

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

**CHUMBO, NÍQUEL E ZINCO EM PLANTAS DE MILHO E
SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO APÓS
DEZOITO ANOS CONSECUTIVOS**

**Greiscyléia Togo Côrte Ribas
Bióloga**

2017

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

**CHUMBO, NÍQUEL E ZINCO EM PLANTAS DE MILHO E
SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO APÓS
DEZOITO ANOS CONSECUTIVOS**

Greiscyléia Togo Côrte Ribas

Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Agronomia (Ciência do Solo).

2017

R482c Ribas, Greiscyléia Togo Côrte
Chumbo, níquel e zinco em plantas de milho e solos tratados com
lodo de esgoto após dezoito anos consecutivos / Greiscyléia Togo
Côrte Ribas. -- Jaboticabal, 2017
x, 49 p. : il. ; 29 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2017
Orientador: Wanderley José de Melo
Banca examinadora: Priscila Lupino Gratão, Marcela Midori Yada
Bibliografia

1. Biossólido. 2. Latossolo. 3. Metal pesado. 4. *Zea Mays* L. I.
Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.4:633.34

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



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Jaboticabal



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: CHUMBO, NÍQUEL E ZINCO EM PLANTAS DE MILHO E SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO APÓS DEZOITO ANOS CONSECUTIVOS

AUTORA: GREISCYLÉIA TOGO CÔRTE RIBAS

ORIENTADOR: WANDERLEY JOSÉ DE MELO

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

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

Profa. Dra. PRISCILA LUPINO GRATÃO
Departamento de Biologia Aplicada à Agropecuária / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Profa. Dra. MARCELA MIDORI YADA
Departamento de Agronegócio / FATEC - Taquaritinga/SP

Jaboticabal, 07 de novembro de 2017

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Greiscyléia Togo Côrte Ribas, nascida em Colorado do Oeste/RO, em 02 de agosto de 1984, graduou-se bacharel e licenciada em ciências biológicas pela Universidade Federal de Rondônia (UNIR) em 2006. De 2008 a 2009 atuou como analista de meio ambiente Jr. em unidade de curtume na empresa de Frigorífico Independência S/A. De 2009 a 2010 foi admitida como professora de biologia em caráter emergencial pelo governo do estado de Rondônia. De 2011 a 2012 após término do contrato emergencial, atuou como auxiliar administrativo na empresa Amaggi – exp. e imp. LTDA. Desde 2012 é servidora pública do estado de Rondônia como professora de biologia. Participando de projetos relacionados à educação e meio ambiente. Ingressou no Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do Solo), nível mestrado pela UNESP, Campus de Jaboticabal/SP em 2015, orientada pelo Prof. Dr. Wanderley José de Melo.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.

Isaac Newton

Dedico

A amiga Gislane Maria da Silva Cecílio, *in memoriam*, e no meu coração.

Ofereço

Ao meu esposo Rodolfo Gustavo Teixeira Ribas, amor e companheiro de jornada.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal-SP, por toda infra-estrutura necessária a realização do mestrado.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudos através do programa de pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo.

Ao Professor Dr. Wanderley José de Melo, pela oportunidade, orientação, pelos ensinamentos, disponibilidade ao sanar dúvidas, pelas palavras, minha gratidão eterna.

Aos queridos amigos que Jaboticabal me deu Ana Beatriz, Matheus, Alcilene, Alexon, Denise e Léo, Mari, Neto, Dani, Karen, Victor e aos técnicos do laboratório de biogeoquímica ambiental, Denise, Roberta, Suelen, Letícia, Riviane, Danilo, Rodrigo, Caio, Thaís, Andréia, parceiros no desenvolvimento do projeto e auxílio em diversos momentos, na realização das análises laboratoriais, que proporcionaram momentos de alegria e troca de conhecimento; meu carinho e gratidão a cada um de vocês.

A todos os professores da FCAV pela oportunidade em ouvir seus ensinamentos, em especial aos queridos professores Dra. Priscila Lupino Gratão e Dr. Arthur Bernardes Cecílio Filho, pela amizade e momentos de confraternização.

Aos membros da Comissão Examinadora do Exame Geral de Qualificação, prof. Dr. Wanderley José de Melo, Prof. Dr. Matheus Saraiva Bianco e Prof^a. Dra. Luciana Cristina Souza Merlino, pelas valiosas contribuições que refletiram na melhoria do meu artigo científico, parte desta dissertação.

À Escola Estadual de Ensino Fundamental e Médio – Paulo de Assis Ribeiro em Colorado do Oeste-RO, todos os servidores e em especial a todos os professores meus queridos amigos de trabalho, e na direção o Sr. Antônio Carlos Cristi e Zalmir José Kretikouski pelo apoio fundamental no início desta jornada.

