁾	1,26	1,94	Se (mg kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	0,02	0,01
N-NO ₃ ⁻ (mg kg ⁻¹) ⁽³⁾	0,49	0,43	Hg (mg kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	1,73	1,27
C/N	10,25	10,41	Zn (mg kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	705,13	791,63
pH CaCl ₂	5,90	6,60	Cr (mg kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	433,88	286,16
Umidade (%)	70,00	72,80	Cd (mg kg ⁻¹)	1,72	1,74
P (g kg ⁻¹) ⁽⁴⁾	15,86	16,34	Ni (mg kg ⁻¹)	35,44	28,42
K (g kg ⁻¹) ⁽⁴⁾	1,13	0,74	Mo (mg kg ⁻¹)	0,01	0,02
S (g kg ⁻¹)	1,54	1,37	Mn (mg kg ⁻¹)	418,96	419,21
Ca (g kg ⁻¹)	8,05	8,15	B (mg kg ⁻¹)	66,76	73,39
Mg (g kg ⁻¹)	1,65	1,74	Fe (mg kg ⁻¹)	80.692	90.880
Pb (mg kg ⁻¹)	39,12	36,71	Co (mg kg ⁻¹)	13,67	14,53
Cu (mg kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	203,54	242,60	-	-	-

⁽¹⁾Oxidação via úmida conforme descrito por DABIN (1976), ⁽²⁾ MELO (1977), ⁽³⁾ BREMNER & KEENEY (1965), ⁽⁴⁾ Colorimetria do molibdovanadato de amônio (P) e fotometria de chama (K) no extrato de digestão nítrico-perclórica ⁽⁵⁾ USEPA 3050 (1986).

2.2.5 Instalação do experimento

O solo foi preparado mediante aplicação de herbicida (glifosato) e duas gradagens. A aplicação do LE foi feita em área total com distribuição manual nas parcelas e incorporado por meio de gradagem convencional na camada de 0,0 – 0,20 m sete dias antes da semeadura no LVd, e no dia da semeadura no LVef. Foi utilizado como planta teste o milho cv. AG 2060 (Agrocere), semeado em 8 de dezembro de 2006, distribuindo-se 8 a 10 sementes/m, deixando após desbaste 7 plantas/m. A

densidade final foi de 77.000 plantas ha⁻¹. A área das parcelas experimentais foi de 60 m² (10 x 6 m) e constaram de seis linhas de semeadura espaçadas 0,90 m entre linhas e a área útil (duas linhas centrais) da parcela, 32 m² (8 x 4 m).

A adubação do tratamento testemunha, fertilização mineral convencional, foi feita de acordo com recomendação de RAIJ & CANTARELLA (1996) e aplicados manualmente nos sulcos de semeadura. No caso dos tratamentos com LE a diferença entre as quantidades de N e K exigidas pela cultura e a fornecida pelo lodo foi suplementada por meio de fertilizantes convencionais (uréia 45% N, e KCl, 58% K₂O) e aplicados no sulco de semeadura. Os detalhes da adubação podem ser conferidos na Tabela 8.

Tabela 8. Adubação de plantio e cobertura do milho em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho eutrófico (LVef), ciclo agrícola 2006/2007.

Tratamento	Plantio			Cobertura+		Cobertura++
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	K ₂ O	N
----- kg há ⁻¹ -----						
----- Latossolo Vermelho distrófico -----						
T0	30 ¹	70 ²	50 ³	140 ¹	40 ³	-
T5	35 [*]	181 [*]	7 [*]	105 ¹	83 ³	30 ¹
T10	70 [*]	363 [*]	14 [*]	70 ¹	76 ³	30 ¹
T20	140 [*]	726 [*]	23 [*]	-	67 ³	30 ¹
----- Latossolo Vermelho eutrófico -----						
T0	30 ¹	50 ²	50 ³	140 ¹	40 ³	-
T5	30 ^{**}	187 ^{**}	5 ^{**}	110 ¹	85 ³	30 ¹
T10	61 ^{**}	374 ^{**}	9 ^{**}	79 ¹	81 ³	30 ¹
T20	122 ^{**}	748 ^{**}	18 ^{**}	18 ¹	72 ³	30 ¹

* Proveniente do LE I; ** Proveniente do LE II, ¹ Uréia 45%N, ² Superfosfato Simples 18% P₂O₅ e 10% S; ³ KCl 58% K₂O; ⁽⁺⁾ Cobertura aos 37 DAS (dias após semeadura); ^(**) Cobertura aos 47 DAS.

2.2.6 Amostragem, preparo das amostras de solo (TFSA) e análise química

A amostragem dos solos para fins de caracterização química e granulométrica foi feita na camada 0,0 - 0,20 m antes da instalação do experimento, coletando-se 10 amostras simples por parcela dentro de cada bloco experimental para perfazer uma amostra composta para cada parcela. Os resultados da caracterização química e granulométrica são apresentados na Tabela 9.

Para a determinação das formas de nitrogênio no solo foi realizada amostragem dos solos (LVef e LVd) 60 dias após a semeadura, na área útil de cada parcela, nas profundidades 0,0 - 0,20; 0,20 - 0,40; 0,40 - 0,60; 0,60 - 0,80 e 0,80 - 1,00 m, coletando-se com trado holandês dez amostras simples a 5 cm das plantas nas linhas de plantio para formar uma amostra composta. As amostras de solo foram secas ao ar e à sombra, passadas por peneiras com 2 mm de abertura a fim de se obter terra fina seca ao ar (TFSA) sendo acondicionadas em sacos de polietileno, identificadas e armazenadas em câmara seca até o momento das análises químicas.

O N total nas amostras de TFSA foi determinado segundo a metodologia descrita por MELO (1977), que consiste em oxidar o N-orgânico a N-amoniacal usando ácido sulfúrico e catalisadores, seguindo destilação a vapor para quantificação do N-amoniacal produzido.

A determinação do N-NH_4^- e do N-NO_3^- foi realizada de acordo com a metodologia proposta por BREMNER & KEENEY (1965) que consiste em extrair o N-NH_4^+ e o N-NO_3^- utilizando-se solução de $\text{KCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$. O N-NH_4^+ extraído foi determinado por destilação a vapor após alcalinização do extrato com óxido de magnésio (MgO). Após destilação da amônia o extrato foi tratado com liga Devarda para reduzir o íon nitrato a amônia, então determinada por outra destilação a vapor. O N-orgânico foi calculado pela diferença entre N-total e N-NH_4^+ .

Tabela 9. Caracterização química e granulométrica do Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e do Latossolo Vermelho distrófico (LVd) antes da instalação do experimento no ano agrícola 2006/2007.

Tratamento LE Mg ha ⁻¹	pH (CaCl ₂)	M.O. g dm ⁻³	P resina mg dm ⁻³	* S-SO ₄ ²⁻ mg dm ⁻³	K -----	Ca -----	Mg -----	H+Al mmol _c dm ⁻³	SB -----	T -----	V % -----
Latossolo Vermelho eutroférico (LVef)											
T0	5,3	28	57	15	6,1	41	12	31	59	90	66
T5	5,5	28	104	-	3,5	51	11	31	66	97	68
T10	5,6	28	142	-	4,6	54	12	31	71	102	69
T20	5,1	28	152	-	3,6	37	8	42	49	91	54
Latossolo Vermelho distrófico (LVd)											
T0	5,2	18	28	6	2,5	23	6	25	32	57	56
T5	5,5	18	76	-	1,5	37	9	22	48	70	68
T10	5,6	21	147	-	1,6	51	8	22	61	83	73
T20	4,8	25	215	-	1,3	34	4	42	39	81	48
Solo	Areia		Silte			Argila					
	-----		g kg ⁻¹			-----					
LVef	210		207			583					
LVd	643		17			340					

Fonte: Análises realizadas no Departamento de Solos e Adubos, FCAV / Unesp, que faz uso da metodologia proposta pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), RAIJ et al. (2001); * Análise realizada na COPLANA (Cooperativa dos Plantadores de Cana da Zona de Guariba) utiliza a metodologia proposta pelo IAC.

2.2.7 Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, considerando, além do delineamento em blocos ao acaso um esquema com parcelas subdivididas. Quando o teste F foi significativo aplicou-se o teste de Tukey para comparação das médias. Não obstante o trabalho incluía avaliação de doses de lodo de esgoto, os resultados não

foram avaliados por meio de métodos de regressão, como seria esperado, em função da evolução dos tratamentos nos dez anos de experimentação e, também por não ser possível determinar a dose real de lodo que permaneceu no solo de um ano para outro, da alteração nas doses de lodo de esgoto e pela complementação dos tratamentos com lodo esgoto por meio de fertilizantes convencionais.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 N-total, N orgânico e N mineral nas amostras de solo (TFSA)

Na Tabela 10, estão expostos os dados do N-total, N orgânico e N mineral. Pode-se observar no LVef comportamento decrescente do N-total com o aumento da profundidade. Houve diferença por efeito da profundidade em todos os tratamentos. A maior concentração ($1600,04 \text{ mg kg}^{-1}$) ocorreu na profundidade 0-0,20 m no tratamento T20, e a menor ($397,49 \text{ mg kg}^{-1}$), no tratamento T0, na profundidade 0,80-1,00 m.

A adição de LE promoveu aumento do N-total nas quatro primeiras profundidades do solo estudadas. Incrementos do N-total por efeito da aplicação de lodo de esgoto também foram verificados por NASCIMENTO et al., (2004) em experimento a campo em Argissolo e Espodossolo, e por BIONDI & NASCIMENTO (2005) em casa de vegetação naqueles mesmos tipos de solo.

O N mineral ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^-$) no LVef apresentou comportamento irregular no perfil do solo, observando-se aumento por efeito das doses somente na profundidade 0 - 0,20 m. O maior teor determinado foi $37,65 \text{ mg kg}^{-1}$ no tratamento T20 na profundidade 0 - 0,20 m, e o menor, $4,25 \text{ mg kg}^{-1}$, no tratamento T0 na camada 0,80-1,00 m.

Tabela 10. N- total, N mineral e N orgânico em Latossolo Vermelho eutrófico (LVef) tratado com lodo de esgoto por 10 anos consecutivos, 60 dias após a semeadura do milho, no ano agrícola 2006/2007.

T	Profundidade (m)					Média	CV %
	0 - 0,20	0,20 - 0,40	0,40 - 0,60	0,60 - 0,80	0,80 - 1,00		
Latossolo Vermelho eutrófico (LVef)							
N-total (mg kg ⁻¹ na TFSA)							
T0	1120,87Ac	701,64 Bb	698,47 Bc	425,43 Cb	397,49 Ca	669,78c	
T5	1273,11Ab	901,66 Ba	857,21 Bb	498,33 Cb	407,97 Ca	787,65b	
T10	1367,63Ab	924,03 Ba	885,78Bab	517,50 Cb	433,37Ca	825,68b	14
T20	1600,04Aa	1031,83a	1000,08 Ba	660,37 Ca	531,79 Ca	964,83 ^a	
Media	1340,44 A	889,79 B	860,38 B	525,40 C	442,65 D		
CV %	9						
N-mineral (N-NH ₄ ⁺ + N – NO ₃ ⁻) (mg kg ⁻¹ na TFSA)							
T0	23,83 Ab	5,17 Ba	7,44 Ba	11,18 Ba	4,25 Ba	10,37 b	
T5	28,59 Ab	5,02 Ca	13,58 Ba	9,21 BCa	4,70 Ca	12,22 ab	
T10	23,89 Ab	4,63 Ca	12,61 Ba	8,77 BCa	7,66 BCa	11,51 b	39
T20	37,65 Aa	5,17 Ca	13,53 Ba	12,75 BCa	11,17BCa	16,16 a	
Media	28,49 A	5,13 D	11,79 B	10,47 BC	6,94 CD		
CV %	34						
N-orgânico (mg kg ⁻¹ na TFSA)							
T0	1107,97Ac	697,92 Bb	691,52 Bc	419,61 Cb	390,21 Ca	661,45 c	
T5	1260,07Ab	897,51 Ba	848,85 Bb	492,98 Cb	405,89 Ca	781,06 b	
T10	1356,42Ab	920,54 Ba	877,32 Bab	512,38 Cb	430,74 Ca	819,48 b	14
T20	1578,83Aa	1028,00Ba	990,37 Ba	654,61 Ca	529,56 Ca	956,27 a	
Media	1325,82 A	885,99 B	852,01 B	519,89 C	439,10 D		
CV%	9						

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na horizontal e minúsculas na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey (p > 0,05). T= tratamento Mg ha⁻¹ LE (base seca).

O teor de N mineral teve redução de 78; 82; 80 e 86% nos tratamentos T0; T5; T10 e T20, respectivamente, na profundidade 0,20 -0,40 m, se comparado à camada 0-0,20 m, sem diferença entre os tratamentos. Essa redução pode ser atribuída à lixiviação, principalmente do íon nitrato.

Incrementos significativos no teor de N mineral foram observados em todos os tratamentos com LE na camada 0,40-0,60 m, sendo estes incrementos maiores do que 100% em relação aos valores observados na camada 0,20-0,40m. O incremento do N mineral nesta camada pode estar associado à redução da absorção radicular nesta profundidade do solo e ao aumento da lixiviação causado pela intensa precipitação pluvial durante o período entre a semeadura e coleta das amostras de solo (864 mm) que transportou N mineral das camadas superficiais para camadas mais profundas. Este comportamento sugere movimentação do N até camadas subjacentes à camada de incorporação do resíduo, colocando em evidência o potencial poluente de aplicações sucessivas de LE. Comportamento semelhante para o N-nitrato foi relatado por REICHART et al., (1979) e OLIVEIRA et al., (2001a).

