

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP  
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**CÁDMIO, COBRE E CROMO EM SOLO E PLANTAS DE  
MILHO APÓS QUINZE ANOS DE APLICAÇÕES ANUAIS DE  
LODO DE ESGOTO**

**Iolanda Maria Soares Reis**  
Engenheira Agrônoma

2014

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP  
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**CÁDMIO, COBRE E CROMO EM SOLO E PLANTAS DE  
MILHO APÓS QUINZE ANOS DE APLICAÇÕES ANUAIS DE  
LODO DE ESGOTO**

**Iolanda Maria Soares Reis**

**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 Doutora em Agronomia (Produção Vegetal).

**2014**

R375c Reis, Iolanda Maria Soares  
Cádmio, cobre e cromo em solo e plantas de milho após quinze anos de aplicações anuais de lodo de esgoto / Iolanda Maria Soares  
Reis. -- Jaboticabal, 2014  
xix, 58 p. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2014

Orientador: Wanderley José de Melo

Banca examinadora: Cássio Hamilton Abreu Júnior, Ana Lúcia de Lima, Mara Cristina Pessoa da Cruz, Renato de Melo Prado

Bibliografia

1. Poluição. 2. Disponibilidade. 3. Metais pesados. 4. Isotermas. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 632.154:633.15

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



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**CAMPUS DE JABOTICABAL**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS DE JABOTICABAL**

### **CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** CÁDMIO, COBRE E CROMO EM SOLO E PLANTAS DE MILHO APÓS  
QUINZE ANOS DE APLICAÇÕES ANUAIS DE LODO DE ESGOTO

**AUTORA:** IOLANDA MARIA SOARES REIS

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

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de DOUTOR EM AGRONOMIA  
(PRODUÇÃO VEGETAL), pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO  
Departamento de Tecnologia / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal

  
Prof. Dr. CÁSSIO HAMILTON ABREU JUNIOR  
Centro de Energia Nuclear Na Agricultura - USP / Piracicaba/SP

  
Profa. Dra. ANA LÚCIA DE LIMA  
Centro Universitário da Fundação de Ensino Octávio Bastos / São João da Boa Vista/SP

  
Profa. Dra. MARA CRISTINA PESSOA DA CRUZ  
Departamento de Solos e Adubos / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal

  
Prof. Dr. RENATO DE MELLO PRADO  
Departamento de Solos e Adubos / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal

Data da realização: 05 de maio de 2014.

## **DADOS CURRICULARES DO AUTOR**

**IOLANDA MARIA SOARES REIS** – nascida em 11 de setembro de 1980 em Santarém - PA, graduada em Engenharia Agrônômica pela Universidade Federal Rural da Amazônia, no período de março de 2005 a setembro de 2009. Trabalhou dando apoio técnico em projetos de cunho social e ambiental na Prefeitura Municipal de Belém, no período de fevereiro de 2003 a fevereiro de 2010. Realizou estágio acadêmico no Laboratório de Ecologia Química e Substâncias Húmicas, da Universidade Federal Rural da Amazônia, no período de março de 2008 a março de 2009. No ano de 2010 foi selecionada pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP/FCAV, para cursar mestrado como Bolsista CAPES, no programa Agronomia (Ciência do Solo), concluindo no ano de 2012. É aluna de Doutorado do curso de Pós-Graduação em Agronomia (Produção Vegetal) - FCAV/UNESP, sendo Bolsista CAPES, no período de março de 2012 a fevereiro de 2014. Atualmente é Analista Ambiental do Estado do Amapá e ministra as disciplinas de Ciências do Solo e Conservação do Solo, como professora temporária, do curso de graduação em Engenharia Florestal da Universidade do Estado do Amapá.

## **DEDICO**

À minha família, em especial aos meus irmãos (Jânio, Solange, Antônio, Aribatan e Noel) e cunhados (Rubens, Zene) os quais sempre me apoiaram em todas as fases de minha vida.

Dedico também aos sobrinhos Giovanna, Sabrina, Rubens, Maria da Glória e Luis Henrique, os quais alegam minha vida apenas por existirem.

## **OFEREÇO**

Aos meus pais: Luiz Gonzaga Reis (*in memoriam*) e Maria Sônia Soares Reis, que mesmo sem compreender a grandiosidade que representa a obtenção deste título para mim, apoiaram-me, sempre incondicionalmente, em nome do amor que sentem por mim.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela dádiva da vida e todas as graças a mim oportunizadas.

Ao Prof. Dr. Wanderley José de Melo, pela orientação, ensinamentos, paciência, confiança e compreensão.

À FCAV/UNESP, por meio do programa de Pós-Graduação Agronomia (Produção Vegetal), pela oportunidade para realização do curso de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudo que permitiu a conclusão deste curso de doutorado.

Aos professores, Dra. Carolina Fernandes, Dra. Mara Cristina da Cruz Pêsoa, Dr. Renato de Melo Prado e Dra. Teresa Cristina Terlé Pissarra, Dr. Cássio Hamilton de Abreu Júnior e Dra. Ana Lúcia de Lima, pela preciosa contribuição como banca de qualificação e defesa de tese.

Aos técnicos e amigos do Laboratório de Biogeoquímica, Suely, Roberto, Rodrigo, Luciana, Ana Carolina e Danilo, pela fundamental ajuda, amizade e momentos de distração.

À amiga Suelen Alves, pelo companheirismo e ajuda no experimento em campo e análises químicas.

Aos funcionários da Seção de Pós Graduação e da Fazenda Experimental, por inúmeras ajudas prestadas.

Aos amigos de Pós-Graduação, Laudecir, Saulo, Ederlon, João, Renato, Marilena, Raquel, Ronny, Thiago, Ludmila, Ivanildo e Flávia, pelos momentos alegres compartilhados.

Às amigas de república, Cristinne, Jordana, Liliane e Saura, pela convivência maravilhosa, amizade, companheirismo, conversas e momentos inesquecíveis que passamos juntas.

Aos amigos distantes, Marcia, Luciana, Elvira, Souza, Socorro, Edilson, Kátia, Diene, Luana, que mesmo a distância nunca deixaram de me apoiar com carinho e amizade.

## SUMÁRIO

|   |            |
|---|------------|
| <b>RESUMO</b> .....   | <b>iii</b> |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | <b>iv</b>  |
| <b>CAPÍTULO 1 – Considerações gerais</b> .....  | <b>1</b>   |
| Introdução.....   | 1          |
| Hipótese e objetivos.....   | 1          |
| Revisão de literatura.....  | 2          |
| Lodo de esgoto na agricultura.....  | 2          |
| Metais pesados no solo.....   | 6          |
| Influência da matéria orgânica em relação aos metais pesados.....   | 12         |
| Referências bibliográficas.....   | 14         |
| <b>CAPITULO 2 - Cádmiu, cobre e cromo, adsorvidos e associados a frações da matéria orgânica em experimento de longa duração com lodo de esgoto</b> ..... | <b>20</b>  |
| Resumo.....   | 20         |
| Introdução.....   | 20         |
| Material e métodos.....   | 22         |
| Resultados e discussão.....   | 25         |
| Conclusões.....   | 32         |
| Referências bibliográficas.....   | 32         |
| <b>CAPÍTULO 3 – Teores de cádmio, cobre e cromo, pseudototais e disponíveis no solo e associados às frações da matéria orgânica</b> .....                 | <b>35</b>  |
| RESUMO.....   | 35         |
| Introdução.....   | 35         |
| Material e métodos.....   | 37         |
| Resultados e discussão.....   | 40         |
| Conclusões.....   | 43         |
| Referências bibliográficas.....   | 44         |
| <b>CAPITULO 4 - Distribuição de cádmio, cobre e cromo em plantas de milho cultivadas com lodo de esgoto em experimento de longa duração</b> .....         | <b>47</b>  |
| Resumo.....   | 47         |
| Introdução.....   | 47         |
| Material e métodos.....   | 49         |
| Resultados e discussão.....   | 51         |



Conclusões..... 55  
Referências ..... 56

## **CÁDMIO, COBRE E CROMO EM SOLO E PLANTAS DE MILHO APÓS QUINZE ANOS DE APLICAÇÕES ANUAIS DE LODO DE ESGOTO**

**RESUMO** – O lodo de esgoto, um resíduo de constituição diversa e altos teores em elementos essenciais as plantas, pode aumentar os teores de matéria orgânica do solo, sendo sua utilização na agricultura uma das alternativas de ciclagem de nutrientes mais viável. Contudo, problemas como metais pesados são entraves constantes para aplicação de lodo de esgoto na agricultura. Os objetivos deste trabalho foram: avaliar a adsorção de cádmio, cobre e cromo em amostras de solo oriundas de experimento no campo, instalado há quinze anos, com aplicações anuais de doses de lodo de esgoto; avaliar os teores disponíveis destes elementos e os teores pseudototais em solo, plantas e grãos de milho. Neste sentido, foi instalado em condições de campo, em blocos ao acaso, em Latossolo Vermelho eutrófico, submetidos a quatro tratamentos 0, 5, 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto, base seca em cinco blocos. Foram investigados o comportamento de cádmio, cobre e cromo, nas amostras de solo por meio dos teores pseudototais, adsorvidos, disponíveis e associados a frações da matéria orgânica e para as amostras vegetal, analisou-se os teores em folha diagnose, planta inteira (exceto raiz) e grãos de milho e produtividade do milho. Foram construídas isothermas de Langmuir e Freundlich para estimativas dos parâmetros de adsorção. De maneira geral, observou-se que a capacidade máxima de adsorção de cádmio, cobre e cromo não foram alteradas com as doses de lodo de esgoto, assim como os teores pseudototais e disponíveis, e teores pseudototais em associação com as frações da matéria orgânica, não demonstraram ter influência direta das doses de lodo de esgoto. A adubação com lodo de esgoto complementado com K foi tão eficiente quanto a adubação mineral para a produtividade de grãos de milho.

**Palavras-chave:** Poluição, disponibilidade, metais pesados, isothermas

## **CADMIUM, COPPER AND CHROME IN SOIL AND CORN PLANTS AFTER FIFTEEN YEARS OF ANNUAL APPLICATION OF SEWAGE SLUDGE**

**ABSTRACT** - Sewage sludge, a residue of diverse constitution and high levels of essential elements plants, can increase the levels of soil organic matter and its utilization in agriculture one of the alternatives more viable nutrient cycling. However, problems such as heavy metals are constant for application of sewage sludge in agriculture barriers. The objectives of this study were to evaluate the adsorption of cadmium, copper and chromium in soil samples originating from the field experiment, installed fifteen years ago, with annual applications of doses of sewage sludge; evaluate the available contents of these elements and pseudototals levels in soil, plants and grains of corn. In this sense, was installed in field conditions, in randomized blocks in an Oxisol subjected to four treatments: 0, 5, 10 and 20 Mg ha<sup>-1</sup> of sewage sludge, dry basis in five blocks. The behavior of cadmium, copper and chromium were investigated in soil samples through pseudototals levels, adsorbed available and associated organic matter fractions and the vegetable samples, we analyzed the levels of diagnostic leaf, whole plant (except root ) and grain corn and grain. Langmuir isotherm and Freundlich were constructed to estimate the adsorption parameters. In general, it was observed that the maximum adsorption capacity of cadmium, copper and chromium were not changed with the doses of sewage sludge as well as pseudototais and available content, and pseudototals levels in association with organic matter fractions, have not demonstrated a direct influence of the doses of sewage sludge. The fertilization with sewage sludge supplemented with K was as effective as mineral fertilizer for grain yield of maize.

**Keywords:** Pollution, potential availability, heavy metals, isotherms

## **CAPÍTULO 1 – Considerações gerais**

### **Introdução**

A demanda da sociedade pela qualidade do ambiente torna-se a cada dia maior, e o tratamento das águas servidas é uma das reivindicações mais solicitadas. Este tratamento ocorre nas estações de tratamento de esgoto (ETE's), e gera resíduo sólido em quantidades variadas, o qual recebe o nome de lodo de esgoto (BERTONCINI; MATTIAZZO, 1999; MELO et al., 2007).

O lodo de esgoto é um resíduo rico em matéria orgânica e elementos essenciais às plantas, podendo substituir, ainda que parcialmente, os fertilizantes minerais, e desempenhar importante papel na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo (NASCIMENTO et al., 2004), desde que seja usado de forma correta.

Embora existam vários relatos positivos em relação ao uso do lodo de esgoto na agricultura, ainda pairam dúvidas em torno da qualidade deste resíduo, devido principalmente a possibilidade de ele apresentar concentrações elevadas de elementos tóxicos, metais pesados, e patógenos, principalmente ovos de helmintos. Isto ocorre em razão da diversidade da constituição deste resíduo, que está relacionada com sua origem.

Em virtude do risco ambiental, relacionado ao uso de lodo de esgoto em sistemas agrícolas, os órgãos de fiscalização ambiental estipularam concentrações máximas permitidas de metais pesados e patógenos nos resíduos que serão utilizados para este fim. As concentrações dos metais pesados são avaliadas por teores pseudototais destes elementos, no entanto são pouco representativas, havendo necessidade de estudar outros métodos para avaliar os metais pesados para subsidiar novos índices ambientais.

### **Hipótese e objetivos**

Para avaliar o efeito da aplicação de lodo de esgoto no solo e planta de milho, foi elaborada a hipótese científica: as doses de lodo de esgoto aplicadas anualmente

interferem na adsorção, disponibilidade e na associação às frações da matéria orgânica em relação aos metais pesados cádmio, cobre e cromo, devido ao teor de matéria orgânica adicionado ao solo por este resíduo.

Neste sentido, os principais objetivos deste trabalho foi estudar o comportamento do cádmio, cobre e cromo, em solo e plantas de milho; verificar como o resíduo adicionado influenciou no comportamento dos teores pseudototais, adsorvidos e disponíveis dos metais citados; avaliar seus teores pseudototais em planta e grãos de milho; e verificar se a quantidade destes elementos no solo interfere na produtividade de plantas de milho.

## **Revisão de literatura**

### **Lodo de esgoto na agricultura**

Um dos problemas ocasionados pelo crescimento urbano desordenado é a pouca infraestrutura na maioria das grandes cidades, resultando numa geração descontrolada de resíduos urbanos e esgoto sanitário, cujo descarte aleatório pode causar sérios danos ambientais e à saúde humana. No Brasil em 2008, 80% da população tem acesso à rede sanitária, gerando 8.460.590 m<sup>3</sup> por dia de esgoto, dos quais, pequena fração é tratada em estações de tratamento de esgoto (ETE's), sendo a maior quantidade lançada em rios, terrenos baldios, aterros sanitários, entre outros (IBGE, 2011).

No entanto, o crescente compromisso com as gerações futuras em relação ao uso de recursos naturais de maneira sustentável vem demandando políticas públicas no sentido de mitigar problemas históricos com águas servidas e esgotos sanitários. O tratamento destes efluentes gera um resíduo sólido, que apresenta variação na sua composição de acordo com a origem e o tipo de tratamento usado, que recebe o nome genérico de lodo de esgoto (CONAMA, 2006). Nas ETE's o resíduo orgânico é obtido por processos de separação, ativação e digestão aeróbica e/ou anaeróbica do esgoto (SILVA; SOUZA; POCOJESKI, 2008). O tratamento do esgoto sanitário nas ETE's gera um novo problema, relacionado à destinação final do lodo de esgoto, que

pode causar grande transtorno ao ambiente em função de sua composição química e biológica (BETTIOL; CAMARGO, 2000).

O uso do lodo de esgoto na agricultura é uma oportunidade de reaproveitamento deste material, tendo em vista a reciclagem dos nutrientes presentes na sua composição, constituindo uma das alternativas de destinação final mais promissora, principalmente para recuperação de áreas degradadas (CAMPOS; ALVES, 2008). O lodo de esgoto é rico em carbono orgânico e nutrientes de plantas, principalmente nitrogênio e fósforo, melhorando a qualidade química e física do solo (MELO et al., 2004).

Vários estudos têm sido realizados para conhecer os impactos ocasionados ao solo e ao ambiente e, em sua maioria, têm mostrado melhorias nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo (MELO et al., 1994; SIMONETE et al., 2003; GUERRINI; TRIGUEIRO, 2004; NASCIMENTO et al., 2004; CAMPOS; ALVES, 2008; CORRÊA et al., 2009; MERLINO et al., 2010).

Os atributos químicos, físicos e biológico do solo são de fundamental importância na manifestação de seu potencial produtivo, e várias práticas de manejo vêm sendo propostas no intento de melhorar ou recuperar estes atributos. Entre elas, a aplicação de lodo de esgoto é uma alternativa de reciclagem de nutrientes e uma fonte de carbono orgânico bastante promissora.

Contudo, apesar da aplicação do lodo de esgoto promove várias vantagens para as atividades agrícolas (MELO et al., 2004; MERLINO et al., 2010, NOGUEIRA et al., 2010), problemas relacionados aos patógenos e elementos-traço podem limitar sua aplicação, havendo necessidade de pesquisas, principalmente de longa duração, para a solução desta pendência.