A toda minha família, minha mãe Léia, meu pai Elias, irmãos Ledelaynne e Ronan, cunhado Wilton, minha sogra Marialva e cunhados Eliza, Higor, Tatiana e Rafael por todo carinho e apoio, e aos sobrinhos Arthur, Julia, Carlos e Rafaela crianças amadas que só trazem alegrias a minha vida.

A Deus, toda honra e toda glória, pois sem Ele nada disso seria possível, agradeço pela saúde, discernimento e lucidez, por estar presente em todos os momentos, por toda graça em minha vida. Obrigada Senhor.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1. Lodo de esgoto: aspectos gerais e uso na agricultura.....	2
2.2. Legislações.....	3
2.3. Os metais pesados.....	5
2.4. Chumbo.....	6
2.5. Níquel.....	7
2.6. Zinco.....	8
3. HIPÓTESE E OBJETIVOS	10
4. MATERIAL E MÉTODOS	11
4.1. Localização e caracterização da área experimental.....	11
4.2. Histórico dos dezoito anos do experimento.....	11
4.3. Instalação e condução do experimento no ano agrícola de 2014/2015.....	12
4.4. Lodo de Esgoto.....	14
4.5. Semeadura e adubação.....	15
4.6. Amostragem de solo, folha diagnose, planta e grão.....	16
4.7. Análises químicas.....	17
4.7.1. Teor de Pb, Ni e Zn no solo.....	17
4.7.2. Folhas, plantas inteiras e grãos.....	17
4.8. Análise estatística dos resultados.....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1. Metais pesados no solo.....	20
5.2. Metais pesados na planta.....	29
5.3. Metais pesados no grão.....	31
5.4. Metais pesados na folha diagnose.....	32
5.5. Macro e micronutrientes na folha diagnose.....	34
5.6. Produtividade de grãos e matéria seca das plantas.....	36
6. CONCLUSÕES	39
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

CHUMBO, NÍQUEL E ZINCO EM PLANTAS DE MILHO E SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO APÓS DEZOITO ANOS CONSECUTIVOS

RESUMO – O esperado aumento na produção do lodo de esgoto e o volume diário de lodo descartado em aterros sanitários reforçam a necessidade do reaproveitamento deste resíduo que pode fornecer nutrientes às plantas ao ser aplicado no solo, tornando-se importante alternativa de disposição, porém a presença de metais pesados limita seu uso. Assim, em duas áreas que receberam lodo de esgoto por 18 anos consecutivos, o objetivo foi avaliar a concentração de Pb, Ni e Zn no solo e plantas de milho após a 18ª aplicação do resíduo. Este experimento ocorreu no ano agrícola 2014/2015 em área de LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO Distrófico, no município de Jaboticabal, SP; com 4 tratamentos (0, 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, respectivamente T0, T5, T10 e T20) organizados no delineamento em blocos casualizados com 5 repetições. Foram avaliadas as concentrações pseudototal através do método 3050 B da USEPA e teor disponível através do método Mehlich 1 de Pb, Ni e Zn no solo, acúmulo desses metais na parte aérea das plantas, teor nos grãos e na folha diagnose; estado nutricional, produtividade e massa seca da parte aérea das plantas de milho. As concentrações de Pb, Ni e Zn no solo das duas áreas que receberam lodo de esgoto foram superiores aquelas que receberam apenas fertilização mineral convencional, porém no 18º ano de aplicação de lodo, os teores desses metais no solo ainda permanecem abaixo dos níveis estabelecidos para intervenção agrícola, de acordo com a legislação brasileira. Não foram observados na parte aérea das plantas, folhas e grãos de milho teores de Pb, Ni e Zn acima dos limites estabelecidos nas legislações vigentes. Maiores teores de Ni e Zn foram observados nos grãos das plantas cultivadas com a maior dose de lodo de esgoto. Para o estado nutricional, apenas P e B ficaram abaixo do nível crítico estabelecido, os teores de Mg e Mn tiveram efeito dos tratamentos na área do LATOSSOLO VERMELHO Distrófico. O lodo de esgoto com as características discutidas nesse estudo, não interfere na produção de massa seca de parte aérea as plantas, mas provoca aumento da produtividade de grãos com doses de 10 e 20 t ha⁻¹ na área de LATOSSOLO VERMELHO Distrófico. Embora o Pb seja um elemento muito tóxico, não foi detectado nos grãos, Ni e Zn são micronutrientes que podem limitar a aplicação de lodo de esgoto ao solo. O LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico possui maior capacidade de acúmulo dos metais pesados estudados Pb, Ni e Zn, porém as quantidades fitodisponíveis são menores, devidos suas características, em relação ao LATOSSOLO VERMELHO Distrófico.

Palavras-chave: biossólido, latossolo, metal pesado, *Zea mays* L.