As formas orgânicas do N tiveram comportamento similar ao do N-total em todos os tratamentos e doses estudados e corresponderam a mais de 98% do N-total no LVef. Os incrementos médios do N orgânico no LVef nos tratamentos T5, T10 e T20 foram 18; 23 e 44 %; no LVd os incrementos foram 11; 22 e 45 %, respectivamente, em relação ao tratamento testemunha (T0). Isto indica acúmulo de N orgânico devido às aplicações de lodo de esgoto. Aumentos de 33,2; 42,3 e 51,5% no teor de N-orgânico foram observados por OLIVEIRA et al., (2001b) em Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar.

Na Tabela 11 são apresentados os dados de N-total, N-mineral e N-orgânico no LVd. O N-total teve comportamento similar ao do LVef, ou seja houve diferença por efeito da profundidade e de doses de lodo de esgoto aplicadas. A maior concentração foi determinada no tratamento T20 na camada 0-0,20 m, e a menor, no tratamento T0 na profundidade 0,80-1,00 m, sendo estes valores 39 e 15,7 %, respectivamente, menores do que no LVef.

Tabela 11. N-total, N-mineral e N orgânico em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) tratado com lodo de esgoto por 10 anos consecutivos, 60 dias após a semeadura do milho, no ano agrícola 2006/2007.

T	Profundidade (m)					Média	CV %
	0,0-0,20	0,20-0,40	0,40-0,60	0,60-0,80	0,80-1,00		
Latossolo Vermelho distrófico (LVd)							
N-total (mg kg ⁻¹ na TFSA)							
T0	618,66 Ac	565,12Ac	552,42Ac	346,06Bc	334,95Bb	483,44 c	
T5	696,91Abc	612,74ABbc	600,04Bbc	393,68Cbc	379,39Cab	536,55 bc	12
T10	778,18 Ab	660,37 Bb	650,84Bb	447,65Cab	404,79Cab	588,37 b	
T20	970,45 Aa	784,19 Ba	777,84Ba	530,20Ca	458,76Ca	704,29 a	
Media	766,05 A	655,60 B	645,29 B	429,40 C	394,47 C		
CV %	8,7						
N-mineral (N-NH ₄ ⁺ + N-NO ₃ ⁻) (mg kg ⁻¹ na TFSA)							
T0	10,78 Aa	11,13 Aa	6,66 Ba	3,21 Ca	7,26 Ba	7,81 a	
T5	8,13 Ab	6,36 Ab	3,39 Bb	3,12 Ba	6,49 Aa	5,50 b	26
T10	7,52 Ab	5,89 ABCb	4,93 BCb	3,69 Ca	7,09 ABA	5,82 b	
T20	9,90 Bab	12,51 Aa	7,15 Ca	4,39 Da	8,78 BCa	8,54 a	
Media	9,08 A	8,97 A	5,22 C	3,91D	7,41 B		
CV %	20,5						
N-orgânico (mg kg ⁻¹ naTFSA)							
T0	613,06 Ac	560,48Ac	548,79 Ac	344,57 Bc	329,17 Bb	479,21 c	
T5	691,96Abc	610,00ABbc	597,90 Bbc	392,19Cbc	374,03 Cab	533,22 bc	12
T10	774,01 Ab	658,10 Bb	648,94 Bb	445,63Cab	398,78 Cab	585,09 b	
T20	964,85 Aa	777,10 Ba	774,92 Ba	528,53 Ca	451,61 Ca	699,40 a	
Media	760,97 A	651,42 B	642,64 B	427,73 C	388,40 C		
CV %	9						

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na horizontal e minúsculas na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$)., T= tratamento Mg ha⁻¹ LE (base seca).

O N mineral no LVd apresentou aumento da concentração no tratamento T20 na profundidade 0,20-0,40 m. Nos tratamentos T5 e T10 houve decréscimo até a profundidade 0,60-0,80 m. As maiores concentrações, 10,78 e 9,9 mg kg⁻¹ foram determinadas na profundidade 0-0,20 m no tratamento T0 e T20, respectivamente. Na camada 0,80-1,00 m, houve incremento médio de 52 % em relação à camada 0,60 - 0,80 m. As concentrações de N mineral na profundidade 0,80-1,00 m foram menores no LVd do que no LVef, evidenciando que no LVd houve maior movimentação do N mineral até camadas mais profundas do que 1,00 m, o que pode ter ocorrido de acordo com CANTARELLA (2007) por que a textura do solo afeta a lixiviação, que é maior em solos arenosos, que, por apresentarem menor microporosidade, têm movimentação mais rápida da água no sentido descendente. No caso o LVd têm teor de areia duas vezes superior ao do LVef.

Aumentos significativos na concentração de nitrato na solução do solo em profundidade, decorrentes da aplicação de doses elevadas de lodo de esgoto, ou de composto à base de lodo de esgoto, foram constatados por KELLING et al., (1977), INMAN et al., (1982) e OLIVEIRA et al., (2001b).

As formas orgânicas do N tiveram comportamento similar ao do N-total em todos os tratamentos e doses estudados e corresponderam a mais de 98% do N-total.

2.3.2 N-amoniaco (N-NH₄⁺) e N-nítrico (N – NO₃⁻) nas amostras de solo (TFSA).

Na Tabela 12 pode-se verificar os dados do N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻ em LVef e LVd. A concentração de N-NH₄⁺ no LVef foi afetada pela profundidade de amostragem e dose de LE na camada 0-0,20m. A maior parte do N-NH₄⁺ concentrou-se nas profundidades 0-0,20 e 0,40-0,60 m, sendo a maior concentração observada na camada superficial (21,21 mg kg⁻¹) no T20, e a menor, na camada 0,80-1,00 m (1,88 mg kg⁻¹) no T0. A diminuição da concentração do N-NH₄⁺ na camada 0,20-0,40 m pode estar relacionada à intensa absorção radicular pela planta nesta camada do solo, à lixiviação e oxidação

para forma nítrica. Decréscimo na concentração de N-NH_4^+ por efeito do aumento da profundidade foi relatado por MELO (2006) em Latossolos tratados com doses acumuladas de lodo de esgoto de 0; 30; 60 e 67,5 Mg ha^{-1} .

No L_{Vef} houve diferença em todos os tratamentos na concentração de N-NO_3^- por efeito da profundidade, verificando-se a maior concentração na profundidade 0-0,20 m no T20 (16,44 mg kg^{-1}) e T5 (15,55 mg kg^{-1}). No T20, nota-se diminuição no teor de N-NO_3^- de 88,5 % na profundidade 0,20-0,40 m em relação à profundidade 0-0,20 m e aumento a partir da camada 0,40-0,60 m, o que sugere acúmulo de N-NO_3^- nas camadas inferiores do solo, determinando-se 9,54 mg kg^{-1} de N-NO_3^- no T20 na profundidade 0,80-1,00 m.

Houve efeito em função da profundidade e dos tratamentos no teor de N-NH_4^+ no L_{Vd}, observando-se a maior concentração na profundidade 0,80-1,00 m no T20 (7,14 mg kg^{-1}). A concentração diminuiu com o aumento da profundidade do solo até 0,60-0,80 m. Só foi observada diferença entre tratamentos na camada 0,20-0,40 m.

O teor de N-NO_3^- foi afetado em todos os tratamentos por efeito da profundidade e pelos tratamentos até a profundidade 0,40-0,60 m, determinando-se a maior concentração no T0 (6,49 mg kg^{-1}) na profundidade 0,20-0,40 m. A concentração de N-NO_3^- apresentou diferença entre tratamentos nas camadas 0-0,20; 0,20-0,40 e 0,40-0,60 m, pelas doses de LE aplicadas. Os valores observados na camada 0,20-0,40 m foram 3,62; 3,63 e 5,42 mg kg^{-1} em T5; T10 e T20, respectivamente. Tal comportamento deve-se, provavelmente, à mineralização do N orgânico decorrente da atividade dos microrganismos nas camadas superficiais do solo. Por sua vez, o tratamento com adubação mineral (T0) nas mesmas profundidades, atingiu maior concentração (6,49 mg kg^{-1}), sugerindo inibição da mineralização e nitrificação por componentes presentes no LE. Maior acúmulo de N-NO_3^- na camada superficial de um Latossolo adubado com lodos de esgoto foi verificado por CORRÊA et al., (2005).

A forma nítrica predominou sobre a amoniacal nas profundidades até 0,80 m. De acordo com VICTORIA et al., (1992), o predomínio da forma nítrica em relação à amoniacal em solos bem drenados ocorre por causa da rápida oxidação da forma amoniacal a nitrato por microrganismos autotróficos.

Tabela 12. N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻ em Latossolos adubados com lodo de esgoto por 10 anos consecutivos, 60 dias após a semeadura do milho, no ano agrícola 2006/2007.

T	Profundidade (m)					Média	CV %
	0,0-0,20	0,20-0,40	0,40-0,60	0,60-0,80	0,80-1,00		
Latossolo Vermelho eutroférico (LVef)							
N-NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹ na TFSA)							
T0	12,92 Ab	3,71 Ba	6,14 Ba	5,81 Ba	1,88 Ba	6,09 a	
T5	13,04 Aa	4,15 BCa	8,35 ABa	5,46 BCa	2,07 Ca	6,61 a	51
T10	11,32 Ab	3,34 BCa	8,46 ABa	5,12 BCa	2,62 Ca	6,17 a	
T20	21,21 Aa	3,82 Ca	9,70 Ba	5,76 BCa	2,22 Ca	8,54 a	
Media	14,62 A	3,75 CD	8,16 B	5,54 BC	2,20 D		
CV %	46						
N-NO ₃ ⁻ (mg kg ⁻¹ na TFSA)							
T0	10,90 Ab	1,45 Ba	1,29 Ba	5,36 Ba	2,37 Bb	4,28 b	
T5	15,55 Aa	0,87 Ba	5,23 Ba	3,74 Ba	2,62 Bb	5,60 b	42
T10	12,57Aab	1,29 Ba	4,15 Ba	3,64 Ba	5,04 Bab	5,34 b	
T20	16,44 Aa	1,88 Da	3,82 CDa	6,99 BCa	9,54 Ba	7,74 a	
Media	13,86 A	1,38 C	3,62 BC	4,93 B	4,89 B		
CV %	49						
Latossolo Vermelho distrófico (LVd)							
N-NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹ na TFSA)							
T0	5,60 Aa	4,24 Ab	3,63 ABa	1,49 Ba	5,77 Aa	4,14 ab	
T5	4,94 Aa	2,74 Bb	2,14 Ba	1,49 Ba	5,36 Aa	3,33 b	42
T10	4,17 ABa	2,26 BCb	1,91 Ca	2,02 BCa	6,01 Aa	3,27 b	
T20	5,60 Aa	7,09 Aa	2,92 Ba	1,67 Ba	7,14 Aa	4,88 a	
Media	5,07 AB	4,08 B	2,65 C	1,66 C	6,07 A		
CV %	31						
N-NO ₃ ⁻ (mg kg ⁻¹ naTFSA)							
T0	5,18 Ba	6,49 Aa	3,02 Cab	1,72 CDa	1,49 Da	3,58 a	
T5	3,19 Ab	3,62 Ab	1,25 Bc	1,63 Ba	1,13 Ba	2,16 b	29
T10	3,35 Ab	3,63 Ab	1,79BCbc	2,90 ABa	1,07 Ca	2,55 b	
T20	4,30 Aab	5,42 Aa	4,23 Aa	2,72 Ba	1,64 Ba	3,66 a	
Media	4,00 B	4,79 A	2,57 C	2,24 C	1,33 D		
CV %	24						

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na horizontal, e minúsculas na vertical, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$)., T= tratamento Mg ha⁻¹ LE (base seca).

O N-NH_4^+ como forma predominante de N foi observado por BOEIRA et al., (2002) no sistema lodo-solo nas primeiras semanas de incubação, ocorrendo decréscimos ao longo do tempo, acompanhados de aumentos de $\text{N-(NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$. A partir da profundidade 0,40 m no LVd, observa-se, para todos os tratamentos, decréscimo na concentração do N-NO_3^- até a profundidade 1,00 m, principalmente em T0, que apresentou decréscimo de aproximadamente 77%, com valores de 1,49; 1,13; 1,07 e 1,64 mg kg^{-1} para T0; T5; T10 e T20, respectivamente, porém sem diferirem entre si.

Os resultados evidenciam movimentação do N-NO_3^- para camadas inferiores do solo, o que pode ser explicado pelo tipo de cargas envolvidas e pelo volume de chuva ocorrido (864 mm) no período entre a semeadura e a amostragem. Este comportamento do nitrato também foi relatado por REICHARDT et al., (1979) e OLIVEIRA et al., (2001a).

Decréscimos no teor de N-NO_3^- foram observados abaixo da camada arável no LVd. Resultados semelhantes na concentração de N-NO_3^- com o incremento da profundidade foram relatados por MELO (2006).