Considerando que as regiões de clima tropical e subtropical apresentam predominância de solos muito intemperizados, que ao longo do tempo sofreram perdas de constituintes importantes como nutrientes de plantas e matéria orgânica, com redução na fertilidade do solo (BRADY, 1989), há necessidade de adotar práticas de manejos para recuperar ou incrementar seus atributos físicos, químicos e biológicos. Neste contexto, a matéria orgânica é responsável por boa parte da CTC destes solos (RAIJ, 1969) e sua biodegradação libera nutrientes para o crescimento das plantas. Assim, por ser rico em carbono orgânico, o lodo de esgoto vem se

mostrando excelente para uso na agricultura. Sua aplicação no solo pode promover maior retorno econômico, quando comparado à aplicação de fertilizantes minerais (DOU; ALVA; KHAKURAL, 1997; TRANNIN; SIQUEIRA; MOREIRA, 2005), considerando que na produção agrícola, grande parte dos gastos está relacionada à adubação mineral. Outro fator importante a considerar é a redução na quantidade de resíduos lançados aleatoriamente no ambiente.

Apesar do lodo de esgoto apresentar variação nas suas características conforme sua origem e processo de tratamento adotado na ETE, de maneira geral, possui pH próximo à neutralidade (6,0 a 7,0), teor de carbono orgânico de aproximadamente 30% (base seca), nitrogênio e fósforo em altas concentrações, além de também incluir enxofre, cálcio, magnésio, sódio e concentrações variadas de metais pesados como cádmio, níquel, chumbo, bário, dentre outros (TEDESCO et al., 2008). Em função da presença de metais pesados e agentes patogênicos, a legislação brasileira estabelece normas para uso de lodo de esgoto de origem sanitária na agricultura (CONAMA, 2006).

A preocupação com metais pesados em solos com aplicações de lodo de esgoto é crescente (IPPOLITO; BARBARICK, 2006; REVOREDO; MELO, 2006; MERLINO et al., 2010), tendo em vista sua fitodisponibilidade (NASCIMENTO et al., 2004; NOGUEIRA et al., 2010; MERLINO et al. 2010), o risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, com o risco de entrada dos mesmos na cadeia alimentar.

Com o intento de promover a qualidade de solos cultivados pelo uso do lodo de esgoto, e ao mesmo tempo diminuir os riscos ao ambiente e à saúde humana, órgãos de fiscalização ambiental como o CONAMA, através da resolução nº 375/2009, estabeleceu critérios para o uso de lodo de esgoto de origem residencial em atividades agrícolas, definindo doses a serem aplicadas em função do teor de nitrogênio, metais pesados e organismos patogênicos (Tabelas 1, 2 e 3).

Por mais que as instituições fiscalizadoras tenham estabelecido valores de referência para metais em lodo de esgoto, considera-se a necessidade de realizar estudos mais aprofundados relacionados à dinâmica dos metais pesados em solos. Grande parte dos metais pesados presentes no lodo de esgoto encontram-se adsorvidos especificamente em minerais e na matéria orgânica originária do próprio

resíduo, tendendo a permanecer em forma não fitodisponível após a adição ao solo (PIRES; MATTIAZZO, 2003).

Tabela 1. Teores máximos aceitáveis de metais pesados presentes no lodo de esgoto de origem residencial para uso na agricultura (CONAMA, 2006).

| <b>Substâncias inorgânicas</b> | <b>Concentração máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado (mg/kg, base seca)</b> |
|--------------------------------|---|
| <b>Arsênio</b>                 | 41  |
| <b>Bário</b>                   | 1300  |
| <b>Cádmio</b>                  | 39  |
| <b>Chumbo</b>                  | 300   |
| <b>Cobre</b>                   | 1500  |
| <b>Crômio</b>                  | 1000  |
| <b>Mercúrio</b>                | 17  |
| <b>Molibdênio</b>              | 50  |
| <b>Níquel</b>                  | 420   |
| <b>Selênio</b>                 | 100   |
| <b>Zinco</b>                   | 2800  |

Tabela 2. Carga teórica acumulada de substâncias inorgânicas permitida com a aplicação de lodo de esgoto (CONAMA, 2006).

| <b>Substâncias inorgânicas</b> | <b>Carga acumulada teórica permitida de substância inorgânica pela aplicação de lodo de esgoto ou produto derivado (kg/ha)</b> |
|--------------------------------|--|
| <b>Arsênio</b>                 | 30   |
| <b>Bário</b>                   | 265  |
| <b>Cádmio</b>                  | 4  |
| <b>Chumbo</b>                  | 41   |
| <b>Cobre</b>                   | 137  |
| <b>Crômio</b>                  | 154  |
| <b>Mercúrio</b>                | 1,2  |
| <b>Molibdênio</b>              | 13   |
| <b>Níquel</b>                  | 74   |
| <b>Selênio</b>                 | 13   |
| <b>Zinco</b>                   | 445  |



Tabela 3. Classificação de lodo de esgoto de acordo com a quantidade de patógenos (CONAMA, 2006).

| Tipo de lodo de esgoto ou produto derivado | Concentração de patógenos  |
|--|--|
| <b>A</b>                                   | Coliformes Termotolerantes < 10 <sup>3</sup> NMP/g de ST<br>Ovos viáveis de helmintos < 0,25 ovo/g de ST<br>Salmonella ausência em 10 g de ST<br>Vírus < 0,25 UFP ou UFF/g de ST |
| <b>B</b>                                   | Coliformes Termotolerantes < 10 <sup>6</sup> NMP/g de ST<br>Ovos viáveis de helmintos < 10 ovos/g de ST  |

ST: Sólidos totais; NMP: número mais provável; UFF: unidade formadora de foco e UFP: unidade formadora de placa.

### Metais pesados no solo

Uma das características mais importantes do solo está na sua produtividade, em relação as plantas, que é essencial para a sobrevivência dos seres humanos. Outro importante papel que o solo exerce é a capacidade de acumular poluentes, e isto pode ocasionar sérios problemas de ordem ambiental, haja vista que, se seu poder tampão for saturado, as águas subterrâneas podem ser contaminadas transferência de poluentes (AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Não se pode esquecer, também, da capacidade do solo em sequestrar o carbono da atmosfera, de fundamental importância no arrefecimento do aquecimento global.

Um dos fatores que podem limitar o uso do solo para fins produtivos é a presença de metais pesados, os quais podem tornar-se fitotóxicos para as culturas agrícolas e, através delas e/ou da ingestão direta de solo, entrar na cadeia trófica, resultando em riscos para a saúde humana e animal. Os sintomas de toxidez por metais pesados em plantas são diversos e específicos para cada elemento e planta,

entre estes sintomas, os mais pronunciados são: como clorose e atrofia foliar, redução do crescimento e enrolamento de folhas (CUNHA et al., 2008). Isto resulta em perdas do desenvolvimento vegetal e, por conseguinte de produtividade.

Os metais pesados possuem ciclo biogeoquímico dinâmico, sendo encontrados naturalmente na constituição do solo, graças a sua presença na composição das rochas que são materiais de origem dos solos. Apesar de normalmente se apresentarem em concentrações baixas no solo, podem oferecer sérios problemas como o aumento em seus teores. A elevação de sua concentração pode ser afetada por fenômenos naturais ou ações antropogênicas (McBRAIDE, 1994). O incremento de metais pesados em solos agricultáveis é resultado, principalmente, de aplicação de agrotóxicos, fertilizantes, resíduos orgânicos e inorgânicos, irrigação com águas contaminadas, entre outros (ALLOWAY, 1990).

O uso de lodo de esgoto na agricultura pode aumentar os teores naturais de metais pesados no solo, pois o resíduo apresenta constituição variada em relação a estes metais (REVOREDO; MELO, 2006).

Merlino et al. (2010) estudaram a aplicação de lodo de esgoto por 11 anos e observaram que doses de 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup> aumentaram os teores de alguns metais como bário, cromo e chumbo na camada superficial do solo. Contudo os teores foram muito baixos ou não detectáveis nas folhas, planta inteira e grãos de plantas de milho. Nogueira et al. (2010), em experimento de longa duração de aplicação de lodo de esgoto, também notaram que os solos que receberam maiores doses de lodo de esgoto apresentaram altos teores de bário. No entanto, a planta de milho não teve os teores elevados neste elemento.

A presença de metais pesados no solo e nas águas subterrâneas está ligada com o transporte destas espécies, que depende dos processos de interação com o solo, entre os quais se pode destacar a adsorção-dessorção como um processo muito importante (MOURA, 2006). As interações metal-solo são bastante complexas, envolvendo reações de precipitação, dissolução, adsorção, dessorção, complexação e oxi-redução, nas fases orgânica e inorgânica dos solos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

A adsorção é um processo reversível, no qual os íons na solução do solo são adsorvidos pelas partículas coloidais. Os mecanismos de adsorção, juntamente com

dessorção, precipitação e dissolução, são os mais importantes no processo de formação das espécies químicas na solução do solo (ALLEONI et al., 2009).

A adsorção pode ser considerada o principal processo para conhecer a disponibilidade de metais pesados (ALLOWAY, 1990; FORD et al., 2001; NASCIMENTO; FONTES, 2004), podendo fornecer informações sobre a solubilidade e mobilidade destes elementos no solo (NASCIMENTO; FONTES, 2004). Quanto maior a adsorção, comparada com a dessorção, menor será a lixiviação (FALONE; VIEIRA, 2004).

As reações de adsorção são influenciadas pelos atributos dos solos, destacando-se valores de pH e de potencial redox, textura, composição mineral, capacidade de troca de cátions (CTC), competição por sítios de adsorção, quelação, teor e qualidade dos compostos orgânicos na fase sólida e na solução do solo, além das propriedades específicas de cada metal (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Os metais pesados estão entre os poluentes inorgânicos mais tóxicos que ocorrem em solos. Neste grupo se enquadram elementos com densidade maior que  $6 \text{ g cm}^{-3}$  ou que possuem número atômico maior que 20 (COSTA et al., 2006). Esta expressão engloba um conjunto heterogêneo de elementos composto por metais, semi - metais e não - metais, empregada para designar elementos poluentes do solo, ar, água e alimentos (SOARES, 2004). Outra denominação que este grupo de elementos recebe é de elementos - traço ou metais - traço.

Uma vez presente no solo, no ar ou na água, seja por ocorrência natural ou não, o metal pesado pode adentrar a cadeia alimentar e, ao atingir concentrações elevadas nas plantas, animais e homens, causar problemas de toxidez, diminuindo a produtividade no caso de plantas e animais, e ainda, causar doenças nos humanos, podendo culminar em morte. Neste sentido, a contaminação ambiental por metais pesados tornou-se preocupação mundial (UCHIMIYA et al., 2010a,b).

Alguns países têm se preocupado em definir as concentrações de metais pesados que podem ocorrer em solos, água e alimentos diversos, diminuindo o risco de intoxicações pela ingestão (MELO; MELO; MELO, 2013). Nos últimos anos, órgãos ambientais brasileiros estabeleceram normas para o uso de resíduos na agricultura, visando evitar contaminações. Estes órgãos de fiscalização ambiental atribuíram valores orientadores para metais pesados (Tabela 4), a fim de manter a

qualidade do solo e da água (CETESB, 2005; CONAMA, 2009), assim como para o lodo de esgoto usado na produção agrícola (CONAMA, 2006), considerando principalmente o teor “total” destes elementos químicos, como parâmetro de comparação.

Na literatura, existem autores que não concordam que o teor “total” de metais pesados seja um índice determinante para avaliação ambiental (COSTA et al., 2006), pois concentrações elevadas de metais em solos não implicam em sua pronta disponibilidade para serem absorvidos, haja vista que estes elementos podem estar adsorvidos por componentes do solo que alteram sua disponibilidade para as plantas (KABATA-PENDIAS, 2000).

Em relação a denominação teor “total”, esta gera uma grande discussão no meio científico, principalmente relacionado ao método de obtenção deste teor, pois para ser considerado teor total haveria necessidade de uma digestão com ácido que digerisse todo o material orgânico e mineral, o que não ocorre na maioria dos casos. Neste trabalho o método utilizado não permitiu a digestão completa do material, neste sentido, adotaremos a denominação teor pseudototal.

Os teores de metais pesados disponíveis podem ser parâmetros importantes para avaliação de áreas contaminadas, considerando que apenas uma fração destes elementos está disponível para absorção pelas plantas (CALVET et al., 1990; KABATA-PENDIAS, 1992; COSTA et al., 2006), pois estes elementos podem ser adsorvidos nas entre camadas de minerais de argila, em óxidos, ou serem complexados pela matéria orgânica ou outros atributos químicos e físicos do solo, tornando-os menos disponíveis (SPOSITO et al., 1982).

A disponibilidade e a mobilidade dos metais pesados são fortemente influenciadas por processos químicos e bioquímicos (HE et al., 2000). A movimentação, tanto no sentido horizontal como no vertical é influenciada por aspectos ambientais, como interferência climática, e reflete na disponibilidade destes elementos as plantas (SCHULIN et al., 2007).

O estudo de disponibilidade é indispensável quando se trata de metais pesados no solo, pois esta determinação avalia a possibilidade desses elementos serem absorvidos pelas plantas e entrarem na cadeia alimentar (CAMARGO et al., 2001).

Os metais que se encontram na forma solúvel como íons livres, complexos solúveis com ânions orgânicos ou inorgânicos, são facilmente absorvidos pelas plantas ou lixiviados pelo perfil do solo. Já os metais na forma trocável são adsorvidos por forças eletrostáticas à matéria orgânica ou minerais presentes no solo (COSTA et al., 2006).

Em algumas áreas contaminadas por metais pesados, busca-se a recuperação para melhorar a qualidade ambiental, e uma das técnicas atualmente utilizadas chama-se biorremediação, que consiste no uso de plantas e/ou da comunidade microbiana para extrair contaminantes do solo (MARQUES; AGUIAR; SILVA, 2011).

Tabela 4. Valores orientadores de metais pesados para solo, de acordo com a resolução 420 CONAMA (2009) e decisão de diretoria n° 195/2005-E da CETESB (2005).

| Elementos<br>Traço | Referência<br>de qualidade (VRQ) | de<br>Prevenção<br>(VP) | Investigação (VI)              |             |            | Água<br>subterrânea<br>Intervenção<br>---µl L <sup>-1</sup> --- |
|--------------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------|------------|---|
|                    |                                  |                         | Agrícola                       | Residencial | Industrial |   |
|                    |                                  |                         | -----mg kg <sup>-1</sup> ----- |             |            |   |
| As                 | 3,5                              | 15                      | 35                             | 55          | 150        | 10  |
| Ba                 | 75                               | 150                     | 300                            | 500         | 750        | 700   |
| Cd                 | <0,5                             | 1,3                     | 3                              | 8           | 20         | 5   |
| Cr                 | 40                               | 75                      | 150                            | 300         | 400        | 50  |
| Cu                 | 35                               | 60                      | 200                            | 400         | 600        | 2000  |
| Hg                 | 0,05                             | 0,5                     | 12                             | 36          | 70         | 1   |
| Mo                 | <4                               | 30                      | 50                             | 100         | 120        | 70  |
| Ni                 | 13                               | 30                      | 70                             | 100         | 130        | 20  |
| Pb                 | 17                               | 72                      | 180                            | 300         | 900        | 10  |
| Se                 | 0,25                             | -                       | -                              | -           | -          | 10  |
| Zn                 | 60                               | 300                     | 450                            | 1000        | 2000       | 5000  |

No caso da utilização de plantas para implementar a biorremediação, faz-se necessário verificar o poder da espécie vegetal para extração de metais pesados, pois a cultura deve ser bastante tolerante a metais (COSTA et al., 2006). Este tipo de manejo ambiental é demorado, mas vem se mostrando eficaz e de baixo custo. Algumas espécies vegetais, já vem sendo usadas para fins de biorremediação. A mostarda vem sendo usada para extração de chumbo em solos, girassol e mamona também tem se apresentado como potencial extrator de metais pesados

(COSCIONE; BERTON, 2009).

Apesar de os metais pesados serem geralmente considerados tóxicos, alguns destes elementos atendem aos critérios de essencialidade às plantas, aos animais e aos homens, permitindo o funcionamento normal das rotas metabólicas (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Alguns elementos potencialmente tóxicos apresentam baixo potencial de entrada na cadeia alimentar, uma vez que o aumento severo da absorção provoca a morte da planta antes que o mesmo seja transferido para o próximo nível trófico (RIBEIRO-GRANJA, 2009).

### **Cádmio**

O cádmio é um elemento químico de símbolo Cd, número atômico 48 e massa atômica  $112,4 \text{ g mol}^{-1}$ . À temperatura ambiente, o cádmio encontra-se no estado sólido.

O Cd é um elemento relativamente raro e não ocorre na natureza na forma pura, estando associado a sulfetos em minérios de Zn, Pb e Cu. Sua concentração na crosta terrestre é da ordem de  $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ . (MELO; MELO; MELO, 2013). Pelo seu uso industrial, há grande possibilidade do Cd aparecer nos esgotos domésticos.

O principal fator determinante da concentração de Cd em solo não submetido à ação antropogênica é a composição química da rocha de origem (KER, 1995; CAMPOS et al., 2003).

O Cd é considerado um dos mais móveis metais pesados, mas os resultados de pesquisa para avaliar sua mobilidade no perfil do solo tem sido contraditórios, deixando claro que o comportamento depende das condições que este se encontra. No solo, o Cd pode ser biodisponibilizado, acumulando-se nas plantas, ou lixiviado, poluindo as águas subterrâneas, comprometendo, assim, os suprimentos de água potável (PIERANGELI et al., 2005).

### **Cobre**

O cobre é um elemento químico de símbolo Cu e de massa atômica  $63,6 \text{ g mol}^{-1}$ . À temperatura ambiente o cobre encontra-se no estado sólido. É um metal de transição do grupo 1 B da tabela periódica.