LEAD, NICKEL AND ZINC IN MAIZE PLANTS AND SOILS TREATED WITH SEWAGE SLUDGE AFTER EIGHTEEN CONSECUTIVE YEARS

ABSTRACT – The expected increase in the production of sewage sludge and the daily volume of sludge discarded in landfills reinforce the need to reuse this residue, which can provide nutrients to the plants when applied to the soil, making it important disposal alternative of heavy metals limits its use. Thus, in two areas that received sewage sludge for 18 consecutive years, the objective was to evaluate the concentration of Pb, Ni and Zn in the soil and corn plants after the 18th application of the residue. This experiment occurred in the agricultural year 2014/2015 in the area of Red Oxisol eutroferic and Red Oxisol dystrophic, in the municipality of Jaboticabal, SP; with 4 treatments (0, 5, 10 and 20 t ha⁻¹ of sewage sludge, respectively T0, T5, T10 and T20) organized in a randomized block design with 5 replicates. The pseudototal concentrations were evaluated using the USEPA method 3050 B and content available by the Mehlich 1 method of Pb, Ni and Zn in the soil, accumulation of these metals in the aerial part of the plants, grain content and diagnosis leaf; nutritional status, productivity and dry mass of the aerial part of the maize plant. The concentrations of Pb, Ni and Zn in the soil of the two areas that received sewage sludge were higher than those that only received conventional mineral fertilization, but after the 18th year of sludge application, the levels of these metals in the soil still remain below the established levels for agricultural intervention, in Brazilian legislation. No Pb, Ni and Zn levels were observed in the aerial part of the plants, leaves and corn above the limits established in the current legislation. Higher levels of Ni and Zn were observed in the grains of the plants grown with the highest dose of sewage sludge. For the nutritional status, only P and B were below the established critical level, the Mg and Mn contents had effect of the treatments in the area of the Red Oxisol dystrophic. The sewage sludge with the characteristics discussed in this study does not interfere in the production of dry mass of shoot plants, but causes increase of grain yield with doses of 10 and 20 t ha⁻¹ in the area of Red Oxisol dystrophic. Although Pb is a very toxic element, was not detected in the grains, Ni and Zn are micronutrients that can limit the application of sewage sludge to soil. The Red Oxisol eutroferic has a greater capacity of accumulation of the studied heavy metals Pb, Ni and Zn, but the phytodisposable amounts are smaller, due to their characteristics, in relation to the Red Oxisol dystrophic.

Keywords: biosolid, Oxisol, heavy metal, *Zea mays* L.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Histórico da área experimental.....	12
Tabela 2. Características químicas das duas áreas do experimento LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO Distrófico 0 a 20 cm antes da instalação do experimento no 18º ano de aplicação do lodo de esgoto.....	14
Tabela 3. Valores médios da composição granulométrica nas áreas do experimento de LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO Distrófico.....	14
Tabela 4. Características químicas do lodo de esgoto, base seca, proveniente da estação de tratamento de Franca – SP, utilizado no 18º ano de experimentação.....	15
Tabela 5. Teores e erros padrões médios de Pb, Ni e Zn pseudototal no solo do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO Distrófico tratado com lodo de esgoto após 18 anos de aplicação.....	21
Tabela 6. Teores e erros padrões médios de Pb, Ni e Zn disponível no solo do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO distrófico tratado com lodo de esgoto após 18 anos de aplicação.....	27
Tabela 7. Acúmulo e erros padrões médios para Pb, Ni e Zn na parte aérea das plantas cultivadas no LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO distrófico no 18º ano de aplicação de lodo de esgoto.....	29
Tabela 8. Teores e erros padrões médios para Ni e Zn nos grãos de milho das plantas cultivadas no LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO distrófico no 18º ano de aplicação de lodo de esgoto.....	31
Tabela 9. Teores e erros padrões médios de Pb, Ni e Zn na folha diagnose das plantas de milho cultivadas no solo do LATOSSOLO VERMELHO distrófico após 18º ano de aplicação de lodo de esgoto.....	33
Tabela 10. Teores e erros padrões médios de macro e micronutrientes na folha diagnose das plantas de milho cultivadas no solo do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico após 18º ano de aplicação de lodo de esgoto.....	34
Tabela 11. Teores e erros padrões médios de macro e micronutrientes na folha diagnose de plantas de milho cultivadas no solo do LATOSSOLO VERMELHO distrófico após 18º ano de aplicação de lodo de esgoto.....	35

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Croqui da área de LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico (LVef).....	13
Figura 2. Croqui da área de LATOSSOLO VERMELHO Distrófico (LVd).....	13
Figura 3. Dendrograma resultante da análise de agrupamento mostrando a estrutura de dois grupos de solos.....	19
Figura 4. Produção de massa seca, produtividade de grãos de milho e erros padrões médios das plantas cultivadas em solo do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico submetidos a doses de lodo de esgoto.....	36
Figura 5. Produção de massa seca, produtividade de grãos de milho e erros padrões médios das plantas cultivadas em solo do LATOSSOLO VERMELHO Distrófico submetidos a doses de lodo de esgoto.....	37

1. INTRODUÇÃO

O aumento na quantidade de lodo de esgoto nos próximos anos, é uma preocupação, pois deve ter um destino que contemple de forma adequada os aspectos econômicos, sociais e ambientais, o que exige elaboração de legislação específica e não ultrapassada para cada tipo de disposição a ser adotado (GALDOS; MARIA; CAMARGO, 2004; MELO et al., 2010).