Os resultados obtidos neste trabalho não corroboram com os encontrados por DYNIA et al., (2006) em experimento com milho em Latossolo, que constataram aumento na concentração de N-NO_3^- abaixo da camada arável a partir do terceiro ano de cultivo de milho, utilizando doses de lodo de esgoto calculadas para fornecer N disponível equivalente a duas vezes a quantidade aplicada na adubação convencional da cultura. As doses utilizadas no presente experimento equivalem a 1/8, 1/4 e 1/2 da dose utilizada pelos autores citados.

Comparando os resultados obtidos no LVef na profundidade 0,80-1,00 m com os resultados obtidos por MELO (2006) em Latossolos cultivados com milho no ano agrícola 2002 / 2003, verifica-se que os teores de N - NH_4^+ e N- NO_3^- sofreram decréscimos em todos os tratamentos, sendo esses decréscimos para o N-NH_4^+ de 80; 84; 69; 77% e para o N-NO_3^- de 84; 80; 63 e 72 % nos tratamentos T0, T5, T10 e T20, respectivamente. No LVd, o teor de N-NO_3^- diminuiu 63; 54 e 28,6 % nos tratamentos T0, T10 e T20, respectivamente. Esta diferença de comportamento poderia ser

explicada, em parte, pelo lodo de esgoto utilizado no experimento de MELO (2006) ter maior teor de N ($32,96 \text{ g kg}^{-1}$) e pelas condições do solo no momento da amostragem.

2.4 Conclusões

1- Nos dois solos estudados a dose 20 Mg ha^{-1} de lodo de esgoto determinou maior incremento médio das formas de nitrogênio (N-total, N-mineral, N-orgânico e N-NO_3^-).

2- As aplicações das doses de LE resultaram em acúmulo de N-orgânico na camada superficial, diminuindo com o aumento da profundidade.

3 Após dez anos de aplicação de lodo de esgoto houve migração de N para as camadas mais profundas e, na dose 20 Mg ha^{-1} , o teor de N-nitrato foi maior no LVef do que no LVd na camada 0,80 - 1,00 m, sugerindo maior risco de poluição de águas subterrâneas no LVef.

2.5 Referências

ANDRIOLI, I.; CENTURION, J.F. Levantamento detalhado dos solos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO. 27., 1999. **Anais...**Brasília, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1999. CD-ROM.

BINDER, D.L.; DOBERMANN, A.; SANDER, D.H.; CASSMAN, K.G. Biossolids as nitrogen source for irrigated maize and rainfed sorghum. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, p. 531-543, 2002.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do. Acumulo de nitrogênio e produção de matéria seca de plantas em solos tratados com lodo de esgoto. **Caatinga**, Mossoró, v.18, n. 2, p. 123-128, abr./jun. 2005.

BOEIRA, R. C.; LIGO, M. A. V.; DYNIA, J. F. Mineralização de nitrogênio em solo tropical tratado com lodos de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, p.1639-1647, 2002.

BREMNER, J.M.; KEENEY, D.R. Steam-distillation methods for determination ammonium, nitrate and nitrite. In: BLACK, C.A. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 2**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p.1191-1206.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V. V.H.; de BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do Solo**, Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 7, 1017 p.

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

CETESB. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas**: critérios para projetos e operação. São Paulo, 1999. 32p. Norma P4230.

CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira: grãos: décimo segundo levantamento**, setembro 2008/ Companhia Nacional de Abastecimento, Brasília: CONAB, 2008.

CORRÊA, S. R.; WHITE, R. E.; WEATHERLEY, A. J. Modeling the risk of nitrate leaching from two soils amended with five different biosolids. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, p. 619-626, 2005.

DABIN, B. **Curso sobre matéria orgânica do solo. Parte 1. Análise dos compostos húmicos do solo**. Piracicaba: CENA, 1976. 115p.

- DYNIA, J. F.; DE SOUZA, M. D.; BOEIRA, R.C. Lixiviação de nitrato em Latossolo cultivado com milho após aplicações sucessivas de lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 4, p.855-862, 2006.
- ECOSTEGUY, P. A. V.; RIZZARDI, M. A.; ARGENTA, G. Doses e épocas de aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho em duas épocas de semeadura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21,p. 71-77, 1997.
- GALDOS, M. V.; DE MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em um Latossolo Vermelho Eutroférico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 569-577, 2004
- HERNANDEZ, T.; MORAL, R.; PEREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J.; PEREZ-MURCIA,M.D.; GARCÍA, C. Nitrogen mineralisation potential in calcareous soils amended with sewage sludge. **Bioresource Technology**. Essex, v.83, p.213-219, 2002.
- INMAN, J.C.; McINTOSH, M.S.; FOSS, J.E.; WOLF, D.C. Nitrogen and phosphorus movement in compost-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.11, p.529-532, 1982.
- KEELING, K. A.; WALSH, L. M.; KEENEY, D. R.; RYAN, J. A.; PETERSON, A.E. A field study of the agricultural use of sewage sludge. II. Effect of soil N and P. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.6, p. 345-352, 1977.
- LEMAIRE, G.; GASTAL,F.N. N uptake and distribution in plant canopies. In: LEMAIER, G. (Ed.). **Diagnosis of the nitrogen status in crops**. Berlin: Springer, 1997. p.3-43.
- MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R. A.; LEITE, S.A.S. Efeitos 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**, Viçosa, v.18, p.449-455, 1994.

MELO, W. J. **Dinâmica das formas de Carbono e Nitrogênio em um Latossolo roxo cultivado com *Sorghum bicolor* (L) Moench e com *Dolichos lablab* L, isoladamente, ou em cultura intercalada.** 1977. 118f. Tese (Livre-docência) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1977.

MELO, V. P. de. **Carbono, nitrogênio e atividade biológica em Latossolos cultivados com milho, no sexto ano de aplicação de lodo de esgoto.** 2006. 93f. Tese (Doutorado) – Faculdade e Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2006.

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

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

OLIVEIRA, F. C.; MATIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; MORAES, S. O. Percolação de nitrato em Latossolo Amarelo distrófico afetada pela aplicação de composto de lixo urbano e adubação mineral. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, p.731-741, 2001a.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; MORAES, S. O. Lixiviação de nitrato em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.58, p.171-180, 2001b.

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

RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H. Milho. In: RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A..M.G.E.(Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2 ed.rev. atual. Campinas: Instituto Agrônômico, 1996. p.56-59. (Boletim Técnico, 100).

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

REICHARDT, K.; LIBARDI, P. L.; VICTORIA, R. L. VIEGAS, G. P. Dinâmica do nitrogênio num solo cultivado com milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.3, p.17-20, 1979.

UHART, S.A.; ANDRADE, F. H. Nitrogen deficiency in maize. I. Effects on crop growth, development, dry matter partitioning, and kernel set. **Crop science**, Madison, v.35, p.1376-1383, 1995.

VICTORIA, R. L.; Piccolo, M. C.; Vargas, A. A. T. O ciclo do nitrogênio. In: CARDOSO, E.J.B.N.; TSAI, S.M.; NEVES, M.C.P. (Ed.). **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p. 105-120.

VIEIRA, R. F.; CARDOSO, A. A. Variações nos teores de nitrogênio mineral em solo suplementado com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.38, p.867-874, 2003.

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

CAPITULO 3. ESTADO NUTRICIONAL, PRODUÇÃO DE GRÃOS E MATÉRIA SECA DE PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM LATOSSOLOS ADUBADOS COM LODO DE ESGOTO DURANTE DEZ ANOS CONSECUTIVOS

RESUMO - Diagnosticar o estado nutricional das plantas é conhecer e avaliar as suas condições sob o aspecto da nutrição mineral. O objetivo do trabalho foi avaliar o estado nutricional do milho mediante a determinação do teor de macro e micronutrientes na folha diagnose, e quantificar a produtividade de grãos e matéria seca da planta em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho eutrófico (LVef) que receberam doses anuais de lodo de esgoto (LE) durante dez anos consecutivos. O experimento foi instalado em Jaboticabal, SP, Brasil no ano agrícola 2006/2007. O delineamento experimental foi em blocos ao acaso com quatro tratamentos e cinco repetições. Os tratamentos constaram da aplicação de doses de LE (5, 10 e 20 Mg ha⁻¹, base seca) e testemunha (sem aplicação de LE e com fertilização NPK). Não houve diferença entre tratamentos na produção de grãos e de matéria seca nos dois solos. Houve aumento na concentração foliar de P, Ca, e Fe por efeito dos tratamentos, os teores determinados são adequados para o milho. Houve diferença entre tratamentos na concentração de Mg, Mn e Mo no LVef e os teores foliares determinados foram abaixo do valor adequado para o milho. O B foliar não apresentou diferença entre tratamentos e os teores estão acima da faixa adequada, mas, as plantas não apresentaram sintomas de toxicidade. O teor foliar de Zn aumentou por efeito dos tratamentos com LE com teores acima da faixa de suficiência no LVd. A dose 5 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, foi equivalente à fertilização mineral em termos da produtividade da cultura do milho. A substituição da uréia (45% N) pelo LE como fonte de N para a cultura do milho, nestas condições experimentais, dependendo da dose e teor de N no lodo de esgoto utilizado, pode ser feita sem afetar a produtividade de grãos e matéria seca, da planta de milho.

Palavras-Chave: análise foliar, biossólido, cereais, macro e micronutrientes

3.1 Introdução

Diagnosticar o estado nutricional das plantas é conhecer e avaliar as suas condições sob o aspecto da nutrição mineral, o que é justificável pela necessidade de manejar o programa de fertilização de uma cultura em consonância com os princípios da tecnologia da aplicação de dose variável ou adaptada a cada local ou da agricultura de precisão (FONTES, 2006).

O estado nutricional das plantas pode ser determinado por meio de procedimentos indiretos, avaliação de características enzimáticas/bioquímicas e fitotécnicas/ fisiológicas da planta, da intensidade da presença de ácidos fenólicos nos tecidos (CHISHAKI & Horiguchi, 1997), ou direto, aquele em que a concentração real (análise de matéria seca ou da seiva) dos nutrientes são determinados, os procedimentos indiretos e diretos utilizados na determinação do estado nutricional das plantas devem ser complementares entre si e com as análises físicas e químicas do solo (FONTES, 2006). Neste trabalho, o estado nutricional das plantas foi avaliado utilizando-se a análise foliar.

A precisão dos métodos analíticos modernos é tal que mesmo microquantidades de micronutrientes em plantas podem ser detectadas com exatidão. As partes das plantas que acumulam as maiores quantidades de nutrientes durante o estágio metabólico ativo de crescimento são, em geral, as mais adequadas para amostragem visando determinar o estado nutricional das culturas. Estudos têm demonstrado que as folhas em geral contêm concentrações mais altas da maioria dos nutrientes, em comparação, por exemplo, com o caule. A posição das folhas nas plantas pode ter um efeito significativo (GUPTA, 1991). Sempre que possível, as folhas devem ser a parte amostrada para caracterizar o estado nutricional das plantas em nutrientes.

A concentração de um nutriente numa parte da planta é considerada como um valor integral de todos os fatores que interagiram no desenvolvimento da planta, incluindo a disponibilidade do nutriente (MUNSON & NELSON, 1990).

O objetivo deste estudo foi avaliar o estado nutricional mediante a determinação do teor de macro e micronutrientes na folha diagnose do milho e quantificar a produtividade de grãos e matéria seca da planta, em Latossolo Vermelho distrófico e Latossolo Vermelho eutroférico que receberam doses anuais de lodo de esgoto durante dez anos consecutivos.

3.2 Material e Métodos

O experimento foi realizado em Jaboticabal (SP), Brasil (21° 15' 37" S e 48° 19' 07" W), em condições de campo, em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) típico, textura argilosa, A moderado caulinitico-oxídico e em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) textura média, A moderado caulinitico (ANDRIOLI & CENTURION, 1999).

O clima da região é classificado como Aw pelo critério de classificação de Köppen, tropical, seco no inverno (VOLPE, (2008). Durante o período de cultivo no ano agrícola 2006/2007, as temperaturas mínima e máxima oscilaram entre 18,7 e 21, e 28,9 e 31,7 °C, respectivamente, e a precipitação pluvial foi 1.118 mm.

3.2.1 Histórico da área experimental

Os detalhes do início, tratamentos e culturas utilizadas no experimento já foram apresentados no Capítulo 2 desta tese. A área experimental já vinha recebendo uma aplicação anual do lodo de esgoto (LE) durante nove anos consecutivos. Os dados dos teores de macro e micronutrientes determinados no lodo de esgoto proveniente da Estação de Tratamentos de Esgotos de Barueri – SP, utilizados na área experimental nos diferentes ciclos agrícolas anteriores podem ser verificados na Tabela 13.

Detalhes da fertilização química realizada na área experimental durante os nove anos de experimentação anteriores são apresentados na Tabela 14.

Tabela 13. Teores de macro e micronutrientes determinados no lodo de esgoto proveniente da Estação de Tratamentos de Esgotos de Barueri – SP, utilizados na área experimental nos diferentes ciclos agrícolas anteriores.