O cobre ocorre em todas as rochas da crosta terrestre. Entre os metais

pesados, é um dos menos móveis no solo, devido a sua forte adsorção aos colóides orgânicos e inorgânicos do solo. Na matéria orgânica, o cobre é retido pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos estáveis (SILVA; SÁ MENDONÇA, 2007).

Este elemento é caracterizado como essencial às plantas, ou seja, estas necessitam de Cu para completar seu ciclo; logo, suas formas de ocorrência no solo são de grande importância na prática agrônômica, mas em elevadas concentrações pode causar toxidez. A contaminação de solos por cobre ocorre através de materiais que contêm este elemento, como fertilizantes, resíduos municipais ou industriais e por emissões industriais.

### **Cromo**

O elemento químico cromo, de símbolo Cr, é um metal de transição branco, cristalino, com baixa maleabilidade e ductibilidade, possui número atômico 24 e massa atômica relativa  $51,996 \text{ g mol}^{-1}$ , e está localizado no grupo VI-B da tabela da periódica.

Este elemento, em baixas concentrações não oferece risco às plantas. Contudo, quando sua concentração atinge níveis elevados pode causar sérios danos ambientais tornando-se tóxico.

Assim como o cobre, o cromo também é encontrado em todas as rochas da crosta terrestre, difundindo-se no solo, na água e nos materiais biológicos. Este elemento, na valência +6, é fracamente adsorvido e relativamente móvel no solo, além de extremamente tóxico e carcinogênico para seres humanos. Por outro lado, quando este metal é reduzido para a valência +3, torna-se pouco móvel por ser fortemente adsorvido aos colóides do solo e formar facilmente precipitados insolúveis (COSTA et al., 2004). Os teores de Cr no solo refletem a natureza do material de origem e a participação antrópica.

### **Influência da matéria orgânica em relação aos metais pesados**

A disponibilidade de metais pesados no solo pode ser influenciada pelo teor de matéria orgânica assim como sua qualidade. Pois, a capacidade de reter íons e de tamponamento da solução que os solos apresentam é influenciado pelo teor da

matéria orgânica (CANELLAS et. Al., 1999). A interação da fração orgânica com macro e micronutrientes, metais pesados, pesticidas, minerais de argila e óxidos controla o “status químico” do sistema solo e a disponibilidade destes compostos orgânicos.

Quando as moléculas de solvatação de um cátion na solução de um solo se orientam e estabelecem interações eletrostáticas com os grupamentos funcionais da matéria orgânica, é formado um complexo de esfera externa. Esta é a natureza específica de metais alcalinos terrosos, e a capacidade de fornecimento de nutriente prontamente disponível às plantas pelo húmus do solo (CANELLAS et al., 2008).

A importância das reações de complexação da matéria orgânica com cátions é expressa pelo aumento na solubilidade e no transporte de cátions com a formação de compostos solúveis. A diminuição da concentração de metais pesados na solução do solo com a formação de complexo de esfera interna demonstra o papel da atenuação da toxidez de metais pesados que a matéria orgânica apresenta. Com a participação do intemperismo de rochas e minerais primários e, em solos ácidos intemperizados com a complexação do  $Al^{3+}$  (MENDONÇA, 1995), as reações de complexação participam da maioria dos processos pedogenéticos e dos principais fenômenos químicos da solução do solo com interesse agrícola (CANELLAS et al., 2008).

Canellas et al. (1999) observaram que os ácidos húmicos extraídos de fontes como composto de lixo urbano e lodo de esgoto mostraram grande capacidade de adsorção de Cu e Cd, verificado em cada ponto utilizado para a construção de isotermas, também verificaram, com o uso de espectroscopia da região do infravermelho, que a adsorção de Cu em ácidos húmicos é específica, envolvendo grupamentos carboxílicos com alta energia de ligação e, para Cd, principalmente, interação com agrupamento OH. Costa et al. (2007), em experimento de fracionamento sequencial de Cd, observaram que o metal ficou retido nas frações da matéria orgânica e nas frações residuais, ficando assim menos disponível.

A presença de matéria orgânica sobre os coloides minerais 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, enquanto os grupos carboxílicos e OH fenólicos são pouco ativos na adsorção de ânions (SAADA et al., 2003).

O efeito da adição de matéria orgânica na disponibilidade de metais pesados depende da qualidade da matéria orgânica e do teor de sais, pH do solo, tipo de solo e do metal em questão. A matéria orgânica menos humificada promove o aumento da biomassa microbiana, que acelera a degradação de contaminantes no solo (STEVENSON, 1994). Santos e Rodella (2007) ao analisarem a adição a turfa solamáx e concentrados a base de substâncias húmicas (CHM) em solos contaminados por Zn, Cu, Mn, Pb e B e cultivados com mostarda, verificaram que a turfa e CHM reduziram o efeito tóxico do solo. Alleoni et al. (2010) observaram que a complexação do alumínio por compostos orgânicos de alto peso molecular reduziu a fitotoxicidade do elemento.

### Referências bibliográficas

- AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoções de metais pesados de efluentes indústrias por aluminossilicatos. **Química Nova**. v.25, n.6b p. 1145-1154, 2002.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMBRI, M.A.; CAIRES, E.F.; GARBUJO, F.J. Acidity and aluminum speciation as affected by surface liming in tropical no-till soils. **Soil Science Society of American Journal**,74: 1010–1017, 2010.
- ALLEONI, L.R.F; MELLO, J.W.V. & ROCHA, W.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo/parte II aplicações**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. Cap. XII, p.70-129.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York. John Wiley & Sons, 1990. 339p.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, R. O. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo/parte II aplicações**. Viçosa, MG:SBCS, 2009, p.249- 312.
- BERTONCINI, E.I. & MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista brasileira de ciências do solo**, v.23, p.737-744, 1999.]
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p.109-141.

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

CALVET, R.; BOURGEOIS, S.; MSAKY, J. J. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. **International Journal Environmental Analytical Chemistry**, v.39, p.31-45, 1990.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E. ; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. V.; ABREU, C. A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal, CNPq/FAPESP/POTAFOS, p. 89-119, 2001.

CAMPOS, F. S.; ALVES, M. C. Uso de lodo de esgoto na reestruturação de solo degradado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 4, p. 1389-1397, 2008.

CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G. & CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian latosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 34:547-557, 2003.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. & AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A., Ed. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre, Metrópole, 2008.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MORAES, A.; RUMJANEK, V. M. Adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ , em ácidos húmicos extraídos de resíduos urbanos de origem urbana. **Ciências Rural**, 29:21-26, 1999.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo** – 2005. Decisão de diretoria nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 420**, Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília. 2009.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). Critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 30 de agosto de 2006. (**Resolução nº 375**, de 29 de agosto de 2006).

CORRÊA, J. C.; BULL, L. T.; CRUSCIOL, C. A. C.; MORAES, M. H. Alteração de atributos físicos em latossolo com aplicação superficial de escória de aciaria, lama cal, lodos de esgoto e calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 2, p. 263-272, 2009.

COSCIONE, A.R.; BERTON, R.S. Barium extraction potencial by mustard, sunflower and castor bean. **Scientia Agricola**, v66, p59-63, 2009.

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

COSTA, N. C.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Contaminantes do solo e o meio ambiente. **Fundamentos de Química do Solo**. 2ª ed. Porto Alegre: Gênese, 2004, p.239-279.

COSTA, N. C.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Contaminantes do solo e o meio ambiente. In **Fundamentos de Química do Solo**. 3ª ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006, p.285. 2006.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. M.; ACCIOLY, A. M. A.; SILVA, A. J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.32, p.1319-1328, 2008.

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

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v.27, p.849-854, 2004.

FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, v.74, p.41-62, 2001.

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

GUERRINI, I. A.; TRIGUEIRO, R. M. Atributos físicos e químicos de substratos compostos por biossólidos e casca de arroz carbonizada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 6, p. 301-322, 2004.

HE, Z. L.; ALVA, A. K.; CALVERT, D. V.; BANKS, D. J. Effects of leaching solution properties and volume on transport of metals and cations from a Riviera fine sand. **Journal Environmental Science Health**, Amsterdam, v.35, p.981-998. 2000.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. Pesquisa nacional de saneamento básico 2008. **Atlas de saneamento básico 2011**.  
<http://www.ibge.gov.br> . Acessado em: 10/02/2013.

IPPOLITO, J. A.; BARBARICK, K. A. Biosolids affect soil barium in a dryland whent agroecosystem. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 35, n. 6, p. 2333-2341, 2006.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Flórida: CRC Press, 1992.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. Florida: CRC Press, p.315, 2000.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H.; **Trace elements in soils and plants**, Boca Raton: CRC Press, 1984

KER, J. C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil**. UFV, Viçosa, 1995. (tese de doutorado).

MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C.; SILVA, J. J. L. S. Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos contaminados. **Revista Brasileira Ciências Solo**, 35:1-11, 2011.

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

MELO, G. M. P.; MELO, V.P. & MELO, W. J. **Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola**. 98p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso em: 04 nov. 2013.

MELO, V.P.; BEUTLER, A.N.; SOUZA, Z.M.; CENTURION, J.F. & MELO, W.J. Atributos físicos de Latossolos adubados durante cinco anos com biossólido. **Pesq. Agropec. Bras.**, 39:67-72, 2004.

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

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

Mendonça, E.S. Oxidação da materia organica e sua relação com diferentes formas de alumínio de latossolos. **Revista brasileira de ciências do solo**, v.17, p.25-30, 1995.

MERLINO, L. C. S.; Melo, W. J.; MACEDO, F. G. ; GUEDES, A. C. T. P. ; RIBEIRO, M. H.; Melo, V. P.; Melo, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em Latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.2031-2039, 2010.

MOURA, M. C. S. de; LOPES, A. N. C.; MOITA, G. C.; MOITA NETO, J. M. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. **Quimica Nova**, Vol. 29, N. 3, 429-435, 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**, 28, p.385-392, 2004.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.28, p.965-971, 2004.

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

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; COSTA, E. T. S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v 29, p.523-532, 2005.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E. Biosolids conditioning and the availability of Cu and Zn for rice. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.60, n. 1, p.161-166, 2003.

RAIJ, B. van. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. **Bragantia**, Campinas, v.28, n. 8, p. 85-112, 1969.

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

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

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.

SCHULIN, R.; CURCHOD, F.; MONDESHKA, M.; DASKALOVA, A.; KELLER, A. Heavy metal contamination along a soil transect in the vicinity of the iron smelter of Kremikovtzi (Bulgaria). **Geoderma**, v.140, p.52–61, 2007.

SILVA, I. R.; SÁ MENDONÇA, E. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R.F.et al. (Eds) **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v 1, 2007. 1017p.

SILVA, L. S. de; SOUSA, R. O. de; POCOJESKI, E. Dinâmica da matéria orgânica em ambientes alagados. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Org.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008, v. 1, p. 525-543.

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

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (K<sub>d</sub>) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. Piracicaba, 2004. 202p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

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

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

TEDESCO, M. J.; SELBACH, P. A.; GIANELLO, C.; CAMARGO, F. A. O. Resíduos orgânicos no solo e os impactos no ambiente. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F.A.O. (Org.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. v. 1, p. 113-135.

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

UCHIMIYA, M.; LIMA, I. M.; KLASSON, K. T.; WARTELLE, L. H. (2010a) Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. **Chemosphere** 80:935–940.

UCHIMIYA, M.; LIMA, I. M.; KLASSON, T.; CHANG, S.; WARTELLE, L. H.; RODGERS, J. E. (2010b) Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. **J Agric Food Chem** 58:5538–5544.

## **CAPITULO 2 - Cádmio, cobre e cromo, adsorvidos e associados a frações da matéria orgânica em experimento de longa duração com lodo de esgoto**

**Resumo** – O uso de lodo de esgoto em áreas agrícolas vem sendo proposto como a alternativa mais viável para destinação final deste resíduo, embora a presença de metais pesados possa limitar seu uso na agricultura. O objetivo do trabalho foi avaliar adsorção, os teores pseudototais no solo e associados às frações da matéria orgânica, para os metais pesados Cd, Cu e Cr e efeito da dose de lodo de esgoto aplicado no solo por quinze anos. O experimento foi instalado em condições de campo, em blocos ao acaso, em Latossolo Vermelho eutroférico submetido aos tratamentos T1=0, T2=5, T3=10 e T4=20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto (base seca) em cinco blocos. As amostras de solo foram coletadas da camada superficial, 0,00-0,05 m, e procederam-se extrações fracionadas da matéria orgânica e estudos de adsorção, para avaliar o comportamento dos metais Cd, Cu e Cr. Para a construção das isotermas de adsorção utilizaram-se os modelos de Langmuir e Freundlich, tendo os dados experimentais se ajustado perfeitamente aos modelos. As doses de lodo de esgoto não influenciaram a capacidade máxima de adsorção de Cd, Cu e Cr, os teores pseudototais de Cd, Cu e Cr não foram incrementados pelas doses de lodo de esgoto e os metais Cd, Cu e Cr associaram-se melhor com o ácido fúlvico.

**Termos de indexação:** Isotermas, poluição, Langmuir, Freundlich

### **Introdução**

O lodo de esgoto apresenta altos teores de matéria orgânica e nutrientes, os quais, agregam melhorias nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo e um bom desenvolvimento nas plantas cultivadas (BETTIOL et al., 1983; MERLINO et al., 2010), sendo utilizado com frequência para recuperação de áreas degradadas (SAMPAIO et al., 2012).

Apesar do lodo de esgoto apresentar vantagens para sua utilização agrícola, alguns fatores ainda limitam seu uso, pois este resíduo pode conter patógenos e

metais pesados, os quais podem causar danos ao ambiente e à saúde humana (LOBO et al., 2012).

Com o intento de garantir a qualidade do ambiente, os órgãos ambientais como CETESB (2005) e CONAMA (2006) definiram critérios e procedimentos para o uso agrícola do lodo de esgoto, e estabeleceram concentrações aceitáveis de metais pesados neste resíduo.

Essas concentrações são avaliadas por determinação dos teores pseudototais de metais pesados presentes no lodo, o que é questionado, pois da concentração dos metais pesados presentes no lodo de esgoto, quando incorporado ao solo, apenas uma parte é prontamente disponível para as plantas ou para ser lixiviado no perfil do solo, podendo causar dano ambiental. A outra fração seria adsorvida aos coloides do solo (COSTA et al., 2006), o que torna necessário estudos relacionados a adsorção destes elementos no solo.

A adsorção controla a disponibilidade e a solubilidade de contaminantes no solo, mostrando-se excelente indicador para investigação da dinâmica dos metais pesados (NASCIMENTO; FONTES, 2004). É um processo reversível no qual os íons da solução do solo são adsorvidos pelas partículas coloidais minerais e orgânicas, sendo considerado o mais importante mecanismo regulador da concentração de metais pesados na solução do solo. De acordo com Pierangeli et al. (2009) a adsorção de metais aos coloides do solo influencia na imobilização destes no perfil do solo e diminui os impactos ambientais.

A mobilidade de cada metal, no solo, varia de acordo com sua espécie química e propriedades do solo. Lima e Guilherme (2001) destacam que o Cd e o Cu possuem mobilidade baixa a moderada, já o Cr pode apresentar mobilidade baixa, moderada e alta. Isto está diretamente ligado ao complexo sortivo ou às cargas elétricas do solo.

Em solos tropicais, a principal responsável por cargas elétricas presentes no solo é a matéria orgânica (SOARES et al., 2008), devido a consideráveis perdas de cargas sofridas pelos coloides minerais em consequência do intemperismo químico.

Segundo Amaral Sobrinho et al. (2009) a fração de carbono orgânico do lodo de esgoto resistente a decomposição, pode formar complexos quelatos com metais proporcionando redução da disponibilidade deste elementos às plantas e ao



ambiente. Contudo, a fração de ácidos orgânicos solúveis pode formar complexos solúveis com metais pesados aumentando a solubilidade destes elementos (CANELLAS et al., 1999).

O objetivo do trabalho foi avaliar a adsorção, os teores pseudototais no solo e associados às frações da matéria orgânica, para os metais pesados Cd, Cu e Cr, e a influência das doses de lodo de esgoto aplicados no solo por quinze anos consecutivos.

## Material e métodos

O experimento foi instalado no início do ano agrícola 1997/98, sendo conduzido em condições de campo por quinze anos, em Latossolo Vermelho eutroférico, na Fazenda Experimental da Universidade Estadual Paulista (UNESP), em Jaboticabal, Estado de São Paulo, nas coordenadas geográficas 21 ° 15 ' 22 " S e 48 ° 15 ' 18 " W e altitude 618 m.

No primeiro ano, os tratamentos com lodo foram: T1 = 0 (tratamento controle, sem aplicação de lodo de esgoto e sem fertilização mineral); T2 = 2,5; T3 = 5,0; e T4 = 10,0 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca. O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, com quatro tratamentos, doses de lodo de esgoto, e cinco blocos, totalizando 20 parcelas de 60 m<sup>2</sup> cada.

A partir do segundo ano, as parcelas controle receberam adubação mineral de acordo com a análise química do solo e as recomendações para a cultura do milho, prescritas em Raij et al. (1996). A partir do quarto ano, a dose de 2,5 foi alterada para 20 Mg ha<sup>-1</sup>, sendo que, após quinze anos de experimento com aplicações anuais de lodo de esgoto, no 15º ano agrícola acumularam-se nos tratamentos 1, 2, 3 e 4, doses de 0, 75, 150 e 247,5 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca, respectivamente.