Os esgotos quando devidamente tratados, resultam na geração de um lodo rico em matéria orgânica e nutrientes de plantas, que podem ser aplicados como fertilizante e/ou condicionador do solo, tornando-se uma alternativa promissora de disposição com reaproveitamento do seu potencial energético, além de diminuir a dependência de fertilizantes minerais (MELO et al., 2004; BETTIOL; CAMARGO, 2006).

Entretanto, a aplicação nos solos é uma prática limitada na agricultura, devido a poluição ambiental causada por metais pesados oriundos do lodo de esgoto que comumente têm altas concentrações, incluindo chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn), que podem acumular-se nos solos agrícolas e persistir por um longo período após sua introdução. Além disso, em excesso, apresentam consequências importantes para os processos microbianos do solo, toxicidade para plantas e qualidade da cadeia alimentar (SMITH, 2009; GONZÁLEZ-COSTA et al., 2017).

Nesse sentido, ainda não está claro se a aplicação de lodos de esgoto aos solos aumenta a concentração de metais pesados nas culturas, como por exemplo, na cultura do milho, que é conhecida como uma das principais fontes de alimento para o ser humano desde a antiguidade, além de ser usado na alimentação animal e como fonte de matéria prima, o milho é um dos cereais mais cultivados em todo o mundo, principalmente nos países em desenvolvimento (IBRAHIM et al., 2015). Logo, há necessidade de ampliar os conhecimentos sobre os efeitos ambientais do uso do lodo de esgoto, que virão com o desenvolvimento de pesquisas e permitirão seu aprimoramento, principalmente a longo prazo, nas condições tropicais e de campo, avaliando o efeito do lodo de esgoto, o comportamento e acúmulo dos metais pesados no solo (MELO et al., 2010).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Lodo de esgoto: aspectos gerais e uso na agricultura

O lodo de esgoto (LE) é o subproduto originado do tratamento de esgoto e de águas diversas, cujas matrizes agregam sais, íons, patógenos, microrganismos, materiais orgânicos e minerais em suspensão ou dissolvidos, precipitados de fósforo e material húmico formado durante a decomposição aeróbia e/ou anaeróbia da carga orgânica contida nos esgotos e em outras matrizes tratadas (SCHOWANEK et al., 2004).

A composição química do lodo de esgoto é variável e se mostra dependente da carga de poluentes contidas em esgotos originários de cidades, indústrias, agroindústrias ou de atividades misturadas, além de depender também dos processos de tratamentos e de pós-tratamento (uso de sais, de calcário, processos de secagem, adição de agentes surfactantes etc.) das águas e do tipo de decomposição da matriz orgânica contida no esgoto. Podem ainda, estar presentes no lodo diversas misturas de ceras, gorduras, proteínas, carboidratos, lignina, aminoácidos, açúcares, celulose, material húmico e ácidos gordurosos, microrganismos, além de contaminantes orgânicos tóxicos e de longa persistência no ambiente, como é o caso de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e bifenilas policloradas (PCBs) e metais pesados (SCHOWANEK et al., 2004).

A disposição final adequada de resíduos, como o lodo de esgoto, é uma das principais preocupações mundiais, pois tem custo extremamente elevado, visto que geralmente se dá em aterros sanitários, ocupando grandes áreas que ficam cada vez mais saturadas e inviáveis tornando-se indisponíveis futuramente (OLIVER; McLAUGHLIN; MERRINGTON, 2005; BAI et al., 2017), principalmente com o crescimento populacional e a rápida urbanização nos países em desenvolvimento (SINGH et al., 2011; SHARMA et al., 2017).

Aproximadamente 4 bilhões de toneladas de resíduos sólidos (composto por resíduos municipais, industriais e perigosos) são produzidos anualmente em uma base global, cuja geração de resíduos sólidos urbanos varia de 1,6 a 2 bilhões de toneladas (VAISH et al., 2016). Em termos de volume, as capitais brasileiras lançaram 1,2 bilhão de m³ de esgotos na natureza em 2013, o volume de esgotos tratados foi de aproximadamente 3,7 bilhões de m³ em 2014 (BRASIL, 2016), e o esperado aumento na produção do lodo de esgoto, no Estado de São Paulo, uma das regiões

mais desenvolvidas e populosas do Brasil, foi de aproximadamente 785 t dia⁻¹ (base seca) e ultrapassando 2.500 t dia⁻¹ (base líquida), no ano de 2015, com isso, o volume de lodo descartado no aterro sanitário ultrapassa 500 toneladas por dia (BRASIL, 2016).