Ano	N _{total}	P	K	Cu	Zn	Ni
1997/1998	32,00	16,60	4,85	664	1800	268
1198/1999	37,31	11,30	1,70	551	3810	595
1999/2000	28,72	17,41	1,47	660	2,328	360
2000/2001	28,94	15,58	1,85	719	1745	354
2001/2002	36,75	15,54	2,74	627	2354	350
2002/2003	34,08	21,62	1,90	722	2159	231
2003/2004	40,87	19,49	0,85	690	2930	297
2004/2005*	33,67	18,70	1,30	100	2475	229
2005/2006*	33,67	18,70	1,30	100	2474	229

Fonte: MELO (2006), * OLIVEIRA (2008).

3.2.2 Lodo de esgoto (LE)

O LE utilizado no presente experimento (2006/2007) foi obtido de duas remessas oriundas da Estação de Tratamento de Esgoto de Franca-SP, que trata, essencialmente, esgoto domiciliar, sendo o LE1 (primeira remessa) utilizado no LVd, e o LE2 (segunda remessa) no LVef. As características químicas das duas remessas de lodo podem ser observadas na Tabela 1 apresentada no Capítulo 2.

3.2.3 Preparação e caracterização dos solos

Os solos (LVef e LVd) foram preparados mediante aplicação de herbicida (glifosato) e duas gradagens.

A metodologia de amostragem do solo foi descrita no Capítulo 2 e a análise química e granulométrica dos solos antes da instalação do experimento foi apresentada na Tabela 9, Capítulo 2.

Tabela 14. Fertilização química realizada no Latossolo Vermelho eutrófico e Latossolo Vermelho distrófico tratados com lodo de esgoto (LE) em nove anos de experimentação.

Ano agrícola	LE (base seca) Mg ha ⁻¹	N		P ₂ O ₅		K ₂ O	
		semeadura	cobertura	semeadura	semeadura	Cobertura	
		----- kg ha ⁻¹ -----					
1997/98	0,0	-	-	-	-	-	-
	2,5	-	-	50	29	-	-
	5	-	-	44	26	-	-
	10	-	-	33	20	-	-
1998/99	0,0	15 (16,7)	61 (60)	30	30	-	-
	2,5	-	-	-	25	-	-
	5,0	-	-	-	20	-	-
	10	-	-	-	10	-	-
1999/00	0,0	30	110	50	50	40	40
	2,5	-	-	-	46	40	40
	5	-	-	-	41	40	40
	10	-	-	-	32	40	40
2000/01	0	30	120	50	50	40	40
	5	-	-	16 (32)	39	40	40
	10	-	-	- (2)	28	40	40
	20	-	-	-	5	40	40
2001/02	0	30	140	50 (70)	50	40	40
	5	-	-	-	34	40	40
	10	-	-	-	17	40	40
	20	-	-	-	-	40	40
2002/03	0	30	140	50 (70)	50	40	40
	5	-	-	-	38	40	40
	10	-	-	-	27	40	40
	20	-	-	-	4	40	40
2003/04	0	10	40	20	20	40	40
	5	-	-	-	-	40	40
	10	-	-	-	-	40	40
	20	-	-	-	-	40	40
2004/05 *	0	-	-	18	18	40	40
	5	-	-	-	-	40	40
	10	-	-	-	-	40	40
	20	-	-	-	-	40	40
2005/06 *	0	30	140	50 (70)	50	40	40
	5	-	-	-	34	40	40
	10	-	-	-	24 (25)	40	40
	20	-	-	-	-	40	40

Valores entre parênteses correspondem à adubação em LVd, quando esta diferiu da adubação em LVef. Adaptado de Melo (2006), * OLIVEIRA (2008).

3.2.4 Delineamento experimental e instalação do experimento

O LE foi aplicado em área total com distribuição manual a lanço e incorporado ao solo por meio de gradagem convencional na camada 0,0-0,20 m sete dias antes da semeadura no LVd, e no dia da semeadura no LVef. A adubação do experimento foi feita de acordo com as recomendações de RAIJ & CANTARELLA (1996) e pode ser conferida na Tabela 8 do Capítulo 2. A diferença entre o teor de N e K recomendado para a cultura e o fornecido pelo lodo foi suplementada por meio de fertilizantes convencionais, uréia (45% N) e KCl (58 % K₂O) .

A planta teste foi o milho cv. AG 2060 (Agrocere) semeado em 8/12/2006 em espaçamento de 0,90 m entre linhas, distribuindo-se 8 a 10 sementes por metro linear, deixando-se sete sementes por metro (77.000 plantas ha⁻¹) após desbaste.

O delineamento experimental utilizado foi em blocos ao acaso com quatro tratamentos e cinco repetições. Os tratamentos constaram da aplicação de doses de LE (5, 10 e 20 Mg ha⁻¹, base seca) e de uma testemunha (sem aplicação de LE e com fertilização NPK com base na análise de solo), sendo as doses acumuladas de LE no décimo ano de experimentação, 0; 50; 100 e 147,5 Mg ha⁻¹. Admitindo-se que 30% do N contido no LE estaria disponível para o milho, CETESB (1999). As parcelas experimentais, com 60 m² (10 x 6 m), constaram de seis linhas de semeadura, e a área útil, duas linhas centrais, foi de 32 m² (8 x 4 m).

3.2.5 Amostragem foliar

A amostragem foliar foi feita na época do aparecimento da inflorescência feminina, 60 dias após a semeadura, coletando a folha oposta e abaixo da espiga (MALAVOLTA et al., 1997). As folhas foram cortadas e divididas em três partes iguais, utilizando-se para preparar a amostra o terço central da folha da qual foi destacada a nervura central. As amostras foram submetidas à tríplex lavagem com água de torneira, água destilada e água deionizada, colocadas para secar em estufa a 65 °C durante 72 horas, depois moídas em moinho tipo Willey com abertura de peneira de 20 mesh.

Amostragem de plantas para avaliação da produção de matéria seca foi feita aos 87 dias após a semeadura, coletando nas duas linhas centrais seis plantas ao acaso por parcela, cortadas rente ao solo, separadas em folhas, flor masculina, colmo, palha, grão e sabugo, as amostras de plantas foram lavadas (exceto grão e sabugo) em água corrente, água destilada e água deionizada, e secas em estufa a 65° C até obter peso constante.

A colheita do milho foi realizada manualmente aos 131 dias após a semeadura. Para o cálculo da produção de grãos foram colhidas as espigas das plantas nas duas linhas centrais de cada parcela, considerando-se 8 m/linha (descartando 1 m de linha em cada extremidade), a umidade dos grãos foi ajustada para 13%.

3.2.6 Métodos para a determinação de macro e micronutrientes na folha para diagnose

O teor de N-foliar na planta de milho foi determinado pelo método micro Kjeldahl, conforme descrito em SARRUGE & HAAG (1974). Os demais macro e micronutrientes (P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn, Zn e Ni) foram determinados nos extratos obtidos da digestão em $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCL}$ seguindo o protocolo analítico da USEPA (1986). O fósforo (P) foi determinado por colorimetria do molibdovanadato de amônio, o potássio (K) por fotometria de chama, e os demais elementos por espectrofotometria de absorção atômica convencional.

A extração do (B) foi feita por incineração do tecido vegetal em forno a 550° C utilizando para a sua determinação o método da azometina-H descrito em TEDESCO (1995). O molibdênio (Mo) foi determinado seguindo o protocolo analítico descrito em TEDESCO (1985) que consiste resumidamente em queimar a amostra de tecido vegetal em forno a 500° C por duas horas, adicionar HCl 2 mol L^{-1} evaporar na placa quente até secar, adicionar 10 ml de HCl 0,125 mol L^{-1} , decantar, retirar 3 ml do sobrenadante, adicionar 1 ml de NH_4F 2,5 g L^{-1} , 1 ml de H_2O_2 0,2 g L^{-1} e 1 ml de KI 5 g L^{-1} e iniciar a contagem do tempo, após exatamente 10 minutos determinar a absorbância em espectrofotômetro a $\lambda = 405$ nm.

A concentração de enxofre (S) foi determinada no extrato de digestão em $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ por turbidimetria e determinada por fotometria de absorção a $\lambda = 420 \text{ nm}$ de acordo com a metodologia de TEDESCO (1985). As análises foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica da FCAV-UNESP, Campus de Jaboticabal, SP.

3.2.7 Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, quando o teste F foi significativo aplicou-se o teste de Tukey para comparação das médias. Não obstante o trabalho incluía avaliação de doses de lodo de esgoto, os resultados não foram avaliados por meio de métodos de regressão, como esperado, em função da evolução dos tratamentos nos dez anos de experimentação e, também por não ser possível determinar a dose real de lodo que permaneceu no solo de um ano para outro, da alteração nas doses de lodo de esgoto e pela complementação dos tratamentos com lodo esgoto por meio de fertilizantes convencionais.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Produção de matéria seca (parte aérea da planta) e de grãos

A produção de matéria seca das plantas de milho não foi afetada pela aplicação das doses de lodo no LVd e LVef (Tabela 15). Resultados contrastantes foram descritos por NASCIMENTO et al. (2004) em Espodossolo e Argissolo, trabalhando com plantas de milho e feijoeiro cultivados em vasos, e concluíram que as doses de lodo de esgoto aumentaram a produção de matéria seca do milho e do feijoeiro. Outros pesquisadores, BERTON et al. (1989), DA ROS et al. (1993) e SIMONETE et al. (2003), também relataram aumento da matéria seca de plantas de milho com a aplicação de lodo de esgoto.

Não houve efeito das doses de lodo na produção de grãos de milho cultivado nos dois solos, como se pode observar na Tabela 15. Estes rendimentos provavelmente

foram afetados negativamente pela alta densidade populacional utilizada neste experimento ($77.777 \text{ plantas ha}^{-1}$), aumentando a competição por nutrientes entre plantas e, por danos causados pelo vento (tombamento) quando o milho estava no estádio R4.

Tabela 15. Produção de massa de matéria seca (65°C) e de grãos pelo milho em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, no décimo ano de experimentação (2006/2007).

Tratamento	Produção de matéria seca (Mg ha^{-1})	Produção de grãos (Mg ha^{-1})
Latossolo Vermelho eutroférico		
T0	21,51 a	8,14 a
T5	21,30 a	7,30 a
T10	19,96 a	7,68 a
T20	21,91 a	7,79 a
Média	21,17	7,73
CV %	6,46	6,97
Latossolo Vermelho distrófico		
T0	20,95 a	7,98 a
T5	19,80 a	7,64 a
T10	21,62 a	7,75 a
T20	21,76 a	7,91 a
Média	21,03	7,82
CV %	10,53	7,86

Médias seguidas pela mesma letra minúsculas na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Os resultados obtidos nesta pesquisa corroboram com os obtidos por GALDOS et al. (2004). Estes autores não constataram diferença na produtividade de milho em parcelas adubadas com lodo de esgoto em Latossolo Vermelho quando utilizaram doses de 0; 10,8 e 21,6 Mg ha^{-1} , base seca. Nesse mesmo contexto, ANJOS & MATTIAZZO (2000) não observaram diferença entre a produtividade dos tratamentos

com biossólido e com adubação convencional em experimento em vasos com a cultura de milho.

3.3.2 Teores de macro e micronutrientes na folha para diagnose

3.3.2.1 Macronutrientes

Os resultados da determinação dos teores foliares médios de macronutrientes e micronutrientes obtidos estão apresentados na Tabela 16 para o LVef, e Tabela 17 para o LVd. A comparação destes resultados com a faixa de suficiência é feita com os teores sugeridos por MALAVOLTA et al. (1997) para plantas de milho, quando não especificada outra fonte de comparação.

No LVd houve efeito dos tratamentos no teor de N foliar. Os teores determinados em todos os tratamentos ficaram abaixo do limite inferior do intervalo considerado adequado para o milho (27,5-32,5 g N kg⁻¹), embora, as plantas não apresentassem sintomas aparentes de deficiência de nitrogênio. Os resultados sugerem que a dose de N aplicada ou a disponibilidade do elemento no momento da necessidade das plantas não foi adequada. Além disso, segundo BOEIRA et al. (2004) a liberação de N a partir do lodo de esgoto poderia não estar em sincronia com o momento de maior absorção pelas plantas, e esse N poderá, então, ser perdido por volatilização ou lixiviação, não sendo aproveitado na nutrição da planta.

No LVef não houve efeito de tratamentos, mas, o teor de N foliar nos tratamentos com LE ficaram dentro do intervalo considerado adequado para o milho. No LVd, o teor de N foliar no tratamento testemunha foi menor do que nos tratamentos com lodo de esgoto. Incrementos do N foliar também foram obtidos por TRANNIN et al. (2005) quando avaliaram um biossólido industrial para a cultura do milho nas doses 0; 6; 12 e 18 Mg ha⁻¹.

O teor foliar de P no LVef aumentou significativamente por efeito dos tratamentos com lodo de esgoto com o acréscimo das doses de lodo de esgoto aplicadas. No LVd não houve efeito significativo pela aplicação dos tratamentos. Nos dois solos os teores

de P total se encontravam dentro da faixa de suficiência para plantas de milho. No entanto, é preciso considerar que os tratamentos T0 (testemunhas) no LVef e LVd receberam complementação com superfosfato simples 18% P_2O_5 , e também o efeito residual do lodo de esgoto das aplicações anteriores nos tratamentos T5; T10 e T20.