O milho (*Zea mays*) foi a cultura usada nos seis primeiros anos, no sétimo ano a cultura utilizada foi o girassol (*Helianthus annuus*) e no oitavo ano crotalária (*Crotalaria juncea*). A partir de então vem sendo cultivado milho.

No ano agrícola 2011/2012, ano de instalação do 15º ano agrícola do experimento, procedeu-se primeiramente coleta de amostras de solo na camada

superficial de 0,0-0,20 m, em todos os tratamentos, para análises químicas de fertilidade, as quais foram feitas de acordo com métodos descritos por Rajj et al. (2001) (Tabela 1). Em seguida, foi realizada no tratamento 1 (controle), adubação com NPK de acordo com recomendações para produção de 80 kg ha<sup>-1</sup>, descritas em Rajj et al. (1996) para cultura do milho, espécie vegetal cultivada no 15° ano do experimento.

Tabela 1. Caracterização química do solo tratado com lodo de esgoto, antes da 15ª aplicação de lodo de esgoto.

| Tratamento | P resina            | MO                 | pH  | K <sup>+</sup>                                | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | H+Al | SB   | CTC  | V  |
|------------|---------------------|--------------------|-----|---|------------------|------------------|------|------|------|----|
|            |                     |                    |     |   |                  |                  |      |      |      |    |
|            | mg dm <sup>-3</sup> | g dm <sup>-3</sup> |     | -----mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----- |                  |                  |      |      |      | %  |
| T1         | 100                 | 26                 | 5,4 | 4   | 40               | 17               | 34   | 61,0 | 95   | 64 |
| T2         | 34                  | 22                 | 5,1 | 2,6   | 23               | 15               | 38   | 40,6 | 78,6 | 52 |
| T3         | 86                  | 26                 | 5,2 | 3,1   | 28               | 16               | 38   | 47,1 | 85,1 | 55 |
| T4         | 88                  | 26                 | 4,7 | 2,3   | 21               | 13               | 52   | 36,3 | 88,3 | 41 |

T1=0, T2=5, T3=10 e T4=20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca.

O lodo de esgoto utilizado no 15° ano foi obtido na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), localizada no Município de Monte Alto, Estado de São Paulo, o qual apresentou concentrações pseudototais, conforme método EPA 3050 B (USEPA, 1996), de 5,60; 246,65 e 546,54 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, Cu e Cr, respectivamente. Estas concentrações estão dentro do limite permitido para o uso agrícola de lodo de esgoto, conforme a resolução nº 375 do CONAMA (2006). O resíduo foi aplicado a lanço e incorporado por meio de gradagem superficial.

Após a aplicação do lodo, as parcelas foram sulcadas em espaçamento de 90 cm, e procedeu-se a fertilização mineral com sulfato de amônio e cloreto de potássio. As parcelas que receberam as doses de 5, 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo, foram adubadas apenas como cloreto de potássio.

O milho (BT híbrido Impacto Víptera) foi semeado após a fertilização mineral, e, quando as plântulas apresentavam cerca de 20 cm de altura, foi realizado desbaste, deixando 5–7 plantas por metro.

Aos 60 dias após a emergência das plantas de milho foram coletadas amostras de solo, e partindo do pressuposto que a matéria orgânica encontra-se na

camada mais superficial, coletou-se solo na profundidade de 0,00-0,05 m e em cada parcela foram retiradas dez amostras simples, para formar uma amostra composta. Estas foram secas ao ar e peneiradas através de malha de 2 mm, para fins de análises químicas.

As determinações das concentrações pseudototais de Cd, Cu e Cr foram feitas em extratos obtidos por digestão com  $\text{HNO}_3$  em forno de microondas, conforme o método EPA 3051A (USEPA, 1996).

Os ensaios de adsorção foram realizados em bateladas “tipo batch de laboratório”, sendo conduzidos com base no protocolo experimental sugerido por Harter e Naidu (2001) e modificados por Mouta et al. (2008), Soares et al. (2008) e Soares et al. (2009). A cada 2 g de terra fina seca ao ar (TFSA) foram adicionados 20 mL de solução eletrolítica suporte de  $\text{NaNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (relação 1:10), contendo as concentrações de 0; 12,5; 25; 50; 100 e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cd, Cu e Cr, nas formas de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ , respectivamente. As soluções foram preparadas com água ultrapurificada e as suspensões (solo + solução) foram agitadas por 24 h em agitador horizontal a  $12,57 \text{ rad s}^{-1}$ . Após a agitação e subsequente repouso de 24 h, foram retirados 8 mL das suspensões para centrifugação a  $1.256,64 \text{ rad s}^{-1}$  por 15 minutos.

As concentrações de Cd, Cu e Cr adsorvidas ao solo foram estimadas utilizando-se a expressão:

$$\text{Ads} = C_0 - C_{\text{eq}},$$

Em que: Ads é a quantidade de íons adsorvidos pela fase sólida,  $C_0$  é a concentração de contaminante da solução colocada em contato com o solo,  $C_{\text{eq}}$  é a concentração de contaminante na solução após o equilíbrio.

Os resultados obtidos foram ajustados às isotermas de adsorção de Langmuir com a equação:

$$\text{Ads} = (\text{Ads}_{\text{max}} K_L C_{\text{eq}}) / (1 + K_L C_{\text{eq}}),$$

Em que: Ads = quantidade de íon adsorvida ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $\text{Ads}_{\text{max}}$  = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg Kg}^{-1}$ );  $C_{\text{eq}}$  = concentração do íon na solução de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); e  $K_L$  = constante relacionada à energia da ligação do íon no solo ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Os resultados foram ajustados também às isotermas de Freundlich, com a equação:

$$Ads = K_F(C_{eq})^n,$$

Em que: Ads = quantidade de íon adsorvida ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $K_F$  = coeficiente de Freundlich, indica a adsorção do metal no solo; e n = indica a reatividade dos sítios de troca, está relacionado com a declividade da curva (SODRÉ et al., 2001).

O fracionamento da matéria orgânica das amostras de solo foi feito conforme descrito em Duarte (1994), separando as frações de acordo com sua solubilidade: o ácido fúlvico, solúvel em meio ácido, o ácido húmico, solúvel em meio alcalino e a matéria húmica, insolúvel tanto em meio ácido quanto alcalino. Para a determinação dos teores totais de Cd, Cu e Cr, associados a estas frações, foi realizada digestão com  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$  em chapa aquecida, conforme o método EPA 3050B (USEPA, 1996).

As determinações dos elementos Cd, Cu e Cr foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica, usando o modo chama de ar acetileno para Cd e Cu, e chama de ar acetileno-óxido nitroso para Cr.

O carbono orgânico das frações ácido húmico e ácido fúlvico foi determinado pelo método Walkley Black modificado descrito em Raj et al. (2001).

Os resultados foram submetidos à análises estatísticas de variância e, nos casos em que o teste F foi significativo procedeu-se a comparação entre as médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Foi necessário realizar transformação pelo método  $\sqrt{x}$  nas variáveis  $Ads_{max}$ , KL, KF e AH de Cd;  $Ads_{max}$ , KL, n, MH e AH de Cu; e KF, MH, AH e AF de Cr, as quais a princípio não apresentaram distribuição normal dos dados. O software estatístico utilizado para estas análises foi o Assistat 7.7. Para a construção das isotermas de adsorção foi utilizado o software Statistica versão 9.1.

## Resultados e discussão

As isotermas de adsorção de Cd, Cu e Cr, estão nas figuras 1, 2 e 3. Os modelos empíricos de Langmuir e de Freundlich descreveram perfeitamente o resultado, apresentando altos coeficientes de determinação ( $p > 0,01$ ).

Nos experimentos de adsorção de Cd, Cu e Cr, para todos os tratamentos, obtiveram-se curvas do tipo L, de acordo com a classificação de Giles (1974), que descreve quatro tipos de isotermas de adsorção: S – “Spherical”/Sigmoidal, L –

Langmuir, H – “High Affinity”/Alta Afinidade e C – “Constant Partition”/Constante. No geral, as isotermas do tipo L evidenciam que os sítios de adsorção são saturados e tendem a diminuir com o aumento da concentração na solução de equilíbrio (FALONE; VIEIRA, 2004). Curvas do tipo L são encontradas com frequência em estudos de adsorção de metais por coloides do solo (MOUTA et al., 2008; SOARES et al., 2008; SOARES et al., 2009; LINHARES et al., 2009).

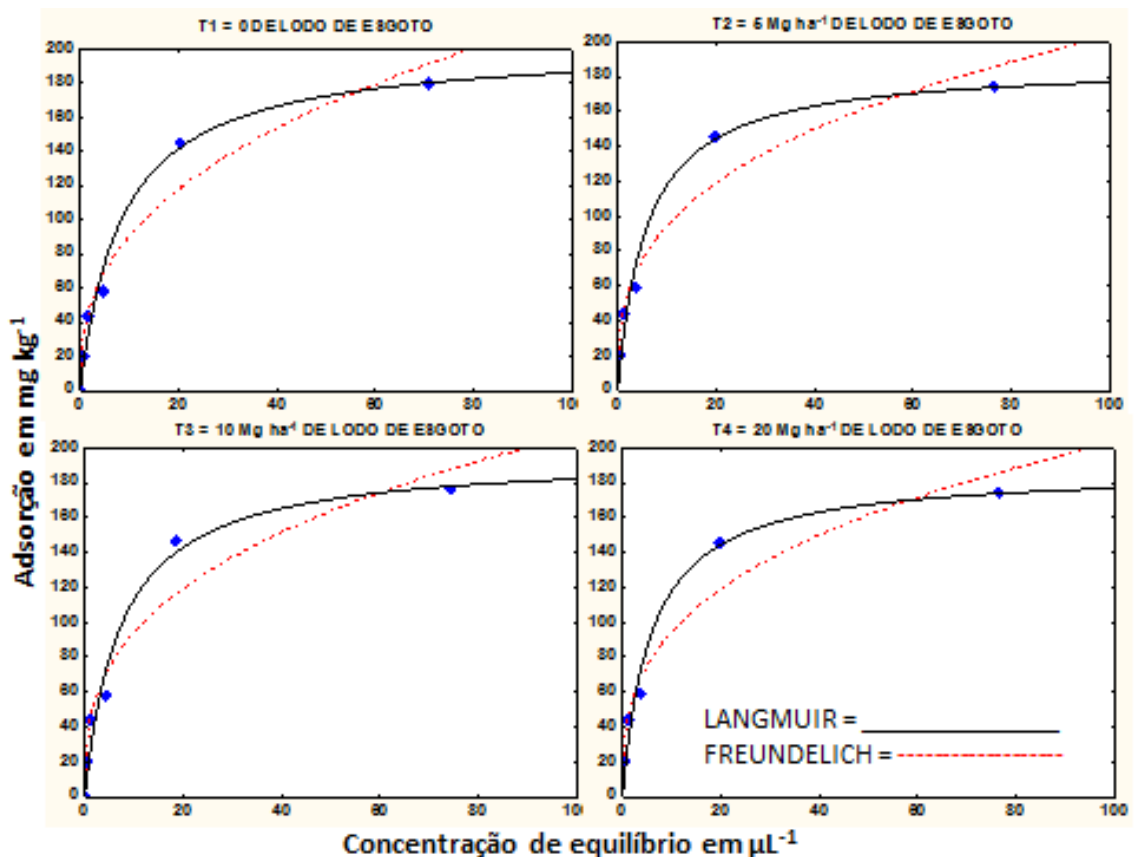


Figura 1. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o metal Cd.

Para Cd, os dados de adsorção ajustaram-se tanto a isoterma de Langmuir como a de Freundlich, apresentando coeficiente de determinação, em sua maioria, acima de 0,78 e 0,97 para Freundlich e Langmuir, respectivamente. Pierangeli et al. (2009), ao utilizarem as isotermas de Langmuir e Freundlich para avaliar os efeitos de fosfato e calcário na sorção dos metais Cd e Pb, constataram que o melhor ajuste dos dados foi observado na isoterma de Freundlich. Altos coeficientes de determinação foram relatados por Nascimento e Fontes (2004); Mouta et al. (2008); Soares et al. (2008) e Oliveira et al. (2010), e isto indica que estes modelos são

adequados às diversas condições de solos e diferentes elementos químicos (NASCIMENTO; FONTES, 2004).

Em relação às estimativas dos parâmetros das isotermas para Cd (Tabela 2), a  $Ads_{max}$ , obtida pela equação de Langmuir, variou de 159,21 a 187,62  $mg\ kg^{-1}$ , a constante KL derivada da equação de Langmuir variou de 0,17 a 0,19. Os parâmetros obtidos através da equação de Freundlich, a constante de Freundlich variaram de 40,62 a 44,41 e os valores de n variaram de 0,33 a 0,37. Estes parâmetros não apresentaram diferenças entre si pelo teste de Tukey. O coeficiente n apresenta grande importância para estudos de adsorção, pois refere-se a energia de ligação entre o adsorvente e o adsorvido (Mouta et al. 2008).

Como nos dados obtidos pelos parâmetros de Langmuir e Freundlich, não foi evidenciado diferença entre tratamentos, avalia-se que o efeito das doses de lodo de esgoto não influenciou na adsorção de Cd. Talvez o teor e a qualidade da matéria orgânica adicionada ao lodo de esgoto não tenham sido suficientes para interferirem na adsorção deste elemento. Pierangeli et al. (2005), estudando adsorção de Cd em Latossolos brasileiros não detectaram correlação entre adsorção de Cd e teores de matéria orgânica. Vega et al. (2009), constataram que adsorção de Cd pela matéria orgânica foi considerada baixa, embora em condições experimentais diferentes da apresentada neste estudo.

Nas isotermas de adsorção de Cu (Figura 2), os dados experimentais ajustaram-se perfeitamente aos modelos de Langmuir e de Freundlich, com os coeficientes de determinação variando de 0,95 a 0,98 e 0,87 a 0,96, respectivamente. Os dados se adequaram mais ao modelo de Langmuir. Resultados satisfatórios foram encontrados por Moreira e Alleoni (2010), ao utilizarem o modelo de Langmuir em experimento de adsorção de metais em sistemas competitivos e não competitivos.

Para os parâmetros de Langmuir, a  $Ads_{max}$  de Cu variou de 68,90 a 73,85  $mg\ kg^{-1}$ , e não houve diferença significativa entre as médias dos tratamentos (Tabela 3). Para KL os coeficientes variaram de 0,55 a 1,07, destacando-se o tratamento 3 (10  $Mg\ ha^{-1}$  de lodo de esgoto), que mostrou-se maior que os demais tratamentos analisados.

Tabela 2. Análise de variância de Cd em relação aos parâmetros de Langmuir, parâmetros de Freundlich e das frações da matéria orgânica (ácido húmico e ácido fúlvico).

| Lodo de esgoto | Langmuir                                  |        | Freundlich               |        | Frações (mg kg <sup>-1</sup> ) |         | Cd no Solo (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|----------------|---|--------|--------------------------|--------|--------------------------------|---------|-----------------------------------|
|                | Ads <sub>max</sub> (mg kg <sup>-1</sup> ) | KL     | KF(mg kg <sup>-1</sup> ) | n      | AH                             | AF      |                                   |
| T1             | 159,21 a                                  | 0,19 a | 40,62 a                  | 0,37 a | 0,03 a                         | 0,18 a  | 1,31 a                            |
| T2             | 187,62 a                                  | 0,17 a | 44,41 a                  | 0,33 a | 0,01 ab                        | 0,16 ab | 0,79 c                            |
| T3             | 174,46 a                                  | 0,17 a | 44,36 a                  | 0,33 a | 0,00 b                         | 0,12 bc | 1,00 b                            |
| T4             | 187,62 a                                  | 0,17 a | 44,41 a                  | 0,33 a | 0,01 ab                        | 0,10 c  | 0,96 bc                           |
| CV %           | 15,98                                     | 13,19  | 17,20                    | 3,77   | 40,23                          | 17,23   | 9,51                              |

T = 0, T2 = 5, T3 = 10 e T4 = 20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca. AH = ácido húmico, AF= ácido fúlvico. Médias seguidas das mesmas letras não diferem entre si, pelo teste de Tukey (P= 0,05).