Esses dados reforçam a necessidade de reaproveitamento deste resíduo (MOSQUERA-LOSADA et al., 2017), que têm seu benefício demonstrado em diversos países, através de resultados de pesquisas com aplicação do lodo ao solo, indicando baixo nível de risco para culturas ou pastagens e, evidenciando, por exemplo, o aumento significativo na produtividade de algumas culturas (SILVA; RESCK; SHARMA, 2002; GALDOS; MARIA; CAMARGO, 2004; OLIVER; McLAUGHLIN; MERRINGTON, 2005; GOMES; NASCIMENTO; BIONDI, 2007; MELO et al., 2007; SINGH; AGRAWAL, 2008; SMITH, 2009; MOSQUERA-LOSADA et al., 2017).

Geralmente, o LE leva ao solo quantidades suficientes de nutrientes para as culturas, mas nem sempre de maneira equilibrada e em formas disponíveis para as plantas em curto prazo; de modo geral, as necessidades nutricionais das culturas, e os teores dos nutrientes N, P, Zn, Cu, Fe, Mn e Mo contidos no LE são adequados para o uso agrícola, porém são pobres em K, e para que não haja deficiência desse nutriente para as plantas, é necessário fazer a complementação com adubos minerais (MATTIAZZO; BERTON; CRUZ, 2001; BETTIOL; CAMARGO, 2006).

No Brasil, embora possua um bom número de pesquisas sobre aplicação de lodo de esgoto na agricultura (alguns com a denominação biossólidos), a grande maioria deles refere-se à experimentos de curta duração (1 a 3 anos) e ainda em condições de casa de vegetação. Todavia, a aplicação de LE ao solo, dependendo de sua composição química e microbiológica, pode levar a perda de sua qualidade intrínseca, com sérios riscos ao ambiente. De tal modo, é preciso definir as condições em que a aplicação do lodo de esgoto no solo promova sua melhoria em relação às propriedades físicas, químicas e biológicas, com o menor risco possível a saúde do meio ambiente e do homem, o que é feito a princípio, através da legislação (MELO et al., 2010).

2.2. Legislações

Diversos países possuem normas técnicas regulamentando a maneira adequada de utilizar lodo de esgoto na agricultura.

Os primeiros órgãos ambientais brasileiros a estabelecerem legislação específica, regulamentando a aplicação de lodo de esgoto em área agrícola, foram os dos Estados de São Paulo, Paraná e Distrito Federal. No estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) adotou, em agosto de 1999 (CETESB, 1999), o manual técnico P 4.230, definindo Aplicação de Lodos de Sistemas de Tratamento Biológico em Áreas Agrícolas visando o atendimento de exigências ambientais e critérios para Projetos de Operação (MELO et al., 2010).

Em outros países, como a legislação para Comunidade Europeia (CE, 86/278/EEC) considera sete metais pesados (Cd, Cu, Pb, Cr, Hg, Ni e Zn) e faz uso de três fatores para definir a aplicação do lodo de esgoto em área agrícola: concentração máxima do metal no resíduo, concentração máxima do metal no solo e taxa de adição anual (GIASSON; TEDESCO, 2010; MELO et al., 2010).

Nos Estados Unidos, o órgão responsável pelo controle de impactos ambientais, a United States Environmental Protection Agency (USEPA), essa legislação americana, foi estabelecida pelo Código Federal de Regulamentações, Título 40, Partes 257, 403 e 503, e refere-se aos “Critérios para utilização e disposição de lodo de esgoto”, tendo sido finalizado em 1993. Considera uma relação de nove metais pesados (As, Cd, Pb, Cu, Hg, Mo, Ni, Se, Zn), estabelecendo os limites de concentração no lodo de esgoto, a concentração máxima de metais a ser atingida no solo pela aplicação do resíduo e a carga anual permitida para adição de metais ao solo (MELO et al., 2010).

Apenas em 2006 a Resolução CONAMA 375, define os critérios e procedimentos, para uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências, com relação aos metais pesados, engloba, para efeitos normativos, onze elementos (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn); essa legislação federal brasileira, elaborada com base nas legislações já existentes, principalmente americana e espanhola, regulamenta a aplicação de lodo de esgoto na agricultura, é das mais rigorosas do mundo, o que dá à população a segurança de que, aplicado ao solo, o lodo de esgoto oferecerá os menores riscos possíveis. Porém, é necessária novas pesquisas e os resultados de sua aplicação para atualização dos níveis de metais pesados estabelecidos, tendo em vista que o Brasil possui uma extensa área territorial, englobando uma grande variabilidade de solos, de climas e de exploração agrícola (GUILHERME et al., 2010; MELO et al., 2010; RIGO et al., 2014).