Resultados contrastantes foram obtidos por GOH & CONDRON (1989) que detectaram deficiência em P em plantas de azevém (*Lolium Multiflorum*) cultivadas em solo de Nova Zelândia. Os autores verificaram que a aplicação sucessiva de biossólido aumentou os teores totais de P no solo, mas, cerca de 40% deste encontrava-se na fração P orgânico, que é muito estável no solo e indisponível para a planta.

Essa alta estabilidade do P orgânico no solo pode explicar os teores (dentro da faixa de suficiência e não excesso) de P foliar determinado nas plantas nos dois tipos de solo estudados, apesar de serem adicionadas ao solo altas quantidades de P durante os dez anos de experimentação.

Em relação ao teor de K não houve efeito significativo entre tratamentos tanto em LVef quanto no LVd, sendo que os teores de K foliar encontram-se dentro do intervalo considerado adequado para a cultura. O teores foliares de K determinado nas plantas de milho cultivadas no LVef e LVd confirmam o efeito benéfico e imprescindível da complementação potássica em solos adubados com lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as culturas, visto que os resultados da análise de fertilidade para os dois tipos de solos mostrou teores considerados baixos para solos do Estado de São Paulo. Aumento no acúmulo de K na parte aérea das plantas foi verificado por SIMONETE et al. (2003) nos tratamentos que receberam lodo de esgoto complementadas com P + K mineral, as doses aplicadas foram 0;10;20;30;40 e 50 $Mg\ ha^{-1}$.

A concentração foliar de Ca no LVef mostrou efeito pela aplicação dos tratamentos com lodo de esgoto em relação ao tratamento testemunha, observando-se aumento da concentração com o acréscimo da dose de lodo de esgoto. No LVd não houve efeito no teor de Ca pela aplicação das doses de lodo de esgoto. Os teores de Ca foliar determinados nos dois solos encontram-se dentro da faixa de suficiência para o milho.

Em relação ao Mg os teores foliares determinados nos dois solos foram contrastantes. No LVef a concentração determinada mostrou efeito de tratamento pela adição das doses de lodo de esgoto, mas, abaixo do limite inferior do intervalo considerado adequado para o milho, observando-se incremento da concentração de Mg só no T20. No LVd não houve efeito dos tratamentos na concentração foliar de Mg. Os teores no LVd se encontram acima do limite máximo da faixa de suficiência para a planta de milho.

A baixa concentração foliar de Mg no LVef pode ser explicada de acordo com MALAVOLTA et al. (1997) pelos altos teores de Ca e K no solo determinados no LVef que podem inibir competitivamente a absorção de Mg causando às vezes a deficiência. No LVd o alto teor de Mg determinado na folha poderia estar relacionado aos teores mais baixos de Ca e K no solo determinados no LVd e à adição de Ca através do lodo de esgoto (8,05 mg kg⁻¹ de lodo e esgoto). É importante salientar que o pH dos solos nas diferentes parcelas experimentais oscila entre 5,1 a 5,6 no LVef e entre 4,8 e 5,6 no LVd, fator que influencia a disponibilidade no solo de macro e micronutrientes e portanto a absorção pela planta.

O teor de enxofre (S) determinado na folha da planta cultivada em LVef e LVd não apresentou diferença por efeito da aplicação dos tratamentos, sendo que os teores se encontram abaixo do limite inferior considerado adequado para a cultura do milho.

No LVef e LVd a deficiência de S na folha não estaria relacionada a deficiência de S no solo, visto que estes solos apresentaram no tratamento testemunha teor de S-SO₄ de 15 e 6 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 9 apresentada no Capítulo 2) teores considerado alto e médio, respectivamente, de acordo com a interpretação de análise de solos no Estado de São Paulo, RAIJ et al. (1996). Essa deficiência em S poderia ser explicada de acordo com ALVAREZ et al. (2007) por que a absorção de sulfato sofre antagonismo, especialmente de Cl⁻, pelo excesso de aplicação de adubos, como KCl (cloreto de potássio), como tem acontecido nesta área experimental. De acordo com o mesmo autor a deficiência de S ocorre mais freqüentemente, em solos arenosos e com baixos teores de matéria orgânica.

Segundo SILVA et al. (sd) no solo há forte interação entre Ba^{2+} e SO_4^{2-} formando um precipitado ($BaSO_4$) praticamente insolúvel, que pode ocasionar deficiência de S em solos contaminados com Ba.

3.3.2.2 Micronutrientes

Os teores foliares de boro (B) não mostraram diferença por efeito da aplicação dos tratamentos com lodo de esgoto em relação ao tratamento testemunha, tanto no LVef quanto no LVd. Os teores determinados no LVd se encontram na faixa de suficiência adequada para o milho, enquanto, no LVef se encontram acima dessa faixa, mas, as plantas não apresentaram sintomas de toxicidade. De acordo com MARSCHNER (1995) o nível crítico de toxidez pode variar com a espécie, de 100 mg B kg^{-1} no milho a 1000 mg B kg^{-1} na abóbora. FAGERIA (2000) verificou nível tóxico de B na matéria seca da parte aérea do milho em 68 mg kg^{-1} .

Os teores foliares de cobre (Cu) não apresentaram diferença entre os tratamentos aplicados no LVef e LVd, mas, os teores determinados nos dois tipos de solo se encontraram dentro da faixa considerada adequada para plantas de milho. Este resultado concorda com resultados obtidos por RANGEL et al. (2006) trabalhando com plantas de milho desenvolvidas em Latossolo adubado com lodo de esgoto da ETE de Franca. Efeitos significativos da adição de lodo de esgoto e calcário na concentração foliar de Cu foram verificados por MARTINS et al. (2003) em Latossolo Vermelho distrófico típico.

No LVef houve diferença por efeito da dose de LE no teor de Fe foliar entre o tratamento com 20 Mg ha^{-1} de LE e o tratamento com adubação mineral, observando-se aumento de 43 % da concentração no T20. Resultados contrastantes foram reportados por MARTINS et al. (2003) em LVd típico em que a adição de lodo de esgoto reduziu significativamente as concentrações foliares de Fe. A ausência de resposta positiva do milho foi atribuída à riqueza natural em Fe do solo e à ocorrência do Fe no lodo em uma forma não extraível.

No LVd não houve diferença estatística entre tratamentos no teor foliar de Fe. Os teores de Fe foliar nos dois tipos de solos se enquadraram na faixa adequada para a cultura.

Houve diferença estatística entre tratamentos no teor foliar de manganês (Mn) tanto no LVef quanto no LVd, mas, os teores de Mn nos dois tipos de solos foram inferiores à faixa adequada. As maiores concentrações de Mn foliar no LVef foram determinadas nos tratamentos com 20 Mg de LE ha⁻¹ e no tratamento testemunha. No LVd os tratamentos com lodo de esgoto não apresentaram diferença entre eles, sendo a maior concentração determinada no tratamento testemunha.

A deficiência em Mn poderia ser explicada pelo excesso de Ca no solo (ABREU et al., 2007), elemento que foi determinado em nível muito alto nas parcelas experimentais em LVef e LVd e pelas altas quantidades de Zn contidas no lodo de esgoto (Tabela 7, Capítulo 2) e adicionadas ao solo através das contínuas aplicações. De acordo com MALAVOLTA et al. (1997) o Mn é absorvido ativamente, de acordo com a cinética de Michaelis-Menten, e tem propriedades químicas semelhantes às de metais alcalino-ferrosos como o Ca²⁺ e Mg²⁺, e de metais pesados como Fe e Zn, e por isso esses cátions podem inibir sua absorção e transporte.

No LVef em relação ao teor de zinco (Zn) foliar os tratamentos testemunha e T20 Mg de LE ha⁻¹ diferiram estatisticamente dos tratamentos T5 e T10 Mg de LE ha⁻¹. O teor de Zn aumentou com a doses de lodo de esgoto aplicada. No LVd também houve diferença entre os tratamentos T10 e T20 Mg de LE ha⁻¹ com os tratamentos testemunha e o tratamento T5 Mg de LE ha⁻¹. No LVd os teores foliares de Zn se encontram acima faixa adequada para o milho. No LVef só os teores foliares de Zn na testemunha e na maior dose de LE estão acima da faixa de suficiência. Isto é coerente com a adição de Zn aos solos através das aplicações de lodo de esgoto que apresenta concentrações acumuladas nos dez anos de 22.866 e 22.780 mg de Zn kg⁻¹ nos lodos utilizados no LVef e LVd respectivamente.

Estes resultados corroboram os resultados obtidos por MARTINS et al. (2003) e RANGEL et al. (2006) que reportaram no teor de Zn foliar aumentos significativos e reposta linear à aplicação de doses 1; 2; 4 e 8 vezes a quantidade de N fornecida pela

adubação convencional com NPK de lodo de esgoto na cultura do milho, mas, os teores foliares de Zn reportados por RANGEL et al. (2006) estiveram de maneira geral dentro da faixa considerada adequada por CANTARELLA et al. (1997) que é de 15 - 100 mg kg⁻¹.

Houve diferença estatística nas concentrações de níquel determinadas na folha de milho em LVef e LVd. Os teores foliares de níquel determinados nos dois solos são considerados adequados para o crescimento das plantas por MALAVOLTA (2006) que reporta variações dos teores de Ni na planta entre 0,3 e 3,5 mg kg⁻¹ de matéria seca, e de acordo com ADRIANO (1985) citado por REVOREDO & MELO (2006) o teor de Ni na matéria seca das plantas varia de 0,1- 5 mg kg⁻¹, dependendo da espécie, parte da planta, estágio fenológico, conteúdo no solo, acidez do solo, entre outros fatores.

Os maiores teores de Ni foliar 1,47 e 1,30 mg kg⁻¹ foram determinados no tratamento T10 Mg de LE ha⁻¹ em LVef, e no tratamento T5 Mg de LE ha⁻¹ em LVd. A concentração de Ni foliar com o incremento das doses de lodo de esgoto foi decrescente no LVd, e crescente no LVef.

Quanto ao molibdênio (Mo) foliar houve efeito dos tratamentos em LVef e LVd, sendo que no LVef os teores de Mo foliar determinados foram inferiores ao limite inferior da faixa de suficiência para a cultura do milho. Esta deficiência em Mo poderia ser associada à baixa concentração do elemento nos lodos de esgoto utilizados 0,01 e 0,02 mg kg⁻¹ no LVd e LVef, que representariam 20 e 40 g de Mo ha⁻¹ respectivamente, quantidades abaixo e no limite inferior, respectivamente, do requerimento de Mo para a maioria das culturas (DECHEN & NACHTIGALL, 2007).

No LVd o teor foliar de Mo foi um pouco superior ao limite máximo da faixa de suficiência para a cultura do milho. De acordo com os autores anteriores, teores de Mo entre 0,6 - 10 mg kg⁻¹ são considerados adequados para o crescimento normal das plantas.

Tabela 16. Teores foliares médios de macronutrientes e micronutrientes em plantas de milho 60 dias após a semeadura e cultivadas em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) adubado com lodo de esgoto por dez anos consecutivos, ciclo agrícola 2006/2007.

Elemento	LVef				CV %	Teores adequados ⁽¹⁾
	T0	T5	T10	T20		
N (g kg ⁻¹)	27,4 a	27,8 a	28,0 a	27,6 a	2,6	27,5-32,5
P (g kg ⁻¹)	2,7 b	2,6 b	2,9 ab	3,1 a	7,3	2,5-3,5
K (g kg ⁻¹)	19,0 a	19,2 a	20,5 a	19,9 a	6,9	17,5-22,5
Ca (g kg ⁻¹)	2,9 b	3,7 ab	3,8 ab	4,1 a	13,2	2,5-4,0
Mg (g kg ⁻¹)	1,3 b	1,6 ab	1,6 ab	1,8 a	12,0	2,5-4,0
S (g kg ⁻¹)	1,2 a	1,3 a	1,2 a	1,3 a	11,3	1,5-2,0
B (mg kg ⁻¹)	21,3a	23,2 a	22,1 a	23,1 a	6,4	15,0-20,0
Cu (mg kg ⁻¹)	11,2 a	11,3 a	11,0 a	12,0 a	11,6	6,0-20,0
Fe (mg kg ⁻¹)	63,5 b	66,4 ab	89,0 ab	91,0 a	17,6	50,0-250,0
Mn (mg kg ⁻¹)	33,4 ab	31,4 b	31,9 b	42,9 a	14,4	50,0-150,0
Zn (mg kg ⁻¹)	56,5 a	22,2b	20,8 b	72,0 a	31,1	15,0-50,0
Ni (mg kg ⁻¹)	0,92 ab	0,76 b	1,5 a	1,2 ab	32,5	0,3-3,5 ⁽²⁾
Mo (mg kg ⁻¹)	0,09 b	0,10 ab	0,14 a	0,09 b	23,2	0,15-0,20

Média seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

⁽¹⁾ MALAVOLTA et al. (1997), ⁽²⁾ MALAVOLTA et al. (2006). T0 = testemunha (NPK), T5 = 5 Mg LE ha⁻¹, T10 = 10 Mg LE ha⁻¹, T20 = 20 Mg LE ha⁻¹.

Tabela 17. Teores foliares médios de macronutrientes e micronutrientes em plantas de milho 60 dias após a semeadura e cultivadas em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubado com lodo de esgoto por dez anos consecutivos, ciclo agrícola 2006/2007.