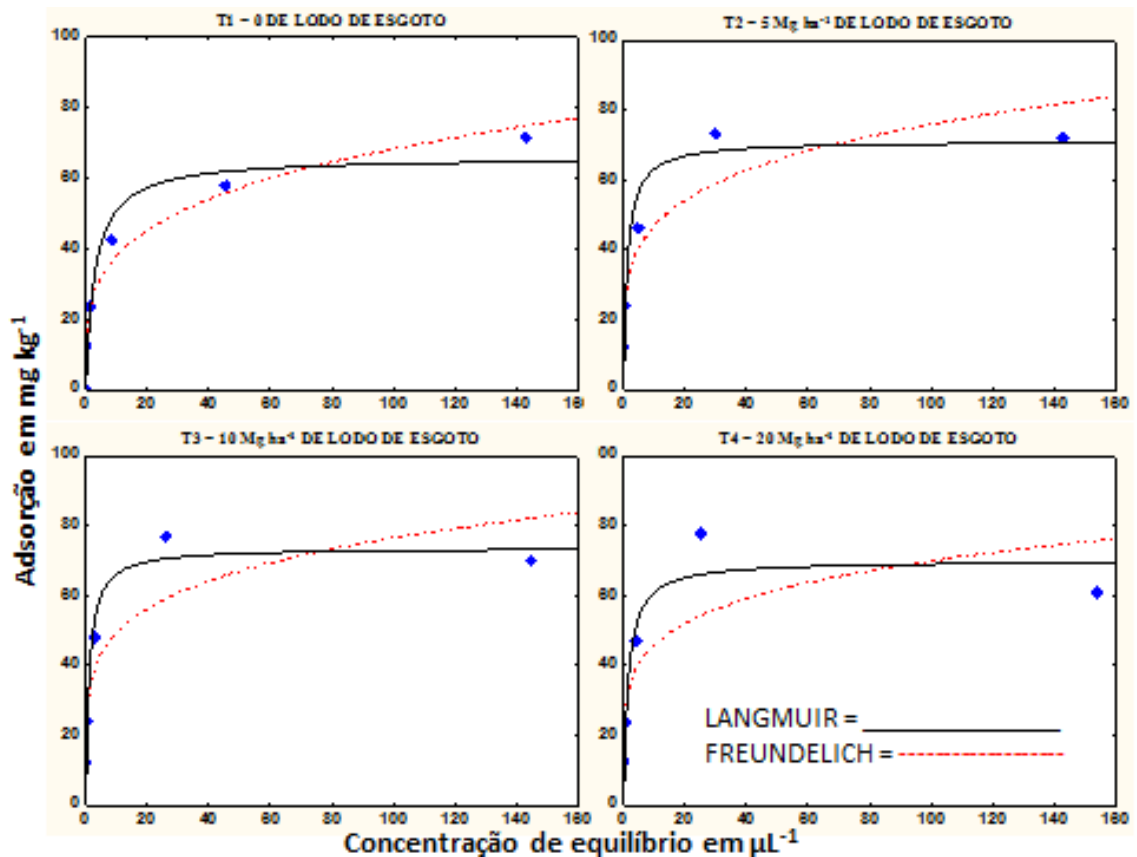


Figura 2. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o metal Cu.

O mecanismo de adsorção de Cu é de formação de esfera interna, que demonstra a importância de ligações específicas em sua adsorção. Este elemento apresenta facilidade de compartilhar elétrons com grupos funcionais carboxílicos,

fenólicos de substâncias húmicas, além de minerais de argila e óxidos (CANELLAS et al., 1999). Logo este metal apresenta baixa mobilidade no solo, diminuindo as possibilidades de disponibilidade deste elemento ao ambiente.

Tabela 3. Análise de variância de Cu em relação aos parâmetros de Langmuir, parâmetros de Freundlich e das frações da matéria orgânica (ácido húmico e ácido fúlvico).

| Lodo de esgoto | Langmuir                                  |         | Freundlich               |         | Frações (mg kg <sup>-1</sup> ) |         | Cu no solo (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|----------------|---|---------|--------------------------|---------|--------------------------------|---------|-----------------------------------|
|                | Ads <sub>max</sub> (mg kg <sup>-1</sup> ) | KL      | KF(mg kg <sup>-1</sup> ) | n       | AH                             | AF      |                                   |
| T1             | 68,90 a                                   | 0,55 b  | 20,31 b                  | 0,25 a  | 0,56 a                         | 2,67 ab | 160,52 a                          |
| T2             | 70,51 a                                   | 0,93ab  | 29,66 a                  | 0,20 ab | 1,51 a                         | 3,01 a  | 157,34 a                          |
| T3             | 73,86 a                                   | 1,07 a  | 32,918 <sup>a</sup>      | 0,18 ab | 0,67 a                         | 1,42 b  | 167,90 a                          |
| T4             | 69,56 a                                   | 0,74 ab | 31,16 a                  | 0,17 b  | 1,15 a                         | 3,02 a  | 174,80 a                          |
| CV %           | 7,38                                      | 15,05   | 6,53                     | 9,20    | 28,51                          | 30,77   | 8,52                              |

T = 0, T2 = 5, T3 = 10 e T4 = 20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca. AH = ácido húmico, AF= ácido fúlvico. Médias seguidas das mesmas letras não diferem entre si, pelo teste de Tukey (P= 0,05).

O coeficiente KF de Freundlich no tratamento 1 destacou-se dos demais tratamentos devido ao seu baixo KF. Para o coeficiente n, o tratamento com menor média foi o tratamento 4.

Nas isotermas de adsorção de Cr (Figura 3) os dados experimentais de Cr ajustaram-se as curvas das isotermas, apresentando variações de 0,93 a 0,98 e 0,88 a 0,93, para Langmuir e Freundlich, respectivamente, tendo os dados de Cr se ajustado mais ao modelo de Langmuir.

Para os parâmetros gerados a partir das isotermas utilizadas (Tabela 4), observou-se que Ads<sub>max</sub> variou de 138,61 a 161,00 mg kg<sup>-1</sup>, não apresentando diferenças significativas entre as médias dos tratamentos. Para o coeficiente KL, o tratamento 3 foi evidenciado por apresentar-se menor coeficiente em relação aos demais tratamentos.

Para o parâmetro KF, o tratamento 4 apresentou-se com menor coeficiente quando comparado ao tratamento controle, e o coeficiente n apresentou diferença entre os tratamentos estudados.

Nas frações da matéria orgânica, os metais Cd, Cu e Cr associaram-se melhor com o AF do que ao AH em todos os tratamentos (Tabelas 2, 3 e 4).



No caso do Cd, as frações AH e AF se associaram mais ao tratamento controle, ou seja, tratamento que não recebeu lodo de esgoto.

Das frações orgânicas associadas ao Cu, a associação deste elemento com AH foi semelhante entre as médias dos tratamentos, mas para o AF o tratamento com  $10 \text{ Mg ha}^{-1}$  diferiu-se dos demais, por apresentar menor média entre os tratamentos.

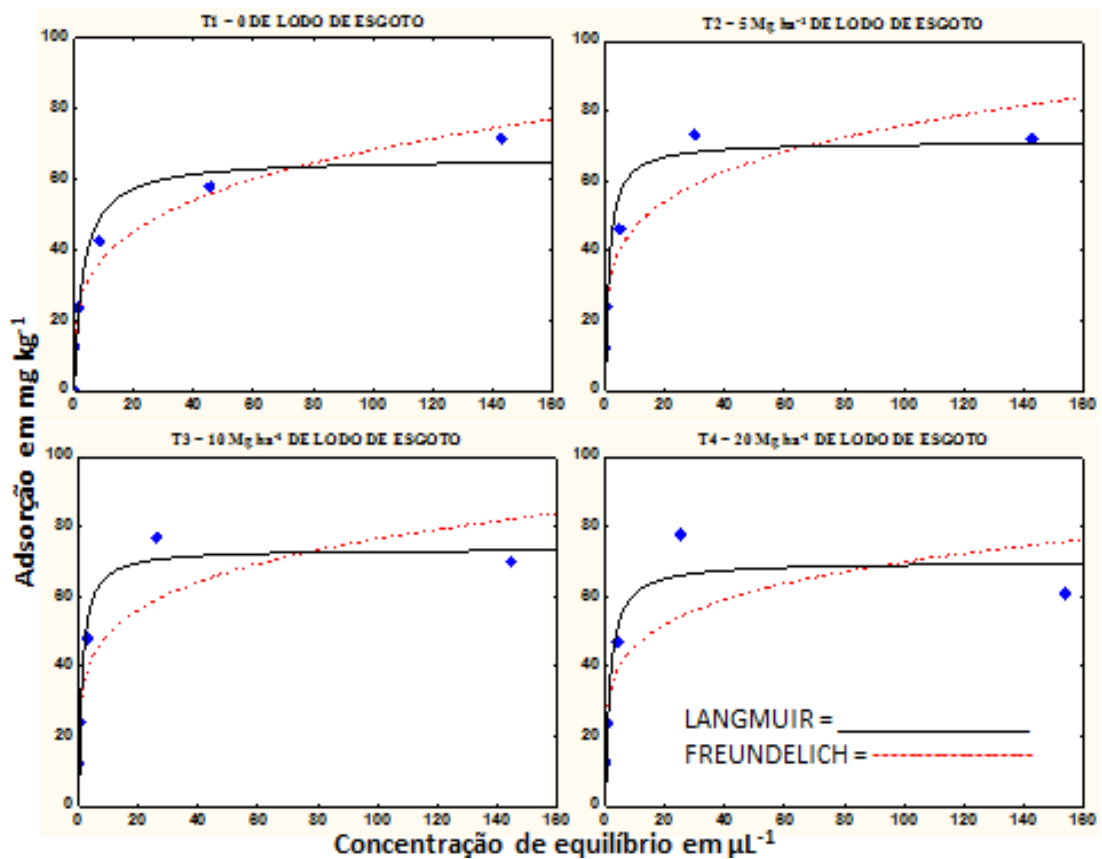


Figura 3. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o metal Cr.

O Cr associado a fração AH teve um aumento de aproximadamente dez vezes maior, do tratamento controle para o tratamento 4. E o Cr associado a fração AF apresentou um aumento apreciado de aproximadamente sete vezes quando comparado o tratamento controle ao tratamento 4. Indicando que as frações da matéria orgânica que receberam uma carga mais acentuada de lodo de esgoto,  $20 \text{ Mg ha}^{-1}$  apresentaram incrementos de Cr significativos.

Tabela 4. Análise de variância de Cr em relação aos parâmetros de Langmuir, parâmetros de Freundlich e das frações da matéria orgânica ( ácido húmico e ácido fúlvico).

| Lodo de esgoto | Langmuir           |         | Freundlich |        | Frações (mg kg <sup>-1</sup> ) |         | Cr no solo (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|----------------|--------------------|---------|------------|--------|--------------------------------|---------|-----------------------------------|
|                | Ads <sub>max</sub> | KL      | KF         | n      | AH                             | AF      |                                   |
| T1             | 157,99 a           | 0,55 a  | 52,35 a    | 0,26 a | 0,09 c                         | 0,21 c  | 98,67 a                           |
| T2             | 152,37 a           | 0,44 ab | 48,94 ab   | 0,26 a | 0,12 c                         | 0,23 bc | 99,05 a                           |
| T3             | 161,01 a           | 0,36 b  | 48,14 ab   | 0,28 a | 0,42 b                         | 0,58 b  | 103,53 a                          |
| T4             | 138,62 a           | 0,48 ab | 46,21 b    | 0,26 a | 0,88 a                         | 1,49 a  | 111,89 a                          |
| CV %           | 10,04              | 17,47   | 2,90       | 8,04   | 25,37                          | 20,56   | 11,07                             |

T = 0, T2 = 5, T3 = 10 e T4 = 20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca. AH = ácido húmico, AF= ácido fúlvico. Médias seguidas das mesmas letras não diferem entre si, pelo teste de Tukey (P= 0,05).

É importante avaliar que a constituição da matéria orgânica dos solos pode apresentar origem diferenciada, principalmente as incrementadas por lodo de esgoto, haja vista que a origem deste material orgânico é desconhecida, sendo que sua constituição pode influenciar na qualidade da matéria orgânica. Uchimiya et al. (2011) relatam que grupos funcionais tem a capacidade maior de aumentar adsorção de Cr em solos. Merlino et al. (2010) relatam a importância da matéria orgânica na retenção superficial de Ba, Cd, Cr e Pb, em experimento com onze anos de aplicação de lodo de esgoto.

Os teores pseudototais de Cd, Cu e Cr no solo que receberam aplicações anuais de lodo de esgoto por quinze anos consecutivos foram abaixo dos valores de intervenção para solos agrícolas estipulados pela CONAMA (2009) em todos os tratamentos. O Cd apresentou maior teor no tratamento sem aplicação de lodo de esgoto. Os teores pseudototais de Cu e Cr, não apresentou diferença entre as médias dos tratamentos com lodo de esgoto. Estes resultados eram esperados, pois o lodo de esgoto usado no ano agrícola 2011/2012, não apresentou concentrações elevadas destes elementos.

O lodo de esgoto não apresentou interferência na capacidade máxima de adsorção dos metais Cd, Cu e Cr, em solo que recebeu aplicações anuais de lodo de esgoto por quinze anos, embora a comparação com dados presentes na literatura seja de grande dificuldade devido a diferenças experimentais.

## Conclusões

As doses de lodo de esgoto não influenciaram na capacidade máxima de adsorção dos metais Cd, Cu e Cr.

Os teores pseudototais de Cd, Cu e Cr não foram incrementados pelas doses de lodo de esgoto aplicadas ao solo por quinze anos consecutivos.

Os metais pesados Cd, Cu e Cr se associaram melhor a fração ácido fúlvico.

## Referências bibliográficas

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, R. O. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo/parte II aplicações**. Viçosa, MG:SBCS, 2009, p.249- 312.

BETTIOL, W.; CARVALHO, C. P. T.; FRANCO, B. J. D. C. Utilização de lodo de esgoto como fertilizante. **O solo**, Piracicaba, v.5., n. 1., 44-54p, 1983.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MORAES, A.; RUMJANEK, V. M. Adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ , em ácidos húmicos extraídos de resíduos urbanos de origem urbana. *Ciências Rural*, 29:21-26, 1999.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005. **DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E**, de 23 de novembro de 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 420**, Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília. 2009.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). **Critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências**. Diário Oficial da União, Brasília, 30 de agosto de 2006. (Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006).

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A. & SELBACH, P.A. Contaminantes do solo e o meio ambiente. In **Fundamentos de Química do Solo**. 3ª ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006, 285p.

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

FALONE, S.Z.; VIEIRA, E.M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, 27:849-854, 2004.

GILES, C.H.; SMITH, D. & HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. **Theoretical Journal Colloid Interface Science**, 47:755-765, 1974.

HARTER, R.D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of American Journal**, 65:597-612, 2001.

LIMA, J. M.; GUILHERME, L. R. G. Recursos naturais renováveis e impacto ambiental: Solo. In: LIMA, J. M.; GUILHERME, L. R. G.; CARVALHO, M. S. (ed.). **Recursos naturais renováveis e impacto ambiental**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2001. cap. 2, p.33-69.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; OLIVEIRA, C. V.; BELLIS, V. M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, n.3, p.291-299, 2009.

LOBO, T. F.; FILHO, H. G.; NOGUEIRA, E. J. B.; CARDOSO, L. S. A.; JUNIOR, N. N. Crescimento e fixação biológica do nitrogênio em soja cultivada com doses de lodo de esgoto compostado. **Semina: Ciências Agrárias, Londrina**, v. 33, n. 4, p. 1333-1342, jul./ago. 2012.

MERLINO, L. C. S.; MELO, W. J.; MACEDO, F. G. ; GUEDES, A. C. T. P. ; RIBEIRO, M. H.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em Latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 6, p. 2031-2039, 2010.

MOREIRA, C.S. & ALLEONI, L.R.F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. **Scientia Agrícola**, 67:301-307, 2010.

MOUTA, E.R. , MELO, W.J., SOARES, M.R., ALLEONI, L.R.F. & CASAGRANDE, J.C. Adsorção de selênio em latossolos. **Revista Brasileira de Ciências do solo**, 32:1033-1041, 2008.

NASCIMENTO, C.W.A. & FONTES, R.L.F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**. 28:965-971, 2004.

OLIVEIRA, L.F.C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C. & BORGES, J. D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 14:848–855, 2010.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; COSTA, E. T. S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **R. Bras. Ci. Solo**, 29:523-532, 2005

PIERANGELI, M.A.P.; NOBREGA, J. C. A.; LIMA, J. M.; GUILHERME, L.R.G.; ARANTES, S. A. C. M. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.4, n.1, p.42-47, 2009.

RAIJ, B.V.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. (Ed.) **Análises químicas para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

RAIJ, van B.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas: IAC, 1996 (Boletim Técnico, 100).

SAMPAIO, T. F.; GUERRINI, I. A.; BACKES, C.; HELIODORO, J. C. A.; RONCHI, H. S.; TANGANELLI, K. M.; CARVALHO, N. C. DE; OLIVEIRA, F. C. Lodo de esgoto na recuperação de áreas degradadas: efeito nas características físicas do solo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, vl.n.5, 2012.

SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C.; MOUTA, E.R. Effect of ionic strength and pH on cadmium adsorption by Brazilian variable charge soils. **Communication Soil Science and Plant Analysis**. 40:2131-2151, 2009.

SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C. & ALLEONI, L.R.F. Adsorção de boro em solos ácidos em função da variação do pH. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 32:111-120, 2008.

SODRÉ, F.F., LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, 24:324-330, 2001.

UCHIMIYA, M.; KLASSON, K. T.; WARTELLE, L. H.; LIMA, I. M. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. **Chemosphere**, 82:1431–1437, 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. METHOD 3050B, 3051A - 1996. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Disponível em:

<<http://www.epa.gov/storet/archive/modern/doc/FieldLabAnltPrcdAndEqpDetail.pdf>>  
Acessado em 30 jan. 2012.

VEGA, F. A.; CORVELO, E. F.; ANDRADE, M. L. Hysteresis in the individual and competitive sorption of cadmium, copper, and lead by various soil horizons. **Journal of Colloid and Interface Science** 331:312–317, 2009.