Uma vez que o uso agrícola do lodo de esgoto envolve a adição de nutrientes e matéria orgânica ao solo, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) desde 2004 também regulamenta o lodo de esgoto no registro de fertilizantes orgânicos (PIRES, 2006).

A principal diferença entre a Resolução do CONAMA e as Instruções Normativas do MAPA diz respeito à rastreabilidade. No caso do CONAMA, as áreas em que o lodo de esgoto é aplicado também deverão ser controladas, ou seja, é exigido um monitoramento das mesmas. O gerador do resíduo, no caso as estações de tratamento de esgoto, deverá ser capaz de identificar qual lote de lodo de esgoto foi aplicado em qual área agrícola. Dessa maneira, tem-se um controle maior do uso do resíduo, facilitando, inclusive, a identificação de falhas na aplicação e/ou avaliação da qualidade do lodo de esgoto utilizado e qualidade do solo (PIRES, 2006).

Contudo, a preocupação dos órgãos ambientais com a aplicação de lodo de esgoto na agricultura e o estabelecimento de legislações, visando regulamentar a prática, não são recentes. Em 1918, o Departamento de Saúde Pública da Califórnia, USA, elaborou a primeira regulamentação oficial sobre a utilização de esgotos sanitários. Em 1973, a Organização Mundial de Saúde (OMS) publicou as primeiras diretrizes sanitárias sobre a utilização de águas residuárias.

Mesmo a aplicação de lodo de esgoto aos solos agrícolas sendo uma prática pouco expressiva, seu valor como fertilizante é conhecido há muito tempo (LAWES; GIBERT, 1866) porém os problemas associados aos elementos tóxicos só foram reconhecidos em meados de 1968, quando o lodo de esgoto foi aplicado ao solo (ADAMS; SANDERS, 1984), devido a poluição ambiental causada por metais pesados oriundos do lodo de esgoto que comumente têm altas concentrações, incluindo, Pb, Ni e Zn que podem acumular-se nos solos agrícolas.

Assim, é interessante optar por um sistema de faixas de concentração dos metais pesados no lodo de esgoto, como adotado pela comunidade europeia, de tal modo que cada região pudesse estabelecer seus próprios limites em função das condições solo-clima-planta cultivada (MELO et al., 2010).

2.3. Os metais pesados

O termo metal pesado, refere-se a qualquer elemento que tem propriedades metálicas, número atômico maior que 20 e densidade maior que 5 g cm^{-3} (KABATA-PENDIAS, 2010; ALLOWAY, 2013). O fato de um elemento ser classificado como

metal pesado, não significa que seja necessariamente tóxico, pois, alguns deles como Fe, Mn, Cu, Zn e Ni são nutrientes de plantas e de seres humanos, em determinadas concentrações. Alguns metais pesados são essenciais e benéficos, quando em concentrações adequadas, para o crescimento das plantas, animais ou ambos, embora, quando em altas concentrações exerçam efeitos tóxicos (ALLOWAY, 2013; ALVES; REIS; GRATÃO, 2016).

Os metais encontram-se naturalmente em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos, mesmo que não haja interferência antrópica (KABATA-PENDIAS, 2010). Segundo Kabata-Pendias e Szteke, (2015), alguns metais pesados são considerados essenciais às plantas (Fe, Cu, Mn, Mo, Ni e Zn) e eventualmente à saúde humana (Fe, Cr, Cu, Se e Zn), enquanto outros são considerados tóxicos (As, Ba, Cd, Hg e Pb). Entretanto, mesmo os essenciais podem, em condições específicas, causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes do solo, da água e do ar (ALI; KHAN; SAJAD, 2013; ANDRADE et al., 2014).

Assim como outros elementos químicos, os metais interagem com componentes no solo, podendo ser adsorvidos, lixiviados ou absorvidos pelas plantas, sendo que todos esses processos são relativamente complexos e governados por vários atributos químicos, físicos e mineralógicos do solo, além da concentração e de características inerentes ao mesmo (PIERANGELI, 2001). A toxicidade em plantas varia de acordo com espécies de plantas, metal específico, concentração, forma química, composição do solo e pH (NAGAJYOTI; LEE; SREEKANTH, 2010).

Dentre os metais pesados citados, foram escolhidos para este estudo o Pb, Ni e Zn, devido a importância desses elementos, seja o Pb, por ser muito tóxico e sem função conhecida para os seres vivos, Zn que é nutriente de plantas, porém pode causar problemas, quando em excesso e ainda decorrente da maior quantidade presente no lodo de esgoto, e o Ni, cuja essencialidade como nutriente ainda é bastante discutida pelos pesquisadores.