Elemento	LVd				CV %	Teores adequados ⁽¹⁾
	T0	T5	T10	T20		
N (g kg ⁻¹)	24,5b	26,0a	26,56a	26,51a	3,1	27,5 - 32,5
P (g kg ⁻¹)	3,1a	3,1a	3,1a	3,1a	5,9	2,5 - 3,5
K (g kg ⁻¹)	18,8a	18,1a	18,7a	19,4a	8,8	17,5 - 22,5
Ca (g kg ⁻¹)	3,9a	3,9a	3,7a	3,9a	9,8	2,5 - 4,0
Mg (g kg ⁻¹)	4,8a	4,9a	4,6a	5,2a	16,5	2,5 - 4,0
S (g kg ⁻¹)	1,2a	1,3a	1,2a	1,3a	8,5	1,5 - 2,0
B (mg kg ⁻¹)	15,3a	15,7a	17,2a	15,6a	14,3	15 - 20
Cu (mg kg ⁻¹)	9,5a	10,3a	9,9a	9,6a	9,1	6 - 20
Fe (mg kg ⁻¹)	69,6a	73,1a	55,4a	49,3a	25,7	50 - 250
Mn (mg kg ⁻¹)	30,6a	26,7ab	24,5b	25,8ab	11,7	50 - 150
Zn (mg kg ⁻¹)	63,2b	65,5b	83,2a	84,8a	8,3	15 - 50
Ni (mg kg ⁻¹)	0,4b	1,3a	0,6b	0,5b	48,4	0,3 - 3,5 ⁽²⁾
Mo (mg kg ⁻¹)	0,1b	0,1ab	0,2 ^a	0,2a	29,5	0,15 - 0,20

Média seguidas da mesma letra na linha não diferem entre se pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

⁽¹⁾ MALAVOLTA et al. (1997), ⁽²⁾ MALAVOLTA et al. (2006). T0 = testemunha (NPK), T5 = 5 Mg LE ha⁻¹, T10 = 10 Mg LE ha⁻¹, T20 = 20 Mg LE ha⁻¹.

3.4 Conclusões

1- A disponibilidade de N para a planta foi mais eficiente no Latossolo Vermelho eutroférico do que no Latossolo Vermelho distrofico.

2- A dose 5 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, foi equivalente à fertilização mineral em termos da produtividade da cultura do milho.

3- A substituição da uréia (45% N) pelo lodo de esgoto como fonte de nitrogênio para a cultura do milho, nas condições experimentais do presente experimento, dependendo da dose e teor de N no lodo de esgoto utilizado, pode ser feita sem afetar a produtividade de grãos e matéria seca.

3.5 Referências

ABREU, C. A.; LOPES, S. A.; SANTOS, G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V. V.H.; de BARROS, N. F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI,R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007, cap. 11, 1017 p.

ALVAREZ, V. V. H.; ROSCOE. R.; KURIKARA, C. H.; PEREIRA, N. F. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V. V.H.; de BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI,R.B.; NEVES, J.C.L. (Eds.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007, cap. 10, 1017p.

ANDRIOLI, I.; CENTURION, J. F. Levantamento detalhado dos solos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO. 27., 1999. **Anais...**Brasília, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1999. CD-ROM.

- ANJOS, A. R. M.; MATIAZZO, M. E. Lixiviação de íons inorgânicos em solos repetidamente tratados com biossólidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, p. 927-938, 2000.
- BERTON, R. S.; CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à aplicação de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 13, p.187-192, 1989.
- BOEIRA, R. C. **Uso de lodo de esgoto como fertilizante orgânico**: disponibilização de nitrogênio em solo tropical. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2004. (Comunicado Técnico, 12)
- CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van.; CAMARGO, E. O. Cereais. In: RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. (Eds.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas/ Fundação IAC. 1997. p. 45-71.
- CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas**: critérios para projetos e operação. Norma P4230, São Paulo: 1999. 32p. Manual Técnico.
- CHISHAKI, A. M.; HORIGUCHI, T. Response of secondary metabolism in plants to nutrient deficiency. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokio, v.43, p.987-991, 1997.
- 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**, Campinas, v.17, p.257-261, 1993.
- DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; de BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 3, 1017 p.
- FAGERIA, N. K. Níveis adequados e tóxicos de boro na produção de arroz, feijão, milho, soja e trigo em solo de Cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.4, n.1, p.57-62, 2000.

- FONTES, P. C. R. **Diagnostico do estado nutricional das plantas**. Viçosa: UFV, 2006. 122p.
- GALDOS, M. V.; DE MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em um Latossolo Vermelho Eutroférico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, p.569-577, 2004.
- GOH, K.M.; CONDRON, L.M. Plant availability of phosphorus accumulated from long-term applications of superphosphate and effluent to irrigated pastures. **New Zealand of Agricultural Research**, v. 35, p. 45-51, 1989.
- GUPTA, U. C. Boron, molybdenum and selenium status in different plant parts in forage legumes and vegetable crops. **Journal Plant Nutrition**, Philadelphia, v. 14, p. 613-621, 1991.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2.ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319p.
- MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006.
- 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. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 563-574, 2003.
- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. London: Academic Press, 1995. 889p.
- MELO, V. P. de. **Carbono, nitrogênio e atividade biológica em Latossolos cultivados com milho, no sexto ano de aplicação de lodo de esgoto**. 2006. 93f. Tese (Doutorado) – Faculdade e Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2006.

MUNSON, R. D.; NELSON, W.L. Principles and practices in plant analysis. In: WESTERMAN, R. L. (Ed.). **Soil testing and plant analysis**. 3rd. ed. Madison: Soil Science of America, 1990. p. 359-387.

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

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

RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H. Milho. In: RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.G.E. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2 ed. rev. atual. Campinas: Instituto Agrônômico, 1996. p.56-59. (Boletim Técnico, 100).

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

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

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

DA SILVA, E. B.; ALLEONI, L. R. F.; MELO, L. C. A. Influencia do bário na disponibilidade de enxofre no solo e na absorção por ervilha e sorgo. ESALQ, Piracicaba,SP.

Disponível

em:

<<http://www.usp.br/sicusp/resumos/17siicusp/resumos/2566.pdf>

Acesso em: fev. 2010.

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

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, planta e outros materiais**, (2 ed. rev. amp.). Porto Alegre, 1985, Departamento de Solos, UFRGS, 174 p.

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

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test Methods for Evaluating Solid Wastes**. 3rd. ed. Springfield: National Technical Information Service, 1986, v.1A

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

CAPITULO 4. ARSÊNIO E BÁRIO NO SISTEMA SOLO-PLANTA EM LATOSSOLOS ADUBADOS COM LODO DE ESGOTO POR DEZ ANOS CONSECUTIVOS

RESUMO - O objetivo deste trabalho foi avaliar os teores totais (método USEPA 3050) e extraíveis de As e Ba no solo pelo extrator Mehlich 3, e determinar o teor desses elementos na folha e no grão de milho cultivado em Latossolos que receberam doses anuais de lodo de esgoto durante dez anos consecutivos. O experimento foi instalado em Jaboticabal, SP, Brasil no ano agrícola 2006/2007. A planta teste foi o milho cv. AG 2060. O delineamento experimental foi em blocos ao acaso com quatro tratamentos e cinco repetições. Os tratamentos constaram da aplicação de doses de LE (5, 10 e 20 Mg ha⁻¹, base seca) e testemunha (sem aplicação de LE e com fertilização NPK). A concentração de As no solo em LVef não foi afetada pela aplicação das doses de LE; no LVd houve diminuição no teor de As por efeito da dose de LE. Os teores de Ba determinados nos dois solos se encontram abaixo do limite do valor de prevenção que é de 150 mg kg⁻¹. No LVef os teores de As extraídos pela solução extratora Mehlich 3 apresentaram-se abaixo do limite de determinação do método analítico utilizado. Houve diferença entre tratamentos no teor de Ba extraível pelo Mehlich 3, e diminuição do teor pelo incremento da dose de LE no LVef e LVd. No LVef o teor de As no grão aumentou com o incremento da dose de LE aplicada. Os teores de As determinados estão dentro dos limites aceitos para consumo humano que é de 1,0 mg kg⁻¹ na matéria seca. Em LVef e LVd a concentração de Ba no grão decresceu por efeito do acréscimo da dose de LE. Em LVd o teor de Ba foliar do T0 difere dos tratamentos com lodo de esgoto observando-se decréscimo do teor com o incremento da dose de LE. Os resultados obtidos para As pelo extrator Mehlich 3 não se correlacionaram com os teores do elemento na folha diagnose de plantas de milho, mas, os teores de Ba apresentaram boa correlação ($r=0,62^{**}$).

Palavras-Chave: biossólido, elementos traço, Mehlich 3, milho, solo, teor

4.1 Introdução

A aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas tem-se tornado prática comum em muitos países nas últimas décadas. A sua utilização agrícola é considerada a melhor opção ambientalmente praticável, em vista de esta prática ser de baixo custo e fácil de implementar. Uma vez que o lodo de esgoto contém nutrientes para plantas e matéria orgânica pode ser utilizado para substituir fertilizantes minerais convencionais para a produção agrícola (JAMALI et al., 2006).

A reciclagem dos nutrientes contidos no lodo de esgoto (LE) pode ser feita através de sua aplicação em áreas agrícolas. Entretanto, elementos-traço, entre eles arsênio (As) e bário (Ba) presentes neste tipo de resíduos são motivo de preocupação quando da utilização agrícola em relação à possibilidade de aumento de sua concentração em plantas cultivadas nessas áreas, podendo afetar seu crescimento e principalmente a saúde do homem e animais que as utilizam como fonte de alimento (BERTI & JACOBS, 1996).

O teor de elementos químicos nas plantas é dependente da interação de vários fatores, entre eles, tipo de solo, espécie vegetal, estágio de maturação, rendimento e manejo da cultura, e clima (McDOWELL et al., 1993). Embora, o principal fator seja o potencial de absorção, específico e geneticamente fixado para os diferentes elementos e espécies vegetais (MENGEL & KIRKBY, 1987). Além disso, o acúmulo de elementos traço varia de um órgão para outro da planta (PORTO, 1986).

O arsênio e um metalóide traço encontrado basicamente em todos os ambientes. Elevadas concentrações de arsênio no solo podem acontecer naturalmente devido ao intemperismo de rochas ricas em arsênio, como também de atividades antropogênicas (GONZAGA et al., 2006).

Segundo O'NEILL (1995) o arsênio tem adquirido grande notoriedade por causa das propriedades tóxicas dos seus compostos, havendo grandes diferenças na toxicidade dos diferentes compostos, e felizmente as espécies que são mais comumente encontradas no solo não são as mais tóxicas. A absorção do arsênio por

muitas plantas terrestres não é muito grande, assim, em solos com teores relativamente altos de arsênio, as plantas geralmente não contêm níveis perigosos de arsênio.

Quanto ao bário (Ba) apesar de estar comumente presente em plantas e aparentemente não ser um componente essencial dos tecidos de plantas, o conteúdo deste elemento traço oscila entre 1– 198 mg kg⁻¹ (p.s) sendo mais altos em folhas de cereais e legumes e mais baixos em grãos e frutas (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

Existem poucos trabalhos de pesquisa sobre toxicidade por concentração de Ba em plantas. CHAUDRY et al. (1978) citados por KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992), propõem que 10 a 20 g kg⁻¹ (p.s) de Ba na planta é altamente tóxico, enquanto, BROOKS citado por SHACKLETTE et al. (1978) estabelecem que 220 mg kg⁻¹ (amostras calcinadas) é moderadamente tóxico.

Desse modo, a realização de pesquisas de campo em longo prazo é importante para o entendimento da dinâmica, fitodisponibilidade e fitotoxicidade dos elementos traço em solos tratados com lodo de esgoto. O desenvolvimento desses estudos fornecerá subsídios para a elaboração de legislações que normalizem o uso agrícola do lodo de esgoto nas regiões tropicais, cujos solos são notadamente pobres em nutrientes, com baixo teor de matéria orgânica e de reação ácida, a exemplo da maioria dos solos brasileiros.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os teores totais (método USEPA 3050) e extraíveis de As e Ba no solo pelo extrator Mehlich 3, determinar o teor desses elementos-traço na folha e no grão de milho cultivado em Latossolos que receberam doses anuais de lodo de esgoto durante dez anos consecutivos.

4.2 Material e Métodos

O experimento foi realizado em Jaboticabal (SP), Brasil (21° 15' 37" S e 48° 19' 07" W), sob condições de campo, em Latossolo Vermelho eutrófico (LVef) típico, textura argilosa, A moderado caulínico-oxídico e em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) textura média, A moderado caulínico (ANDRIOLI & CENTURION, 1999).

O clima da região é classificado como Aw pelo critério de classificação de Köppen, tropical, seco no inverno, VOLPE (2008). Durante o período de cultivo no ano agrícola 2006/2007, as temperaturas mínimas e máximas oscilaram entre 18,7 e 21, e 28,9 e 31,7 °C, respectivamente, a precipitação pluvial foi 1.118 mm.

4.2.1 Histórico da área experimental

A área experimental já vinha recebendo uma aplicação anual do lodo de esgoto (LE) durante nove anos consecutivos. Os detalhes foram descritos no Capítulo 2.