### **CAPÍTULO 3 – Teores de cádmio, cobre e cromo, pseudototais e disponíveis no solo e associados às frações da matéria orgânica**

**RESUMO** – Conhecer a distribuição dos metais pesados no solo como seu teor pseudototal e teor disponíveis é de suma importância para avaliação de impactos ambientais, assim como conhecer os teores associados às partículas do solo. Neste sentido, o objetivo do trabalho foi avaliar, em três profundidades, o teor pseudototal e disponível no solo e teores pseudototais associados às frações da matéria orgânica, dos metais Cd, Cu e Cr em Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto por quinze anos consecutivos. O experimento foi instalado em condições de campo, em blocos ao acaso, em Latossolo Vermelho eutroférico submetido aos tratamentos T1 =0, T2=5, T3=10 e T4=20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto (base seca) em cinco blocos. As amostras de solo foram coletadas da camada superficial, 0,00-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m, e procederam-se as determinações pseudototais e disponíveis e extrações fracionadas da matéria orgânica para determinação dos metais Cd, Cu e Cr. Os teores analisados de Cd, Cu e Cr não apresentaram diferenças nas profundidades analisadas. O lodo de esgoto adicionado ao solo não interferiu na associação dos metais às frações da matéria orgânica.

**Termos de indexação:** Poluição, matéria orgânica, metais pesados, disponibilidade.

#### **Introdução**

O lodo de esgoto é um resíduo rico em nutrientes para as plantas e rico em carbono orgânico (RANGEL et al., 2006), além de ser um excelente condicionador do solo (MELO et al., 2007). Mas problemas relacionados à presença de patógenos e metais pesados em sua composição podem limitar o uso deste resíduo em práticas agrícolas (BETTIOL; GHINI, 2011).

Elementos considerados tóxicos como os metais pesados estão entre os mais estudados por apresentar risco ambiental e principalmente por oferecer danos à saúde humana. Em quantidades elevadas podem contaminar o solo, água e os vegetais, podendo atingir a cadeia trófica (HOODA; ALLOWAY, 1998). A toxidez por

metais pesados pode diminuir o rendimento das culturas e causar risco de bioacumulação (COSCIONE; BERTON, 2009).

Em áreas agrícolas manejadas inadequadamente, a presença de metais pesados é crescente, principalmente com o uso indiscriminado de insumos agrícolas, fertilizantes fosfatados e lodo de esgoto contaminado. Revoredo e Melo (2006) observaram que a aplicação de lodo de esgoto contaminado com doses de Ni resultou em aumento proporcional de teores total e disponível deste elemento no solo. Embora Merlino et al. (2010) estudando aplicação de lodo de esgoto em doses 0, 5, 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup> em cultivo de milho, não detectaram incrementos na concentração de Cd, Cr e Pb e até redução de Ba na análise de folha diagnóstica, nas análises de planta inteira também não houve incremento destes elementos.

Atualmente, o método adotado por órgãos ambientais para determinar os teores de metais pesados vem sendo avaliação do teor pseudototal de metais pesados (CONAMA, 2009). O teor total dos metais pesados não é considerado o índice mais adequado para avaliação de áreas contaminadas, haja vista, que do teor total do elemento presente no solo, apenas parte apresenta mobilidade no perfil do solo e encontra-se disponível para ser absorvida pelas plantas (COSTA et al., 2007).

Neste sentido, conhecer a disponibilidade dos metais pesados é pertinente para estimar impactos ambientais causados por estes elementos. No solo, os elementos químicos, entre estes os metais pesados, podem ser biodisponíveis para as plantas, ou seja, estão presentes no solo em forma química que a planta é capaz de absorver. Este processo é influenciado pela adsorção e lixiviação, assim como pelos atributos do solo (FONTES; ALLEONI, 2006).

É indispensável conhecer as interações metais pesados e solo, sua distribuição ao longo do perfil do solo e sua disponibilidade às plantas, devido a velocidade de degradação da matéria orgânica em solos de clima tropical e na capacidade de sorção de metais pesados (CORRÊA et al., 2009).

O estudo de disponibilidade de metais pesados pode avaliar as possibilidades desses elementos serem absorvidos pelas plantas e entrarem na cadeia alimentar (CAMARGO et al., 2001). As técnicas utilizadas para obter a disponibilidade de metais pesados são semelhantes a usada para o estudo de nutrientes na plantas em análise de fertilidade do solo (RAURET, 1998; AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

Diversos autores utilizam extratores químicos para obter o potencial disponível de metais pesados, entre os quais destacam-se os agentes complexantes EDTA e DTPA, e soluções ácidas Mehlich 1 e o Mehlich 3 (RAIJ, 1994; ANJOS, 1999; REVOREDO; MELO, 2006).

O objetivo deste trabalho foi avaliar, em três profundidades, o teor total, potencialmente disponível e teores associados as frações da matéria orgânica, dos metais Cd, Cu e Cr em Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto por quinze anos consecutivos.

## **Material e métodos**

O experimento foi instalado no início do ano agrícola 1997/98, sendo conduzido em condições de campo por quinze anos, em Latossolo Vermelho eutroférico, na Fazenda Experimental da Universidade Estadual Paulista (UNESP), em Jaboticabal, Estado de São Paulo, nas coordenadas geográficas 21 ° 15 ' 22 " S e 48 ° 15 ' 18 " W e altitude 618 m.

No primeiro ano, os tratamentos com lodo foram: T1 = 0 (tratamento controle, sem aplicação de lodo de esgoto e sem fertilização mineral); T2 = 2,5; T3 = 5,0; e T4 = 10,0 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca. O delineamento experimental foi em parcelas subdivididas, com quatro tratamentos, doses de lodo de esgoto, três profundidades e cinco blocos.

A partir do segundo ano, as parcelas controle receberam adubação mineral de acordo com a análise química do solo e as recomendações para a cultura do milho, prescritas em Raij et al. (1996). A partir do quarto ano, a dose de 2,5 foi alterada para 20 Mg ha<sup>-1</sup>, sendo que, após quinze anos de experimento com aplicações anuais de lodo de esgoto, no 15º ano agrícola acumularam-se nos tratamentos 1, 2, 3 e 4, doses de 0, 75, 150 e 247,5 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca, respectivamente.

O milho (*Zea mays*) foi a cultura usada nos seis primeiros anos, no sétimo ano a cultura utilizada foi o girassol (*Helianthus annuus*) e no oitavo ano crotalária (*Crotalaria juncea*). A partir de então vem sendo cultivado milho.



No ano agrícola 2011/2012, ano de instalação do 15º ano agrícola do experimento, procedeu-se primeiramente coleta de amostras de solo na camada superficial de 0,0-0,20 m, em todos os tratamentos, para análises químicas de fertilidade, as quais foram feitas de acordo com métodos descritos por Raij et al. (2001) (Tabela 1). Em seguida, foi realizada no tratamento 1 (controle), adubação com NPK de acordo com recomendações para produção de 80 kg ha<sup>-1</sup>, descritas em Raij et al. (1996) para cultura do milho, espécie vegetal cultivada no 15º ano do experimento.

Tabela 1. Caracterização química do solo tratado com lodo de esgoto, antes da 15ª aplicação de lodo de esgoto.

| Tratamento | P resina            | MO                 | pH                | K <sup>+</sup>                     | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | H+Al | SB   | CTC  | V  |
|------------|---------------------|--------------------|-------------------|------------------------------------|------------------|------------------|------|------|------|----|
|            | mg dm <sup>-3</sup> | g dm <sup>-3</sup> | CaCl <sub>2</sub> | mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> |                  |                  |      |      |      | %  |
| T1         | 100                 | 26                 | 5,4               | 4                                  | 40               | 17               | 34   | 61,0 | 95   | 64 |
| T2         | 34                  | 22                 | 5,1               | 2,6                                | 23               | 15               | 38   | 40,6 | 78,6 | 52 |
| T3         | 86                  | 26                 | 5,2               | 3,1                                | 28               | 16               | 38   | 47,1 | 85,1 | 55 |
| T4         | 88                  | 26                 | 4,7               | 2,3                                | 21               | 13               | 52   | 36,3 | 88,3 | 41 |

T1=0, T2=5, T3=10 e T4=20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca.

O lodo de esgoto utilizado no 15º ano foi obtido na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), localizada no Município de Monte Alto, Estado de São Paulo, o qual apresentou concentrações pseudototais, conforme método EPA 3050 B (USEPA, 1996), de 5,60; 246,65 e 546,54 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, Cu e Cr, respectivamente. Estas concentrações estão dentro do limite permitido para o uso agrícola de lodo de esgoto, conforme a resolução nº 375 do CONAMA (2006). O resíduo foi aplicado a lanço e incorporado por meio de gradagem superficial.

Após a aplicação do lodo, as parcelas foram sulcadas em espaçamento de 90 cm, e procedeu-se a fertilização mineral com sulfato de amônio e cloreto de potássio. As parcelas que receberam as doses de 5, 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo, foram adubadas apenas como cloreto de potássio.

O milho (BT híbrido Impacto Víptera) foi semeado após a fertilização mineral, e, quando as plântulas apresentavam cerca de 20 cm de altura, foi realizado desbaste, deixando 5–7 plantas por metro.

Aos 60 dias após a emergência das plantas de milho foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0,00-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m e em cada profundidade foram retiradas dez amostras simples, para formar uma amostra composta. Estas foram secas ao ar e peneirada a malha de 2 mm, para fins de análises químicas.

Para analisar a concentrações pseudototais de Cd, Cu e Cr foram realizadas digestões com HNO<sub>3</sub> em forno de microondas, conforme a método EPA 3051A (USEPA, 1996).

Para determinar os teores disponíveis de Cd e Cu utilizou-se a extração por DTPA (DTPA 0,005 mol L<sup>-1</sup> + TEA 0,1 mol L<sup>-1</sup> + CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> a pH 7,3): a cada 10 cm<sup>3</sup> de TFSA foram adicionadas 20 mL da solução extratora, seguiu-se agitação por 2 horas, filtragem e então determinação dos elementos (LINDSAY; NORVELL, 1978).

Para determinar os teores disponíveis de Cr utilizou-se a solução Mehlich 1 (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>): a cada 2,5 g de TFSA foram adicionados 25 mL de solução extratora, agitando a 120 oscilações por minuto durante 5 minutos, em seguida ocorreu a filtragem e então procedeu-se a determinação do elemento (DEFILIPO; RIBEIRO, 1997).

O fracionamento da matéria orgânica das amostras de solo foi feito conforme descrito em Duarte (1994), separando as frações de acordo com sua solubilidade: o ácido fúlvico, solúvel em meio ácido, o ácido húmico, solúvel em meio alcalino e a matéria húmica, insolúvel tanto em meio ácido quanto alcalino. Para a determinação dos teores totais de Cd, Cu, e Cr, associados a estas frações, foi realizado digestão com HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HCl em chapa aquecida, conforme o método EPA 3050B (USEPA, 1996).

As determinações dos elementos Cd, Cu e Cr foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica, usando o modo chama de ar acetileno para Cd e Cu, e chama de ar acetileno-óxido nitroso para Cr.

Os resultados foram submetidos à análises estatística de variância e média dos tratamentos comparadas pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Foi necessário realizar transformação pelo método  $\sqrt{x}$  nas variáveis que a princípio não

apresentaram distribuição normal dos dados. O software estatístico utilizado para estas análises foi o Assistat 7.7.

## Resultados e discussão

O teor pseudototal de Cd no tratamento com adubação mineral foi superior aos tratamentos adubados com lodo de esgoto (Tabela 2). Isto pode ser atribuído a constituição química dos adubos minerais. Alguns fertilizantes minerais apresentam elementos químicos como metais pesados em sua composição (MARQUES et al., 2001). Embora o Ministério da Agricultura tenha estabelecido uma Instrução Normativa DAS nº 27 de 2006, que definiu limites máximos admitidos de metais pesados em fertilizantes minerais (MAPA, 2006), mas é importante ressaltar que este experimento vem sendo conduzido em data anterior a esta normativa.

Os teores pseudototais de Cu e Cr foram maiores nos tratamentos que receberam 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto, nas profundidades 0 a 0,05 m e 0,10 a 0,20 m, evidenciando que embora o lodo de esgoto utilizado no 15º ano agrícola não tivesse concentrações elevadas destes elementos, é importante considerar a carga acumulativa do lodo de esgoto usado em anos anteriores, no que tange estes metais.

As concentrações pseudototais para os elementos Cd, Cu e Cr no solo (Tabela 2), com diferentes doses de lodo de esgoto em três profundidades, apresentaram-se abaixo dos limites de intervenção ou investigação estabelecidos pela CONAMA (CONAMA, 2009), sendo de: 3, 200, 150 mg kg<sup>-1</sup> para Cd, Cu e Cr, respectivamente.

Para determinar os teores disponíveis dos metais Cd e Cu, utilizou-se solução de DTPA, que mostrou-se eficiente como extratora destes elementos. Corroborando com Mantovani et al. (2004) que obtiveram resultados satisfatórios nas determinações de metais pesados com o mesmo extrator. Contudo, este agente quelante não mostrou-se eficiente na extração de Cr, sendo necessário o uso da solução ácida de Mehlich-1, possibilitando a determinação de teores disponíveis deste elemento no solo. Para Cunha et al. (2009), os extratores ácidos (Mehlich-1 e Mehlich-3) foram mais eficientes que os quelantes.

Tabela 2. Teores pseudototais e disponíveis de Cd, Cu e Cr em solos tratados com lodo de esgoto por 15 anos consecutivos.

| LE<br>Mg ha <sup>-1</sup> | ---Teor pseudototal/Profundidade----- |           |            | ---Teor disponível/Profundidade--- |           |           | -----Recuperação %----- |           |           |
|---------------------------|---------------------------------------|-----------|------------|------------------------------------|-----------|-----------|-------------------------|-----------|-----------|
|                           | 0,00-0,05                             | 0,05-0,10 | 0,10-0,20  | 0,00-0,05                          | 0,05-0,10 | 0,10-0,20 | 0,00-0,05               | 0,05-0,10 | 0,10-0,20 |
| <b>Cádmio (Cd)</b>        |                                       |           |            |                                    |           |           |                         |           |           |
| 0                         | 1,31 aA                               | 1,38 aA   | 1,36 aA    | 0,02 Ba                            | 0,02 bA   | 0,03 bA   | 2,15                    | 1,92      | 2,48      |
| 5                         | 0,79 cA                               | 0,86 bA   | 0,92 bA    | 0,02 bA                            | 0,02 bA   | 0,01 bA   | 2,30                    | 2,18      | 1,41      |
| 10                        | 1 bA                                  | 1,02 bA   | 1,01 bA    | 0,03 bA                            | 0,06 aA   | 0,05 aA   | 5,04                    | 5,20      | 5,16      |
| 20                        | 0,96 bcA                              | 1 bA      | 0,94 bA    | 0,04 aA                            | 0,05 abA  | 0,03 bA   | 5,00                    | 4,72      | 3,70      |
| CV% Parc.                 | 4,81                                  |           |            | 13,19                              |           |           |                         |           |           |
| CV% Subp.                 | 5,8                                   |           |            | 10,13                              |           |           |                         |           |           |
| <b>Cobre (Cu)</b>         |                                       |           |            |                                    |           |           |                         |           |           |
| 0                         | 165,51 bcA                            | 172,58 aA | 173,15 aA  | 10,37 aA                           | 10,59 aA  | 10,01 aA  | 6,26                    | 6,14      | 5,78      |
| 5                         | 159,27 cA                             | 167,46 aA | 152,54 bA  | 10,01 aA                           | 10,16 aA  | 10,03 aA  | 6,29                    | 6,07      | 6,57      |
| 10                        | 172,61 abA                            | 169,54 aA | 171,60 aA  | 12,36 aA                           | 13,69 aA  | 13,92 aA  | 7,16                    | 8,08      | 8,11      |
| 20                        | 179,47 aA                             | 174,55 aA | 173,56 aA  | 12,26 aA                           | 12,92 aA  | 11,73 aA  | 6,83                    | 7,40      | 6,76      |
| CV% Parc.                 | 1,12                                  |           |            | 19,61                              |           |           |                         |           |           |
| CV% Subp.                 | 1,32                                  |           |            | 19,89                              |           |           |                         |           |           |
| <b>Cromo (Cr)</b>         |                                       |           |            |                                    |           |           |                         |           |           |
| 0                         | 98,67 bA                              | 102,52 bA | 98,52 bA   | 1,94 bA                            | 1,35 bA   | 0,86 bA   | 1,97                    | 1,31      | 0,88      |
| 5                         | 99,05 bA                              | 102,76 bA | 97,75 bA   | 0,96 bA                            | 1,04 bA   | 1,17 bA   | 0,98                    | 1,02      | 1,20      |
| 10                        | 103,52 abA                            | 98,57 bA  | 100,39 abA | 3,32 aA                            | 1,77 aA   | 2,36 aA   | 3,21                    | 1,80      | 2,36      |
| 20                        | 117,19 aA                             | 119,30 aA | 113,62 aA  | 2,47 bA                            | 1,72 abA  | 1,19 bA   | 2,11                    | 1,44      | 1,05      |
| CV% Parc.                 | 4,73                                  |           |            | 52,22                              |           |           |                         |           |           |
| CV% Subp.                 | 3,77                                  |           |            | 34,02                              |           |           |                         |           |           |

LE = lodo de esgoto; parc. = parcelas; subp. = subparcelas; médias seguidas de mesma letra maiúscula para frações ácido húmico e ácido fúlvico (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05).

O tratamento que recebeu 10 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto apresentou maior concentração de Cd e Cr disponíveis, com recuperação do teor total no solo, médias nas profundidades estudadas de aproximadamente 2% para Cd e de 2,5% para Cr, em relação as concentrações pseudototais destes elementos neste tratamento, indicando que 98% de Cd e 97,5% de Cr podem está adsorvido nos coloides orgânicos e minerais do solo. Embora estes dados não corroborarem com Cunha et al. (2008), para estes autores, a maior parte da concentração de Cd encontra-se na

forma trocável do solo, devido este elemento ser eletronegativo, ou seja, forma complexos de esfera externa, adsorção não específica. Em relação ao Cu, este elemento não teve influência dos tratamentos utilizados.