2.4. Chumbo

Dentre os metais pesados, o chumbo tem se destacado como um dos maiores poluentes do meio (SHARMA; DUBEY, 2005), e apesar de não ser um elemento essencial para as plantas, é absorvido e acumulado em diferentes partes dela, mesmo em concentrações muito baixas, pode inibir alguns de seus processos vitais, causa

inibição das atividades enzimáticas, afeta a fotossíntese pela atividade inibidora de enzimas e divisão celular, além de afetar a estrutura e permeabilidade das membranas comprometendo o crescimento da planta (SHARMA; DUBEY, 2005; KABATA-PENDIAS, 2010; NAGAJYOTI; LEE; SREEKANTH, 2010).

Ocorre naturalmente nos solos (ALVES; REIS; GRATÃO, 2016) e é encontrado como um mineral combinado com outros elementos, como o enxofre (PbS , $PbSO_4$) e oxigênio ($PbCO_3$) (ARORA; JAIN; LOKHANDE, 2017). E suas fontes antropogênicas incluem, entre outras, emissão aérea da combustão de gasolina com chumbo, fabricação de baterias, herbicidas e inseticidas (ALI; KHAN; SAJAD, 2013; KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

Desde o início do período industrial, a concentração de Pb acumulou-se consideravelmente na superfície dos solos. As análises de gelo e neve da Groelândia e da Antártica, bem como em solos da floresta boreal, mostraram que a contaminação das superfícies terrestres do Pb no ar tem uma distribuição global (STEINNES, 2013).

Seu conteúdo em grãos de cereais de sete países da União Européia varia em $0,007 - 0,013 \text{ mg kg}^{-1}$. O intervalo de quantidades médias de Pb em gramíneas de vários países é de $0,4 - 4,6 \text{ mg kg}^{-1}$ e na grama que cresce ao longo das estradas de trânsito pode conter até cerca de 20 mg kg^{-1} de Pb, o conteúdo mundial médio de Pb nos solos é estimado em 27 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

2.5. Níquel

O Ni é um metal de transição encontrado naturalmente nos solos em níveis muito baixos oriundo do material de origem, no entanto, sua concentração está aumentado em certas áreas devido às atividades humanas, como obras de mineração, emissão de fundição, esgoto, fertilizantes de fosfatos e pesticidas (NAGAJYOTI; LEE; SREEKANTH, 2010).

Os solos em todo o mundo contêm Ni em um alcance muito amplo, no entanto, o conteúdo médio relatado para vários países está dentro da faixa relativamente baixa de 4 a 2.000 mg kg^{-1} , com valor médio de 29 mg kg^{-1} (REIS et al., 2014). O nível máximo admissível em solos agrícolas, estabelecido em 1997, foi de 50 mg kg^{-1} . No entanto, a estimativa recente dos níveis aceitos de Ni nos solos, com base em vários critérios, está dentro da ampla gama de 50 a 1600 mg kg^{-1} . Os critérios para terras contaminadas, seguindo as concentrações de Ni em solos e águas subterrâneas, são estabelecidos (em mg kg^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) para não contaminados, 50 e

20; contaminação média, 100 e 50; e fortemente contaminado, 500 e 200 (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

Embora existam vários trabalhos comprovando que o Ni seja necessário, sua essencialidade ainda é bastante discutida, no que se refere ao metabolismo de todas as plantas; porém vários pesquisadores já confirmaram sua essencialidade, e ele foi inserido na lista de micronutrientes após resultados de trabalhos confirmarem que as sementes das plantas de cevada cultivadas em solução nutritiva com ausência de Ni, após três gerações, eram inviáveis e não germinavam adequadamente (REIS et al., 2014). Posteriormente, outras funções do Ni nas plantas também foram constatadas, em pequenas doses para vários fenômenos metabólicos, importante catalisador enzimático, como da enzima urease, na produção de etileno, relacionado ao metabolismo dos carboidratos e ácidos nucleicos, por isso a deficiência desse elemento é tão relevante, pois afeta negativamente o crescimento da planta (AHMAD; ASHRAF, 2011; REIS et al., 2014; KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

Já sua toxicidade tem sido uma preocupação devido ações antrópicas, como o manejo agrícola incorreto, que reflete em altas concentrações de Ni no solo. É extremamente tóxico para as plantas em concentrações muito mais baixas do que é para animais, seu excesso, afeta a absorção de nutrientes pelas raízes, o desenvolvimento e metabolismo nos tecidos vegetais e inibe a fotossíntese e transpiração (KABATA-PENDIAS, 2010; EMAMVERDIAN, 2015). Geralmente, a gama de conteúdos de Ni excessivos ou tóxicos na maioria das espécies de plantas varia de 10 a 100 mg kg⁻¹, podendo chegar a mais de 300 mg kg⁻¹.