4.2.2 Lodo de esgoto

O LE utilizado no experimento foi obtido de duas remessas diferentes oriundas da Estação de Tratamento de Esgoto de Franca-SP, que trata, essencialmente, esgoto domiciliar, sendo o LE1 (primeira remessa) utilizado no LVd, e o LE2 (segunda remessa) no LVef. As concentrações de As no LE1 e LE2 foram 0,01 e 0,03 e de Ba 257 e 337 mg kg⁻¹, respectivamente. As características químicas das duas remessas de lodo podem ser conferidas na Tabela 7 apresentada no Capítulo 2.

4.2.3 Caracterização e preparo dos solos

O solo foi preparado mediante aplicação de herbicida (glifosato) para o controle das plantas daninhas e duas gradagens. A análise química e granulométrica dos solos antes da instalação do experimento foi apresentada na Tabela 9 do Capítulo 2.

4.2.4 Delineamento experimental e instalação do experimento

O delineamento experimental utilizado foi em blocos ao acaso com quatro tratamentos e cinco repetições. Os tratamentos (T5; T10 e T20) constaram da aplicação de doses de LE (5, 10 e 20 Mg ha⁻¹, base seca) e de uma testemunha (T0) (sem aplicação de LE e com fertilização NPK com base na análise de solo), admitindo-se que 30% do N contido no LE estaria disponível para o milho (CETESB, 1999). As doses acumuladas de LE no décimo ano de experimentação são, 0; 50; 100 e 147,5 Mg ha⁻¹. A área das parcelas experimentais foi de 60 m² (10 x 6 m), e constaram de seis linhas de semeadura, e a área útil, duas linhas centrais, foi de 32 m² (8 x 4 m).

O LE foi aplicado em área total com distribuição manual a lanço e incorporado ao solo por meio de gradagem convencional na camada 0,0-0,20 m, sete dias antes da semeadura no LVd, e no dia da semeadura no LVef. A diferença entre o teor de N e K requerido pela cultura e o fornecido pelo lodo foi suplementada por meio de fertilizantes convencionais, uréia (45% N) e KCl (58 % K₂O). Os detalhes da adubação podem ser conferidos na Tabela 8 do Capítulo 2.

A planta teste foi o milho cv. AG 2060 (Agrocere) semeada em 8/12/2006 em espaçamento de 0,90 m entre linhas, distribuindo-se 7 a 9 sementes/ metro, deixando-se 7 plantas/ metro (77.000 plantas ha⁻¹) após desbaste.

4.2.5 Amostragem do solo

Foi realizada amostragem dos solos (LVef e LVd) 60 dias após a semeadura na área útil de cada parcela na profundidade 0,0 - 0,20 m, coletando-se com trado holandês dez amostras simples a 5 cm das plantas nas linhas de plantio para obter uma amostra composta. As amostras de solo foram secas ao ar e à sombra, passadas por peneiras com 2 mm de abertura a fim de se obter terra fina seca ao ar (TFSA), sendo acondicionadas em sacos de polietileno, identificadas e armazenadas em câmara seca até o momento das análises químicas.

4.2.6 Amostragem foliar

A amostragem foliar foi feita na época do aparecimento da inflorescência feminina, 60 dias após a semeadura, coletando a folha oposta e abaixo da espiga, de acordo com metodologia proposta por MALAVOLTA et al. (1997). As folhas para diagnose foram cortadas e divididas em três partes iguais utilizando-se o terço central e destacada a nervura central. Após as amostras foram submetidas a tríplice lavagem com água de torneira, água destilada e água deionizada, e colocadas para secar em estufa a 65 °C durante 72 horas, depois moídas em moinho tipo Willey com abertura de peneira de 20 mesh, identificadas e armazenadas em câmara seca até o momento das análises químicas .

4.2.7 Metodologia para a determinação do As e Ba nas amostras de solo (TFSA)

Os teores de arsênio e bário foram determinados nos extratos obtidos da digestão de 5 g de amostra de solo em $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$, utilizando-se a metodologia 3050 descrita em USEPA (1986). Esta digestão não extrai o total dos metais, razão pela qual não se poderia denominar o teor extraído de As e Ba total aos teores determinados neste experimento. O bário foi determinado por espectrometria de absorção atômica de chama, utilizando-se um aparelho AVANTA Σ 906, com chama acetileno-óxido nitroso. O arsênio foi determinado pelo método analítico de espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos.

4.2.8 Metodologia para a determinação do As e Ba extraível no solo pelo extrator Mehlich 3

Para a determinação do arsênio e do bário extraível no LVd e LVef foram pesados 5 g de cada solo (TFSA) em pote plástico e adicionaram-se 50 ml do extrator Mehlich 3, se agitou a solução durante cinco minutos em agitador horizontal, depois o

extrato foi filtrado com papel filtro previamente lavado com solução (2 g L^{-1}) de cloreto de alumínio (Al Cl_3), esta solução de cloreto de alumínio também foi utilizada para lavar os recipientes utilizados para a preparação do extrator. A determinação do bário foi feita por espectrometria de absorção atômica de chama acetileno-óxido nitroso, e o arsênio por espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos.

4.2.9 Metodologia para a determinação do As e Ba na folha e no grão do milho

As concentrações de arsênio e bário na folha e no grão foram determinadas nos extratos obtidos da digestão de 2 g de amostra em $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ de acordo com a metodologia 3050 descrita em USEPA (1986). O teor de arsênio foi determinado por espectrometria de absorção atômica utilizando-se a metodologia de geração de hidretos e aparelho Watson Marlow 302F acoplado a um espectrofotômetro de absorção atômica AVANTA Σ 906. Esta metodologia determina elementos que formam hidretos voláteis. O analito é reduzido ao seu hidreto volátil, transferido mediante um jato de gás a uma célula de quartzo quente, decomposto e atomizado.

A quantificação do teor de bário foliar foi por espectrometria de absorção atômica convencional com chama acetileno-óxido nitroso.

Para a determinação do teor de arsênio no grão foram adicionados ao extrato 0,7 ml de solução padrão de arsênio de 1000 ppb (subtraídos no momento do cálculo da concentração) e determinado por espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos. A determinação do teor de bário no grão foi feita por espectrometria de absorção atômica de chama.

4.2.10 Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e análise de correlação, quando o teste F foi significativo aplicou-se o teste de Tukey para comparação das médias. Não obstante o trabalho incluía avaliação de doses de lodo de

esgoto, os resultados não foram avaliados por meio de métodos de regressão, como esperado, em função da evolução dos tratamentos nos dez anos de experimentação e, também por não ser possível determinar a dose real de lodo que permaneceu no solo de um ano para outro, da alteração nas doses de lodo de esgoto e pela complementação dos tratamentos com lodo esgoto por meio de fertilizantes convencionais.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Arsênio e bário total (método USEPA 3050) no solo (TFSA)

Na Tabela 18 estão apresentados os resultados (método USEPA 3050) dos teores médios de arsênio (As) e bário (Ba) determinados em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd).

A concentração de As em LVef não foi afetada pela aplicação das doses de lodo de esgoto. No LVd houve diferença estatística no teor de As, verificando-se decréscimo do teor de As com o incremento das doses de lodo de esgoto aplicadas. O tratamento testemunha (adubação mineral NPK) mostrou o maior teor de As. Os teores de As determinados foram superiores em LVd do que em LVef. Em ambos os solos estes teores são menores do que os obtidos por outros pesquisadores (WALSH & KEENEY, 1975; ADRIANO, 1986; MANDAL & SUZUKI, 2002).

De acordo com MANDAL & SUZUKI (2002) a concentração de arsênio em solos não contaminados pode variar de 1 a 40 mg kg⁻¹, sendo as mais baixas concentrações encontradas em solos arenosos ou derivados de granito, e as mais altas em solos aluviais e orgânicos, e segundo FITZ & WENZEL (2002) a concentração do arsênio no solo geralmente é inferior a 10 mg kg⁻¹.

Em um dos primeiros registros sobre análises de As em solos brasileiros CURI & FRANZMEIER (1987) citados por GUILHERME et al. (2005) detectaram teores de As em Latossolo Roxo (atualmente classificado como Latossolo Vermelho Férreo)

variando de 6 a 10 mg kg⁻¹, enquanto para um Latossolo Ferrífero (atualmente classificado como Latossolo Vermelho perférrico) o teor de As foi de 36 mg kg⁻¹. Esse estudo revela que a preocupação com elementos-traço como o As em solos brasileiros é relativamente recente.

A concentração de Ba determinada no extrato de digestão obtido pelo método USEPA 3050 em LVef não foi afetada pelos tratamentos. Os valores determinados se encontram abaixo do limite do valor de prevenção estabelecido pela CETESB (2005) que é de 150 mg kg⁻¹. De acordo com outros autores os valores da concentração de Ba em solos oscilam entre 13-2050 mg kg⁻¹ no subsolo e 30-1870 na camada superficial (WALTER et al., 2006, citados por SUWA, 2008). KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) reportam variação no teor de Ba no solo de 19 - 2368 mg kg⁻¹.

No LVd houve diferença estatística no teor de Ba no solo por efeito dos tratamentos. A maior concentração foi determinada no tratamento com fertilização convencional (NPK) e poderia estar associada ao efeito de complexação exercido pela matéria orgânica adicionada através do lodo de esgoto. Os valores determinados se encontram abaixo do valor máximo do limite de prevenção estabelecido pela CETESB (2005).

No caso da diminuição do teor de Ba determinado no LVd uma causa provável seria a formação de BaSO₄ e BaCO₃ visto que este solo recebeu 1,54 g kg⁻¹ de enxofre através do LE e calcário dolomítico no ciclo agrícola anterior. O que concorda com os resultados obtidos por IPPOLITO & BARBARICK (2006) que verificaram diminuição no teor e Ba lábil por causa da formação de BaSO₄ insolúvel na superfície do solo e, potencialmente BaCO₃ no subsolo.

Tabela 18. Teores médios de arsênio e bário (método 3050 USEPA, 1986) em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, na camada 0,0 - 0,20 m, 60 dias após semeadura, ciclo agrícola 2006/2007.

Tratamento	As total (mg kg ⁻¹)		Teor de Ba total (mg kg ⁻¹)	
	LVef	LVd	LVef	LVd
T0	0,09 a	0,24 a	79,86 a	50,45 a
T5	0,09 a	0,23 a	57,84 a	34,70 bc
T10	0,06 a	0,16 b	57,80 a	38,30 b
T20	0,07 a	0,14 b	75,45 a	31,50 c
CV%	20,42	8,88	20,89	8,23

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

4.3.2 Arsênio e bário extraível pelo extrator Mehlich 3 no solo

Na Tabela 19 estão expostos os resultados das concentrações de As e Ba extraível pelo extrator Mehlich 3 em LVef e LVd.

Em LVef os teores de As extraídos do solo pela solução extratora Mehlich 3 apresentaram-se abaixo do limite de determinação do método analítico utilizado. No LVd não houve diferença entre tratamentos nas quantidades de As extraídas pelo extrator Mehlich3. Esses valores correspondem a 4; 4; 6 e 7 % da concentração de As determinada no extrato de TFSA pelo método USEPA 3050 (USEPA, 1986) nos tratamentos T0; T5; T10 e T20 respectivamente.

Houve diferença entre tratamentos no teor de Ba extraível pelo Mehlich3 em LVef e LVd, observando-se no LVef decréscimo da quantidade de Ba extraída com o aumento da dose de LE aplicada. No LVd as quantidades de Ba extraídas foram menores do que no LVef e a maior extração ocorreu no tratamento T10. Os valores determinados correspondem a 21; 32; 30; 15 e 6;13;16 e 10 % da concentração de Ba determinada no extrato de TFSA (método USEPA 3050) nos tratamentos T0; T5; T10 e T20 do LVef e LVd respectivamente.

Avaliando a eficiência dos extratores HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich 3 e DTPA na disponibilidade de metais para plantas de milho cultivadas em Latossolo Vermelho Amarelo e Latossolo Vermelho eutroférico adubados com lodo de esgoto Anjos (1999) verificou que o extrator Mehlich 3 foi mais eficiente na avaliação de disponibilidade de Zn para as plantas, nos dois solos, mas, ineficiente na avaliação da disponibilidade de Mn.

Neste estudo o teor de As e Ba determinado no extrato de solo pelo método da USEPA 3050 e o teor extraível pelo Mehlich 3 foram reduzidos com a aplicação das doses de LE. Comportamento semelhante também foi observado por Anjos (1999) em Latossolo Vermelho eutroférico em relação ao teor disponível de Mn no solo.

Tabela 19. Teor médio de arsênio e bário extraível pelo extrator Mehlich 3 em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, na camada 0,0 - 0,20 m, 60 dias após semeadura, ciclo agrícola 2006/2007.

Tratamento	As extraível (mg kg ⁻¹)		Ba extraível (mg kg ⁻¹)	
	LVef	LVd	LVef	LVd
T0	ND	0,01a	16,85a	3,13c
T5	ND	0,01a	18,43a	4,74b
T10	ND	0,01a	17,72a	6,36a
T20	ND	0,01a	11,37b	3,37bc
CV %	-	22,66	14,69	17,62

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

4.3.3 Teor de arsênio e bário na planta (grão e folha) de milho

4.3.3.1 Arsênio no grão e na folha do milho

Na Tabela 20 estão apresentados os resultados dos teores médios de arsênio (As) determinados no grão e na folha da planta de milho cultivada em Latossolo Vermelho eutrófico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd).