As concentrações pseudototais de Cd, Cu e Cr associados aos ácidos húmicos variam de 0,0 a 0,08 mg kg<sup>-1</sup> para Cd, de 0,51 a 2,50 mg kg<sup>-1</sup> para Cu e 0,04 a 5,12 mg kg<sup>-1</sup> para Cr (Tabela 3). O tratamento controle destacou-se dos demais tratamentos por apresentar maiores concentrações de Cd, nas profundidades de 0,05 a 0,10 e 0,10 a 0,20 m e menores concentrações de Cu, em todas as profundidades. Já o Cr não diferiu significativamente entre os tratamentos.

Os metais Cd, Cu e Cr, associados aos ácidos fúlvicos apresentaram teores pseudototais variando de 0,10 a 0,30 mg kg<sup>-1</sup> para Cd, de 2,02 a 4,16 mg kg<sup>-1</sup> para Cu e 0,19 a 5,65 mg kg<sup>-1</sup> para Cr.

O tratamento controle destacou-se dos demais tratamentos por apresentar maiores concentrações de Cd. O tratamento que recebeu 20 Mg ha<sup>-1</sup> apresentou concentrações superiores para Cu. Já o Cr não diferiu significativamente entre os tratamentos empregados. Este comportamento foi semelhante ao apresentado por Cd, Cu e Cr associados aos ácidos húmicos.

A comparação da associação dos metais Cd, Cu e Cr com as frações ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, em experimento de longa duração, é bastante deficiente, devido a carência de estudos relacionados a este assunto.

Os teores pseudototais do solo, potencialmente disponíveis e teores totais associados à matéria húmica, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, dos metais Cd, Cu e Cr não apresentaram diferença nas profundidades estudadas, em nenhum dos tratamentos, vale ressaltar o pequeno intervalo nas profundidades avaliadas, sendo que estas profundidades são consideradas camada superficial do solo, a qual sofre grande influência nas práticas de gradagem.

O Cd é considerado bastante móvel no solo, mas em condições de baixa competitividade podem apresentar-se adsorvido em frações da matéria orgânica, minerais silicatados e óxidos (COSTA et al., 2007). É importante ressaltar que o solo que foi conduzido o experimento é um solo rico em óxidos de ferro, de acordo com sua classificação (ANDREOLI; CENTURION, 1999) e minerais primários de argila (MELO et al., 2004).

Tabela 3. Teores totais de metais Cd, Cu e Cr associados às frações da matéria orgânica.

| Doses de LE                  | -----AH Profundidade----- |           |           | -----AF Profundidade----- |           |           |
|------------------------------|---------------------------|-----------|-----------|---------------------------|-----------|-----------|
|                              | 0,00-0,05                 | 0,05-0,10 | 0,10-0,20 | 0,00-0,05                 | 0,05-0,10 | 0,10-0,20 |
| <b>-----Cádmio (Cd)-----</b> |                           |           |           |                           |           |           |
| 0                            | 0,03 aB                   | 0,08 aA   | 0,07 aA   | 0,18 aB                   | 0,30 aA   | 0,25 aAB  |
| 5                            | 0,02 aA                   | 0,01 bAB  | 0,00 bB   | 0,16 abA                  | 0,17 bA   | 0,18 abA  |
| 10                           | 0,00 aA                   | 0,01 bA   | 0,01 bA   | 0,12 abA                  | 0,12 bA   | 0,12 bcA  |
| 20                           | 0,01 aA                   | 0,00 bB   | 0,00 bB   | 0,10 bA                   | 0,10 bA   | 0,10 cA   |
| CV% Parc.                    |                           | 38,62     |           |                           | 13,62     |           |
| CV% Subp.                    |                           | 46,13     |           |                           | 15,71     |           |
| <b>-----Cobre (Cu)-----</b>  |                           |           |           |                           |           |           |
| 0                            | 0,58 bA                   | 0,55 bA   | 0,51 cA   | 2,33 cA                   | 2,21 cA   | 2,26 cA   |
| 5                            | 1,80 aA                   | 1,92 aA   | 1,92 bA   | 4,02 aA                   | 4,02 aA   | 4,16 aA   |
| 10                           | 1,87 aA                   | 1,83 aA   | 1,64 bA   | 2,02 dA                   | 2,03 cA   | 2,11 cA   |
| 20                           | 1,83 aA                   | 2,19 aA   | 2,50 aA   | 2,79 bA                   | 2,96 bA   | 2,89 bA   |
| CV% Parc.                    |                           | 8,09      |           |                           | 2,48      |           |
| CV% Subp.                    |                           | 6,86      |           |                           | 2,70      |           |
| <b>-----Cromo (Cr)-----</b>  |                           |           |           |                           |           |           |
| 0                            | 0,09 aA                   | 1,09 aA   | 0,35 aA   | 0,20 aA                   | 1,09 aA   | 0,36 aA   |
| 5                            | 0,12 aA                   | 0,10 aA   | 0,08 aA   | 0,23 aA                   | 0,31 aA   | 0,19 aA   |
| 10                           | 0,42 aA                   | 0,04 aA   | 0,11 aA   | 0,59 aA                   | 0,73 aA   | 1,18 aA   |
| 20                           | 0,88 aA                   | 5,12 aA   | 0,43 aA   | 1,49 aA                   | 5,65 aA   | 0,82 aA   |
| CV% Parc.                    |                           | 47,03     |           |                           | 54,09     |           |
| CV% Subp.                    |                           | 57,12     |           |                           | 49,37     |           |

LE = lodo de esgoto; parc. = parcela experimental (tratamento com doses de LE); subparc. = subparcela experimental (tratamento em profundidade); médias seguidas de mesma letra maiúscula para frações (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05); AH = ácido húmico e AF = ácido fúlvico.

O Cu é entre os metais pesados, é o elemento menos móvel no solo, devido a sua forte capacidade de adsorção aos coloides minerais e orgânicos (SILVA; SÁ MENDONÇA, 2007).

O Cr apresenta-se no solo a forma de valência 6+, que pouco adsorvida, consideravelmente móvel no perfil do solo e na valência 3+, que é menos móvel podendo formar complexos com coloides do solo (COSTA et al., 2004).

## Conclusões

Os teores pseudototais e disponíveis do solo, e teores pseudototais associados a frações da matéria orgânica, dos metais Cd, Cu e Cr, não lixiviaram na profundidade de 0 a 0,20 m.

De forma geral, os metais Cd, Cu e Cr associaram-se as frações da matéria orgânica de maneira semelhante, tanto em relação às doses de lodo de esgoto quanto em relação às profundidades.

### Referências bibliográficas

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, R. O. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo/parte II aplicações**. Viçosa, MG:SBCS, 2009, p.249- 312.

ANDRIOLI, I.; CENTURION, J. F. Levantamento detalhado dos solos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 27, Brasília, 1999. **Anais**. Brasília, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1999. 32p.

ANJOS, A. R. M. dos. **Lixiviação de espécies químicas em Latossolos sucessivamente tratados com biossólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho**. 191f. Tese - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1999.

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

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E. ; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. V.; ABREU, C. A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal, CNPq/FAPESP/POTAFOS, p. 89-119, 2001.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). **Critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências**. Diário Oficial da União, Brasília, 30 de agosto de 2006. (Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006).

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 420/2009**. Disponível em [www.mma.gov.br/port/conama](http://www.mma.gov.br/port/conama) Acesso em 13 abr. 2012.

CORRÊA, J. C.; BULL, L. T.; CRUSCIOL, C. A. C.; MORAES, M. H. Alteração de atributos físicos em latossolo com aplicação superficial de escória de aciaria, lama

cal, lodos de esgoto e calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 2, p. 263-272, 2009.

COSCIONE, A.R.; BERTON, R.S. Barium extraction potencial by mustard, sunflower and castor bean. *Scientia Agricola*, v66, p59-63, 2009.

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

COSTA, N. C.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Contaminantes do solo e o meio ambiente. **Fundamentos de Química do Solo**. 2ª ed. Porto Alegre: Gênese, 2004, p.239-279.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. M.; ACCIOLY, A. M. A.; SILVA, A. J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.32, p.1319-1328, 2008.

DE FILIPPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise Química do Solo** (metodologia – 2ª edição). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1997. 26p.

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

FONTES, M.P.F.; ALLEONI, L.R.F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola.**, 63:589-608, 2006.

HOODA, P. S.; ALLOWAY, B. J. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. **Geoderma**, 84:121-134, 1998.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society America Journal**, v.42, p.421-428, 1978.

MANTOVANI, J. R.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E.; ALVES, W. L. Extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, p.371-378, 2004.

MAPA (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO). Instrução Normativa DAS 27. 2006.

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



MELO, V.P.; BEUTLER, A.N.; SOUZA, Z.M.; CENTURION, J.F. & MELO, W.J. Atributos físicos de Latossolos adubados durante cinco anos com biossólido. **Pesq. Agropec. Bras.**, 39:67-72, 2004.

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

MERLINO, L. C. S.; MELO, W. J.; MACEDO, F. G. ; GUEDES, A. C. T. P. ; RIBEIRO, M. H.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em Latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 6, p. 2031-2039, 2010.

RAIJ, B.V.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. (Ed.) **Análises químicas para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

RAIJ, van B.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas: IAC, 1996 (Boletim Técnico, 100).

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

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, v.46, p.449-455, 1998.

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

SILVA, I. R.; SÁ MENDONÇA, E. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R.F.et al. (Eds) Fertilidade do Solo. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v 1, 2007. 1017p.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. METHOD 3050B, 3051A - 1996. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Disponível em: Acessado em 30 jan. 2012.

<<http://www.epa.gov/storet/archive/modern/doc/FieldLabAnltPrcdAndEqpDetail.pdf>>

## **CAPITULO 4 - Distribuição de cádmio, cobre e cromo em plantas de milho cultivadas com lodo de esgoto em experimento de longa duração**

**Resumo** – O milho é uma cultura de grande destaque no cenário econômico nacional. Contudo gastos com fertilizantes oneram a produção desta cultura. O uso de lodo de esgoto como fertilizante agrícola é bastante promissor, mas fatores como metais pesados e patógeno podem restringir o reaproveitamento deste resíduo. O objetivo do trabalho foi avaliar a distribuição de Cd, Cu e Cr em folhas, planta inteira (exceto raiz) e grãos de milho cultivado em Latossolo tratado com lodo de esgoto por quinze anos consecutivos. O experimento foi instalado em condições de campo, em blocos ao acaso, em Latossolo Vermelho eutrófico submetido aos tratamentos T1=0, T2=5, T3=10 e T4=20 Mg ha<sup>-1</sup> por ano de lodo de esgoto (base seca) em cinco blocos. Foram coletadas amostras de folha diagnose, planta inteira (exceto raiz) e grãos de milho. Foram avaliadas a produtividade do milho, e a distribuição dos metais, Cd, Cu e Cr. As doses de lodo de esgoto complementado com potássio foi tão eficiente quanto a adubação mineral. Os metais pesados Cd, Cu e Cr nas plantas não foram incrementados com o uso consecutivo de lodo de esgoto por quinze anos, e os teores pseudototais destes metais encontrados nos grãos de milho encontram-se na faixa aceitável pela ANVISA, para consumo humano.

**Termos de indexação:** Bioacumulação, produtividade, carbono orgânico.

### **Introdução**

O Brasil é um país com potencial desenvolvimento econômico, segundo o FMI foi classificado como a sétima maior economia mundial em 2011, sendo a agricultura um dos grandes responsáveis por este índice (FOLHA UOL, 2014), esta é responsável 5,5% PIB do país, e a maior parte dos cultivos agrícolas do Brasil são grãos como soja e milho. É o país que mais exporta milho no mundo.

Para garantir boa produtividade agrícola são necessários vários investimentos com insumos, como: maquinários, inseticidas, herbicidas, corretivos e fertilizantes.

O uso de fertilizantes minerais nas atividades agrícolas no Brasil é bastante expressivo, pois trata-se de um país com predominância em solos altamente intemperizados e parte de seus nutrientes foram lixiviados.

A cultura do milho é relativamente exigente de nutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio (RAIJ et al., 1996), que torna a produção desta cultura mais onerosa. Contudo, alternativas como o uso agrícola de lodo de esgoto, como fonte de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica, vem se mostrando bastante promissor (MELO et al., 2004; MERLINO et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010). Além de reaproveitar este material rico em nutrientes, o uso do lodo de esgoto para fins agrícola é uma destinação bastante viável a este resíduo, deixando de ser uma problemática e tornando-se como uma solução aos agricultores.

Embora possíveis benefícios com o uso de lodo de esgoto na agricultura, alguns entraves ainda são pertinentes, principalmente o que tange a patógenos e a metais pesados presente neste resíduo, os quais podem ser absorvidos pelas plantas podendo atingir a cadeia trófica, causando sérios danos à saúde humana, ou lixiviar ao lençol freático prejudicando o ambiente (LEE; LI; SHI, 2006).

A ocorrência de metais pesados em lodo de esgoto, esta diretamente relacionada a origem do mesmo. Lodo de esgoto proveniente de áreas próximas a indústria são potencial contaminados, como exemplo o lodo de esgoto proveniente da ETE Baurú próximo ao centro urbano industrial da cidade de Baurú, este resíduo apresenta incrementos em metais tóxicos como Pb, (MELO; MELO; MELO, 2013) e Ni (NOGUEIRA et al., 2008).

Embora seja comum a ocorrência de metais em lodo de esgoto de origem de grandes centros urbanos, é importante investigar o comportamento no solo e na planta deste metal pesado, pois a concentração destes elementos podem não oferecer risco ao ambiente e aos seres vivos de maneira geral. Alguns estudos apontam que culturas agrícolas como cana-de-açúcar, milho e girassol não são extratores significantes de alguns metais pesados (REVOREDO; MELO, 2006; NOGUEIRA et al., 2008; MERLINO et al., 2010).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a distribuição pseudototal de Cd, Cu e Cr em folhas, planta inteira (exceto raiz) e grãos de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto por quinze anos consecutivos e avaliar a produtividade das plantas de milho.

## Material e métodos

O experimento foi instalado no início do ano agrícola 1997/98, sendo conduzido em condições de campo por quinze anos, em Latossolo Vermelho eutroférico, na Fazenda Experimental da Universidade Estadual Paulista (UNESP), em Jaboticabal, Estado de São Paulo, nas coordenadas geográficas 21 ° 15 ' 22 " S e 48 ° 15 ' 18 " W e altitude 618 m.

No primeiro ano, os tratamentos com lodo foram: T1 = 0 (tratamento controle, sem aplicação de lodo de esgoto e sem fertilização mineral); T2 = 2,5; T3 = 5,0; e T4 = 10,0 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca. O delineamento experimental foi em parcelas subdivididas, com quatro tratamentos, doses de lodo de esgoto, três profundidades e cinco blocos.

A partir do segundo ano, as parcelas controle receberam adubação mineral de acordo com a análise química do solo e as recomendações para a cultura do milho, prescritas em Raij et al. (1996). A partir do quarto ano, a dose de 2,5 foi alterada para 20 Mg ha<sup>-1</sup>, sendo que, após quinze anos de experimento com aplicações anuais de lodo de esgoto, no 15º ano agrícola acumularam-se nos tratamentos 1, 2, 3 e 4, doses de 0, 75, 150 e 247,5 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca, respectivamente.

O milho (*Zea mays*) foi a cultura usada nos seis primeiros anos, no sétimo ano a cultura utilizada foi o girassol (*Helianthus annuus*) e no oitavo ano crotalária (*Crotalaria juncea*). A partir de então vem sendo cultivado milho.

No ano agrícola 2011/2012, ano de instalação do 15º ano agrícola do experimento, procedeu-se primeiramente coleta de amostras de solo na camada superficial de 0,0-0,20 m, em todos os tratamentos, para análises químicas de fertilidade, as quais foram feitas de acordo com métodos descritos por Raij et al. (2001) (Tabela 1). Em seguida, foi realizada no tratamento 1 (controle), adubação

com NPK de acordo com recomendações para produção de 80 kg ha<sup>-1</sup>, descritas em Rajj et al. (1996) para cultura do milho, espécie vegetal cultivada no 15° ano do experimento.

Tabela 1. Caracterização química do solo tratado com lodo de esgoto, antes da 15ª aplicação de lodo de esgoto.

| Tratamento | P resina            | MO                 | pH  | K <sup>+</sup>                                | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | H+Al | SB   | CTC  | V  |
|------------|---------------------|--------------------|-----|---|------------------|------------------|------|------|------|----|
|            | mg dm <sup>-3</sup> | g dm <sup>-3</sup> |     | -----mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----- |                  |                  |      |      |      | %  |
|            |                     |                    |     |   |                  |                  |      |      |      |    |
| T1         | 100                 | 26                 | 5,4 | 4   | 40               | 17               | 34   | 61,0 | 95   | 64 |
| T2         | 34                  | 22                 | 5,1 | 2,6   | 23               | 15               | 38   | 40,6 | 78,6 | 52 |
| T3         | 86                  | 26                 | 5,2 | 3,1   | 28               | 16               | 38   | 47,1 | 85,1 | 55 |
| T4         | 88                  | 26                 | 4,7 | 2,3   | 21               | 13               | 52   | 36,3 | 88,3 | 41 |

T1=0, T2=5, T3=10 e T4=20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca.

O lodo de esgoto utilizado no 15° ano foi obtido na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), localizada no Município de Monte Alto, Estado de São Paulo, o qual apresentou concentrações pseudototais, conforme método EPA 3050 B (USEPA, 1996), de 5,60; 246,65 e 546,54 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, Cu e Cr, respectivamente. Estas concentrações estão dentro do limite permitido para o uso agrícola de lodo de esgoto, conforme a resolução nº 375 do CONAMA (2006). O resíduo foi aplicado a lanço e incorporado por meio de gradagem superficial.

Após a aplicação do lodo, as parcelas foram sulcadas em espaçamento de 90 cm, e procedeu-se a fertilização mineral com sulfato de amônio e cloreto de potássio. As parcelas que receberam as doses de 5, 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup> de lodo, foram adubadas apenas como cloreto de potássio.

O milho (BT híbrido Impacto Víptera) foi semeado após a fertilização mineral, e, quando as plântulas apresentavam cerca de 20 cm de altura, foi realizado desbaste, deixando 5–7 plantas por metro.

A amostragem foliar foi feita aos 60 dias após a emergência das plantas (DAE), coletando-se a folha oposta e abaixo da primeira espiga (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997), em dez plantas, de duas linhas centrais, ao acaso, por parcela. 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 tríplice 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 peneira de 20 mesh.

A amostragem de plantas foi feita aos 90 DAE, coletando em duas linhas centrais seis plantas ao acaso por parcela, as quais foram cortadas rente ao solo, que considerou-se como planta inteira exceto raiz. As amostras de plantas foram lavadas 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 125 DAE. 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), e a umidade dos grãos foi ajustada para 13%.

Para analisar as concentrações pseudototais de Cd, Cu e Cr, nas amostras de folha, planta inteira e grãos de milho, foram feitas digestões com HNO<sub>3</sub> + HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na chapa aquecedora, conforme a método descrito em EPA 3050B (USEPA, 1996).

As determinações dos elementos Cd, Cu e Cr foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica, usando o modo chama ar acetileno para Cd e Cu e chama ar acetileno-óxido nitroso para Cr.

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

Os resultados foram submetidos à análise estatística de variância e a média dos tratamentos foi comparada pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Foi necessário realizar transformação dos dados pelo método  $\sqrt{x}$  nas variáveis que a princípio não apresentaram distribuição normal dos dados. O software estatístico utilizado para estas análises foi o Assistat 7.7.

## **Resultados e discussão**

A produtividade das plantas de milho não apresentando diferença em relação a adubação mineral e adubação com lodo de esgoto complementado com potássio (figura 1), variando de (9,04-10,21 Mg.ha<sup>-1</sup>) ficando acima da média nacional referente ao ano de 2012 (CONAB, 2014).

A equivalência da eficiência da adubação com lodo de esgoto em detrimento da adubação mineral pode ser atribuído as características intrínsecas do lodo de esgoto, como a elevação do teor de matéria orgânica do solo e disponibilidade de nitrogênio, possibilitando melhorias no condicionamento do solo e as necessidades nutricionais da cultura do milho.

O lodo de esgoto apresentou melhorias significativas em atributos físicos, químicos e biológicos de solos sob atividades agrícolas, florestais, paisagísticas e em recuperação de áreas degradadas (CAMPOS; ALVES, 2008; NOGUEIRA et al., 2010; ZORNOZA et al., 2012). Estes autores também atribuíram a melhora dos atributos do solo à adição de matéria orgânica pelo lodo de esgoto.

Não houve efeito das doses de lodo de esgoto na produtividade de milho. Em anos anteriores na mesma área, a produtividade de milho foi semelhante nos tratamentos com lodo de esgoto assim como com adubação mineral (NOGUEIRA et al., 2010). Em área diferente, mas em condições experimentais parecidas, Macedo (2009) trabalhou o experimento com lodo de esgoto e plantas de milho, este também evidenciou produtividade máxima acima da média nacional, atribuindo a excelente produtividade do milho a adição de lodo de esgoto.

Merlino et al. (2010) observaram que o uso de lodo de esgoto em substituição a adubação mineral em experimento de longa duração, possibilitou produtividade de milho superior quando comparado a adubação mineral.

É importante evidenciar que a adubação com lodo de esgoto foi complementada com cloreto de potássio. Abreu Júnior et al. (2008) inferem que o uso agrícola do lodo de esgoto deve ser complementado com uma fonte de potássio, devido este resíduo não ser uma fonte considerável eficiente em fornecer este nutriente.

Produtividade elevada de milho com o uso de lodo de esgoto também foi relatada por Silva e Azevedo (2002); Galdos; Maria e Camargo (2004) e Trannin; Siqueira e Moreira (2005).

Em relação a concentração dos metais Cd e Cu, em folha de plantas de milho, não apresentaram diferenças significativa entre as médias dos tratamentos (tabela 2).

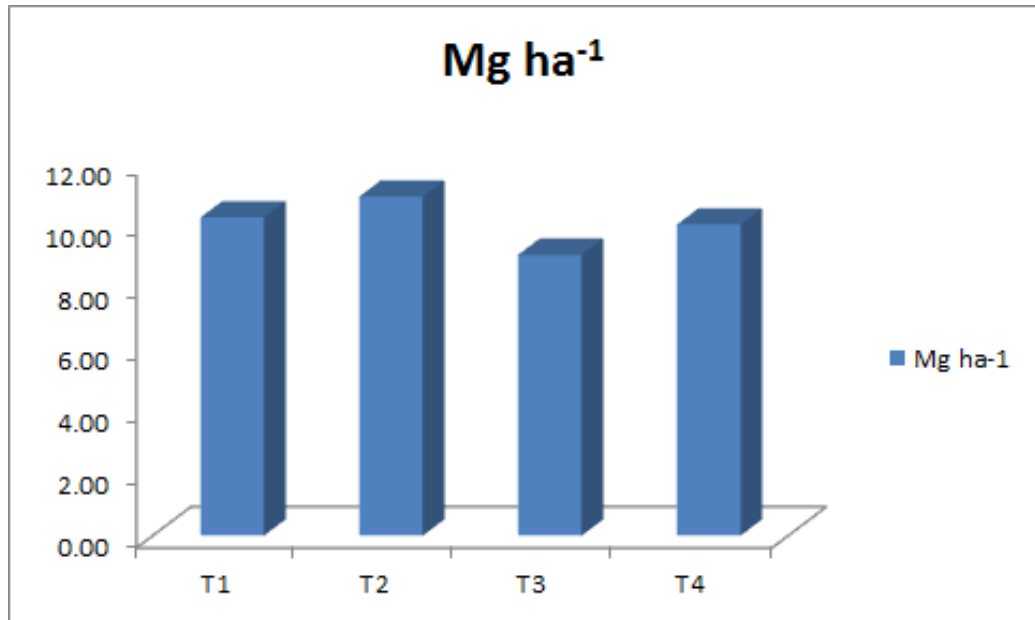


Figura 1. Produtividade do milho triturado, não apresentou diferença pelo teste Tukey (P= 0,05).

A concentração de Cd variou de 0,11 a 0,13 mg kg<sup>-1</sup> e de Cu foi de 3,55 a 4,58 mg kg<sup>-1</sup> demonstrando que a concentração destes metais na folha foi baixa. O Cd é um elemento considerado de alta mobilidade em plantas, o que evidencia que a concentração de Cd disponível no solo não foi suficiente para ser absorvido pelas plantas de milho para serem evidenciados em folhas. Confirmando resultados obtidos por Trannin; Siqueira e Moreira (2005) e Merlino et al. (2010) os quais não observaram incrementos de Cd em folhas de milho.

O Cu apresenta baixa mobilidade em planta e em solo (SILVA; SÁ MENDONÇA, 2007), faz parte do grupo de nutrientes de plantas, pois atende ao critério de essencialidade, ou seja, as plantas necessitam de Cu para seu desenvolvimento (MALAVOLTAI; OLIVEIRA, 1997), mas em altas concentrações torna-se tóxico. Neste experimento as concentrações presente nas folhas foram consideradas baixas, não oferecendo risco a nutrição das plantas, podendo até ser caracterizado como deficiência deste elemento.



Resultados semelhantes foram obtidos por Rangel et al. (2006), trabalhando com plantas de milho desenvolvidas em Latossolo adubado com lodo de esgoto. Já Martins et al. (2003), em Latossolo Vermelho distrófico típico, observaram efeitos significativos da adição de lodo de esgoto e calcário na concentração foliar de Cu.

As concentrações de Cd e Cu em planta inteira não tiveram diferença entre a média dos tratamentos. Para Cd houve uma variação de (0,03-0,04 mg kg<sup>-1</sup>) e Cu (2,98-3,23 mg kg<sup>-1</sup>), sendo considerada baixo. Corroborando com resultados encontrados por Merlino et al. (2010), embora os autores ter utilizado parte aérea e raiz da planta, diferindo das condições das amostras estudadas.

O Cd é um elemento químico que não apresenta os critérios de essencialidade as plantas e em concentrações elevadas pode tornar-se fitotóxico. Cunha et al. (2008) apontaram níveis críticos de Cd no solo variando de 8,7 a 13,1 mg kg<sup>-1</sup>, os quais apresentaram sintomas de toxidez as plantas.

Camilotti et al. (2007), ao avaliarem o comportamento de Cd, Cr e Ni, no sistema-solo-planta, não constaram potencial de contaminação na cultura de cana-de-açúcar.

As concentrações de Cd e Cu em grãos de milho variaram de (0,01-0,03 mg kg<sup>-1</sup>) para Cd e (1,12-2,34 mg kg<sup>-1</sup>) para Cu, não apresentando diferença entre as médias dos tratamentos, estes valores encontram-se dentro dos valores preditos pela Agência de Vigilância Sanitária, como aceitáveis para comercialização, consumo humano entre outros (ANVISA, 1965). Estes resultados confirmam resultados obtidos por Anjos e Matiazzo (2000) e Merlino et al. (2010). Podendo também a biomassa vegetal ser usado em silagem e na produção de feno (NOGUEIRA et al., 2010).

O método analítico utilizado não foi eficiente para detectar o elemento Cr, tanto em folha diagnose, parte aérea bem como grão de milho. Neste sentido, utilizou-se o limite de detecção do aparelho que para o Cr foi de 0,18 mg kg<sup>-1</sup>. É importante ressaltar que o limite de detecção é maior que o valor máximo aceitável para o consumo humano estabelecido pela ANVISA, sendo este igual a 0,10 mg kg<sup>-1</sup> (ANVISA, 1965), portanto a concentração de Cr em milho pode ser maior que este valor. Merlino et al. (2010) também não conseguiram detectar Cr nos grãos de milho.

A concentração de Cd e Cu nas partes das plantas de milho distribuiu-se em folha diagnose>planta inteira>grão de milho. Resultados semelhantes foram apresentados por Wang et al. (1997) que ao aplicar 60 Mg ha<sup>-1</sup>, observaram que maiores concentrações de Ni foi pronunciado em folhas e colmos de que em grãos de milho.

Tabela 2. Teores pseudototais de Cd, Cu e Cr em folha diagnose, parte aérea e grãos de milho.

| Doses de LE                  | Folha diagnose | Planta Inteira | Grãos de milho    |
|------------------------------|----------------|----------------|-------------------|
| <b>-----Cádmio (Cd)-----</b> |                |                |                   |
| T1 = 0 Mg ha <sup>-1</sup>   | 0,11 a         | 0,04 a         | 0,01 b            |
| T2 = 5 Mg ha <sup>-1</sup>   | 0,12 a         | 0,03 a         | 0,01 b            |
| T3 = 10 Mg ha <sup>-1</sup>  | 0,13 a         | 0,03 a         | 0,02 ab           |
| T4 = 20 Mg ha <sup>-1</sup>  | 0,13 a         | 0,04 a         | 0,03 a            |
| CV%                          | 7,18           | 40,31          | 18,16             |
| <b>-----Cobre (Cu)-----</b>  |                |                |                   |
| T1 = 0 Mg ha <sup>-1</sup>   | 4,58 a         | 2,98 a         | 1,11 <sup>a</sup> |
| T2 = 5 Mg ha <sup>-1</sup>   | 4,39 a         | 3,22 a         | 2,34 a            |
| T3 = 10 Mg ha <sup>-1</sup>  | 3,75 a         | 3,21 a         | 1,16 a            |
| T4 = 20 Mg ha <sup>-1</sup>  | 3,55 a         | 3,13 a         | 2,34 a            |
| CV%                          | 11,76          | 18,11          | 52,22             |
| <b>-----Cromo (Cr)-----</b>  |                |                |                   |
| T1 = 0 Mg ha <sup>-1</sup>   | < 0,18         | < 0,18         | < 0,18            |
| T2 = 5 Mg ha <sup>-1</sup>   | < 0,18         | < 0,18         | < 0,18            |
| T3 = 10 Mg ha <sup>-1</sup>  | < 0,18         | < 0,18         | < 0,18            |
| T4 = 20 Mg ha <sup>-1</sup>  | < 0,18         | < 0,18         | < 0,18            |
| CV%                          |                | NC             |                   |

Valores <0.18 = limite de detecção do aparelho; NC= não calculado; LE = lodo de esgoto; Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05).

## Conclusões

O uso de lodo de esgoto, complementado com potássio na adubação de plantas de milho foi tão eficiente quanto a adubação mineral.

As concentrações de Cd e Cu em folhas, planta inteira e grãos de milho foram consideradas baixas, e estas concentrações não foram influenciadas por doses de lodo de esgoto utilizadas neste experimento.

## Referências

- ABREU JUNIOR, C. H.; NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, A. M. M.; FRANCO, A. Aproveitamento agrícola de resíduos no canavial. In: MARQUES, M. O.; MUTTON, M. A.; NOGUEIRA, T. A. R.; TASSO JUNIOR, L. C.; NOGUEIRA, G. A.; BERNARDI, J. H. **Tecnologias na agroindústria canvieira**. Jaboticabal: funep, 2008, p. 183-210.
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com bio sólido. **Scientia Agricola**, v.57, p.769-776, 2000.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Decreto no 55.871, de 26 de março de 1965**. <[anvisa.gov.br/legis/decretos](http://anvisa.gov.br/legis/decretos)> Acesso em 20 jan. 2014.
- CAMILOTTI, F.; MARQUES, M.O.; ANDRIOLI, I.; SILVA, A.R.; TASSO JUNIOR, L.C.; NOBILE, F.O. Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. **Engenharia Agrícola**, v.27, p.284-293, 2007.
- CAMPOS, F. S.; ALVES, M. C. Uso de lodo de esgoto na reestruturação de solo degradado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 4, p. 1389-1397, 2008.
- CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Safrade grãos 2012). <[conab.gov.br/safra2012](http://conab.gov.br/safra2012)> Acesso em 20 jan. 2014.
- CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). **Critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências**. Diário Oficial da União, Brasília, 30 de agosto de 2006. (Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006).
- CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. M.; ACCIOLY, A. M. A.; SILVA, A. J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.32, p.1319-1328, 2008.
- FOLHA UOL. Pesquisa econômica/PIB nacional, 2011. <[www.folha.uol.com.br](http://www.folha.uol.com.br)> Acesso em 13 de fev de 2014.
- GALDOS, M.V.; MARIA, E.C.; CAMARGO, O.A. Atributos químicos e produção de milho em um Latossolo Vermelho eutroférrico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.569-577, 2004.
- GINÉ-ROSIAS, M.F. **Espectrofotometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. Piracicaba: CENA, 1998. 148p. (Série Didática, v.3)

LEE, C. S., LI, X., SHI, W. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. **Sci. Total Environ.**, 356(1–3): 45–61, 2006.

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

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

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

MELO, G.M.P.; MELO, V.P. & MELO, W.J. Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola. 98p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama> . Acesso em 24 mai. 2013.

MELO, V.P.; BEUTLER, A.N.; SOUZA, Z.M.; CENTURION, J.F. & MELO, W.J. Atributos físicos de Latossolos adubados durante cinco anos com biossólido. **Pesq. Agropec. Bras.**, 39:67-72, 2004.

MERLINO, L. C. S.; MELO, W. J.; MACEDO, F. G. ; GUEDES, A. C. T. P. ; RIBEIRO, M. H.; Melo, V. P.; Melo, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em Latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.2031-2039, 2010.

NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MARQUES, M. O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em Latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.2.195-2.207, 2008.

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

RAIJ, B.V.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. (Ed.) **Análises químicas para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

RAIJ, VAN B.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo.** Campinas: IAC, 1996 (Boletim Técnico, 100).

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

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

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

SILVA, I. R.; SÁ MENDONÇA, E. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R.F.et al. (Eds) **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v 1, 2007. 1017p.

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

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. METHOD 3050B- 1996. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Disponível em: Acessado em 30 jan. 2012. <<http://www.epa.gov/storet/archive/modern/doc/FieldLabAnltPrcdAndEqpDetail.pdf>>.

ZORNOZA, R.; FAZ, A.; CARMONA, D. M.; KABAS, S.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S.; ACOSTA, J. A. Plant cover and soil biochemical properties in a mine tailing Pond Five Years After Application of Marble Wastes and Organic amendments. **Pedosphere**, Beijing, v. 22, n. 1, p. 22–32, 2012.

WANG, P.; QU, E.; LI, Z.; SHUMAN, L.M. Fractions in availability of nickel in loessial soil amended with sewage sludge. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.26, p. 795-801, 1997.