Os resultados mostram que em LVef o teor de As no grão foi afetado pelos tratamentos, verificando-se que o tratamento com adubação mineral difere só do tratamento com a menor dose de lodo de esgoto aplicada. No LVd não houve diferença entre os tratamentos no teor de As no grão. Os teores determinados estão dentro dos limites geralmente aceitos para consumo humano que é de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ na matéria seca (NATIONAL FOOD AUTHORITY, 1993), e em cereais e produtos a base de cereais (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA, ANVISA, 1998).

De acordo com KABATA-PENDIAS & PENDIAS (2001) em plantas cultivadas em solos não contaminados a concentração de As varia entre $0,009$ e $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$, se encontrando a maior concentração nas folhas e a menor nos frutos, sendo que de maneira geral os teores mais altos do elemento se encontram nas raízes, seguido do caule e da folha.

Em LVef não houve efeito dos tratamentos no teor foliar de As. No LVd o tratamento testemunha difere dos tratamentos com lodo de esgoto (T10 e T20). Este resultado em relação aos dois tipos de solos estudados indicaria que nas condições experimentais em que foi realizado este trabalho fatores como textura do solo e teor de matéria orgânica do solo influenciaram a absorção do As pela planta, visto que, o As adicionado ao solo através do lodo de esgoto no décimo ano de aplicação foi maior no LVef ($0,03 \text{ mg kg}^{-1}$) do que no LVd ($0,01 \text{ mg kg}^{-1}$), o que concorda com ADRIANO (2001) que afirma que a textura do solo é um fator muito importante na determinação da mobilidade do arsênio, e com CHEN et al. 1999 ; BERTI & JACOBS, (1996) que reportam que os solos de textura fina (limosos e argilosos) constituídos por partículas

com área superficial elevada são mais reativos do que os solos arenosos, e capazes de reter maiores quantidades de elementos traço.

Além disso, segundo BRANCO (2007) na fração textural mais fina (argila) são abundantes os óxidos e hidróxidos de Al e Fe pelos quais o arsênio mostra grande afinidade formando com estes ligações às vezes muito fortes.

Os teores de As determinados na planta (folha e grão) neste trabalho são baixos e concordam com FOWLER (1977) que reporta que o arsênio está presente em muitas plantas e produtos vegetais, e com KISS (1992) que afirma que a concentração de As na planta normalmente não supera 1 mg kg^{-1} .

Tabela 20. Teores médios de arsênio na planta (grão e folha) de milho em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, folha (60 d.a.s**) e grão (131 d.a.s**), ciclo agrícola 2006/2007.

Tratamento (Mg LE ha^{-1})	Teor de As na planta de milho (mg kg^{-1})			
	LVef		LVd	
	Grão	Folha	Grão	Folha
T0	0,20a	0,16a	0,29a	0,39 ^a
T5	0,06b	0,25a	0,33a	0,29ab
T10	0,14ab	0,33a	0,37a	0,22 b
T20	0,19ab	0,18a	0,39a	0,23 b
CV %	45,13	44,70	28,40	27,87

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na vertical não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Segundo WANG et al. (2002) a absorção do arsênio por muitas espécies vegetais é baixa, e isto provavelmente seja devido a: 1) limitada absorção radicular, 2) limitada translocação do arsênio da raiz para os brotos, 3) fitotoxicidade nos tecidos já em baixa concentração, 4) baixa disponibilidade de arsênio no solo. Estas condições podem ser a explicação para as baixas concentrações de As encontradas nas plantas

de milho no LVEf e LVd neste estudo, mesmo recebendo doses de As anuais durante dez anos consecutivos.

Não há dados da quantidade de As e Ba adicionados a estes solos através do lodo de esgoto neste experimento nos nove anos anteriores, que possam servir como referências para verificar o comportamento destes elementos no solo e na planta ao longo dos dez anos de aplicação e experimentação.

4.3.3.2 Bário no grão e na folha do milho

Na Tabela 21 estão apresentados os resultados dos teores médios de bário (Ba) determinados no grão e na folha da planta de milho cultivada em Latossolo Vermelho eutroférico (LVEf) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd).

No LVEf houve diferença estatística entre tratamentos no teor de Ba no grão. A maior dose de LE aplicada (T20) mostrou menor concentração do metal provavelmente devido ao efeito de quelação do elemento pela maior quantidade matéria orgânica adicionada através do LE. No LVd também houve efeito dos tratamentos sobre o teor de Ba no grão, sendo que neste solo o tratamento testemunha difere dos tratamentos T10 e T20.

Os teores de Ba determinados no grão de milho nos dois tipos de solo são muito próximos e encontram-se dentro dos valores informados para plantas de milho por outros autores (GORMICAN, 1970; MERTZ, 1986; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992 e ATSDR, 2006). Estes autores reportam concentrações de Ba de, < 2 mg kg⁻¹; 3,9 mg kg⁻¹; 1 - 198 mg kg⁻¹ e 0,01 - 3 mg kg⁻¹, respectivamente.

No houve diferença no teor de Ba determinado na folha das plantas cultivadas em LVEf. No LVd houve diferença entre tratamentos, sendo que o teor de Ba na folha diminuiu com o incremento da dose de LE aplicada, o menor teor foi determinado no tratamento T20. A determinação de maiores teores de Ba na folha nas plantas cultivadas em LVEf poderia estar relacionada ao maior teor de Ba extraível do solo no LVEf do que no LVd. Os teores foliares de Ba determinados nas plantas cultivadas em LVEf e LVd concordam com os teores reportados por KABATA-PENDIAS & PENDIAS

(1992) para plantas de milho. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho o teor foliar de Ba é 288 e 125 vezes maior na folha do que no grão (diferença entre teor de Ba na folha e no grão nas plantas de milho) nas plantas cultivadas em LVef e LVd, respectivamente.

Tabela 21. Teor médio de bário na planta (grão e folha) de milho cultivada em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, folha (60 d.a.s**) e grão (131 d.a.s**), ciclo agrícola 2006/2007.

Tratamento (Mg LE ha ⁻¹)	Teor de Ba na planta (mg kg ⁻¹)			
	LVef		LVd	
	Grão	Folha	Grão	Folha
T0	0,20a	60,19a	0,24a	38,75a
T5	0,18a	49,98a	0,18ab	26,93b
T10	0,19a	41,63a	0,16b	17,82c
T20	0,14b	55,90 ^a	0,14b	13,06c
CV %	8,96	23,49	20,30	18,13

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). ** dias após semeadura.

4.3.3.3 Correlações entre As e Ba extraível pelo Mehlich 3 e As e Ba na folha e no grão

Os teores de As e Ba extraível no solo não correlacionaram significativamente com o teores de As foliar, As no grão e Ba foliar. Há boa correlação positiva e altamente significativa entre o Ba extraível no solo e o teor de Ba no grão de milho. Os coeficientes de correlação (R) podem ser conferidos na Tabela 22.

Tabela 22. Coeficientes de correlação entre As e Ba extraível pelo extrator Mehlich 3 e As e Ba foliar e no grão na planta de milho, cultivada em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) adubados com lodo de esgoto, folha (60 d.a.s**) e grão (131 d.a.s**), ciclo agrícola 2006/2007.

Termos de Correlação	Coeficiente de correlação R
As extr. X As foliar	- 0,22 ns
As extr. X As no grão	0,16 ns
Ba extr. X Ba foliar	-0,03 ns
Ba extr. X Ba no grão	0,62 **

ns; não significativo ao teste T para R; ** altamente significativo ao teste T para R,.

4.4 Conclusões

1. O As e Ba adicionados pelo lodo de esgoto ao Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distrófico não afetaram a produtividade de grãos e matéria seca da plantas de milho.
2. Os resultados obtidos para As pelo extrator Mehlich 3 não se correlacionaram com os teores do elemento na folha diagnose de plantas de milho, mas os teores de Ba apresentaram boa correlação ($r=0,62^{**}$).

4.5 Referências

ADRIANO, D.C. Trace Elements in the Terrestrial Environment. New York: Springer, 2001.

ANDRIOLI, I.; CENTURION, J.F. Levantamento detalhado dos solos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO. 27., 1999. **Anais...** Brasília: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1999. CD-ROM.

ANJOS, A.R.M. **Lixiviação de espécies químicas em Latossolos sucessivamente tratados com biossólidos e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho.** 1999. 191 f. Tese (doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 1999.

ANVISA - AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Limites máximos de tolerância dos contaminantes inorgânicos.** Portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998. 1998. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/legis/portarias/index98.htm > Acesso em: 3 mai. 2010.

ATSDR-AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY: **Health Consultation: Barium Health Concern.** DAYTON: Texas Department of State Health Services, 2006.

BERTI, W.R., JACOBS, L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.25, p. 1025-1032, 1996.

BRANCO, A. **Mobilità e Fitodisponibilità di Arsenico in Suoli Inquinati.** 2007. f.122. Tese (Doutorado), Università degli Studi di Napoli Federico II, Napoli, 2007.

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas:** critérios para projetos e operação. São Paulo, 1999. 32p. Norma P4230. Manual Técnico.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf.> Acesso em: 10 jul. 2008.

CHEN, M.; MA, L.Q.; SHIRALIPOUR, A. Baseline concentrations of 15 trace metals in Florida surface soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.28, p. 1173-1181, 1999.

FITZ, W.J., WENZEL, W.W. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. **Biotechnology**, n.99, p.259-278, 2002.

FOWLER, B. A. Toxicology of Environmental Arsenic. In: GOYER, R. A.; MEHLMAN, M. A. (Ed.). **Toxicology of Trace Elements**. New York: Wiley and Sons, 1977.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L.; MARCHI, G. Elementos Traço em Solos e Sistemas Aquáticos. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P.; CARDOSO, E.J. **Tópicos em ciência do solo**, Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v.4, p.345-390.

GONZAGA, M.I.S.; SANTOS, J.A.G.; MA, L.Q. Arsenic phytoextraction and hiperaccumulation by fern species. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.63, n. 1, p. 90-101, 2006.

GORMICAN, A. Inorganic elements in foods used in hospital menus. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 56, p.397–403. 1970.

IPPOLITO, J. A.; BARBARICK, K. Biosolids Affect Soil Barium in a Dryland Wheat Agroecosystem. **Journal of Environment Quality**, Madison, v.35, p. 2333-2341, 2006.

JAMALI, M.K.; KAZI, T.G.; ARAIN, M.B.; AFRIDI, H.I. The correlation of total and extractable heavy metals from soil and domestic sewage sludge and their transfer to maize (*Zea mays L.*) plants. **Toxicological and Environmental Chemistry**, New York, n.88, v.4, p. 619-632, 2006.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 1992.

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

KISS, A. M.; ONCSIK, M.; DOMBOVARI, J.; VERES, S.; ACS, G. Dangers of arsenic drinking and irrigation water to plants and humans. Antagonism of arsenic and magnesium. **Acta Agron. Hung.** v.41, p. 3-9, 1992.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2.ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319p.

MANDAL, B.K.; SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, Oxford, v.58, p.201-235, 2002.

McDOWELL, L.R.; CONRAD, J.H.; HEMBRY, F.G. **Minerals for grazing ruminants in tropical regions**. 2nd. ed. Gainesville: University of Florida, 1993. 77p.

MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. **Principles of plant nutrition**. 4th. ed. Bern: International Potash Institute, 1987. 201p.

MERTZ, W. **Trace elements in human and animal nutrition**. 5th ed. New York, NY, Academic Press, p. 418–420. 1986.

NATIONAL FOOD AUTHORITY. **Australian Food Standards Code**. Canberra: Australian Govt. Pub. Service, 1993

O'NEILL, P. Arsenic. In: ALLOWAY, B.J. 2nd. ed. **Heavy Metals in Soils**. London: Blackie Academic & Professional, 1995, p. 105-121.

PORTO, M.L. Vegetação metalofita e o desenvolvimento do setor mineral. In: SIMPOSIO DO TRÓPICO ÚMIDO, 1986, Belém. **Anais**: Belém: EMBRAPA, CPATU, 1986. p.171-183.

RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H. Milho. In: RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A..M.G.E. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. (2 Ed.rev. atual.) Campinas: Instituto Agrônômico, 1996. p.56-59. (Boletim Técnico, 100).

SHACKLETTE, H. T.; ERDMAN, J. A.; HARMS, T. F. Trace Elements in Plants Foodstuff. In: OHEME, F. W. (Ed.). **Toxicity of Heavy Metals in the Environments**. part I. New York: Marcel Dekker, 1978. p. 492.

SUWA, R.; JAYACHANDRAN, K.; NGUYEN T. N.; BOULENOUAR. A.; FUJITA, K.; SANEOKA, H. Barium Toxicity Effects in Soybean Plants, **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 27, p.397-403, 2008.

USEPA-UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test Methods for Evaluating Solid Wastes**. 3rd. ed. Springfield: National Technical Information Service. 1986. v. 1A.

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

WANG, J.R.; ZHAO, W.; MEHARG, A.A.; RAAB, A.; FELDMANN, J.; MCGRATH, S.P. Mechanisms of arsenic hyperaccumulation in *Pteris vittata*. Uptake kinetics, interactions with phosphate, and arsenic speciation. **Plant Physiology**, Bethesda, n.130, p.1552-1561, 2002.