2.6. Zinco

Os teores médios de Zn nos solos mundiais variam de cerca de 30 a 100 mg kg⁻¹, porém no Brasil é de 4 a 20 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015). Logo, é um micronutriente limitante para a maioria das culturas, isto deve à sua baixa concentração no solo, pois, muitas vezes está adsorvido a argilas, e outra parte, está “presa” a matéria orgânica, visto que solos com alto teor de matéria orgânica podem “fixar” o Zn ou a microbiota pode imobilizá-lo temporariamente (ALLOWAY, 2013). Por isso a deficiência desse elemento é tão relevante, pois afeta negativamente o crescimento da planta (AHMAD; ASHRAF, 2011).

As práticas agrícolas são conhecidas por aumentar os teores superficiais de Zn nos solos, que apresentam teor médio de 50 mg kg⁻¹; encontrado nos horizontes

superficiais, em solos agrícolas (MALAVOLTA, 2006; MOSQUERA-LOSADA et al., 2017). Os efeitos tóxicos do Zn nas plantas são susceptíveis de ser semelhante aos relatados por outros metais, no entanto, não é considerado altamente fitotóxico, dependendo, também, do teor e acúmulo em cada espécie de planta. Em geral, é o metal mais facilmente adsorvido e transportado dentro das plantas, em comparação com outros metais pesados (KABATA-PENDIAS, 2010). Muito importante e requerido ao longo de todo o ciclo das culturas, as funções do Zn nas plantas estão relacionadas aos metabolismos de vários compostos importantes como proteínas, carboidratos, fosfatos, bem como ribossomos e para a parte fotoquímica da fotossíntese (ALLOWAY, 2013; IBRAHIM et al., 2015; KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015; ALVES; REIS; GRATÃO, 2016).

3. HIPÓTESE E OBJETIVOS

Embora a gestão de resíduos sólidos por meio da destinação agrícola seja bastante popular em todo o mundo nas últimas décadas e a utilização de resíduos urbanos na agricultura possa ser benéfica, são necessárias investigações sobre os efeitos deste tipo de manejo (SINGH; AGRAWAL, 2008). Trabalhos que avaliam os efeitos das aplicações contínuas do lodo de esgoto em condições de campo e em experimento de longa duração são necessários, para que as legislações interpretem os reais fenômenos da natureza através de pesquisas.

Ao se destinar corretamente os resíduos sólidos resultantes do tratamento de esgoto, surge o desafio de encontrar formas economicamente viáveis e ecologicamente seguras para reutilizar o lodo, reintegrando um produto de descarte ao ciclo produtivo.

Neste contexto, a hipótese desta pesquisa baseia-se na afirmação de que aplicações sucessivas do lodo de esgoto em solos agrícolas promove aumento na concentração de chumbo, níquel e zinco no solo, plantas e grãos de milho e afeta o estado nutricional e produtividade do milho.

Portanto, em áreas que, desde 1997, recebe aplicações anuais de lodo de esgoto, o objetivo desta pesquisa, foi avaliar em duas áreas, LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO Distrófico, a concentração pseudototal e disponível de Pb, Ni e Zn nos solos de quantificar o acúmulo de Pb, Ni e Zn na parte aérea das plantas de milho cultivadas, o teor na folha diagnose e grãos de milho, e avaliar o estado nutricional através da quantificação de macro e micronutrientes, avaliar a massa seca e produtividade das plantas de milho cultivadas no ano agrícola 2014/2015, no 18ª de aplicação de lodo de esgoto.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Localização e caracterização da área experimental

O experimento foi desenvolvido em duas áreas experimentais da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual “Julio de Mesquita Filho” – UNESP – Câmpus de Jaboticabal – SP.

Os solos nas áreas dos experimentos são classificados como LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico típico (LVef), textura muito argilosa, horizonte A moderado caulínítico-oxídico, localizado a 550 m acima do nível do mar, nas seguintes coordenadas geográficas 21°14'46,81” S e 48°17'07,85” W, e LATOSSOLO VERMELHO Distrófico típico (LVd), textura média, horizonte A moderado caulínítico (EMBRAPA, 2013), localizado a uma altitude de 615 m, nas seguintes coordenadas geográficas 21°13'57,96” S e 48°17'06,18” W. Em geral, o material geológico da região é constituído por arenitos do Grupo Bauru, Formação Adamantina, e por basaltos do Grupo São Bento, Formação Serra Geral (IPT, 1981).

O clima de Jaboticabal é classificado, segundo Köppen, como subtropical com chuvas de verão e inverno relativamente seco (Aw), com médias anuais de 1.423,9 mm de precipitação pluvial, 22,3 °C, 29,1 °C e 16,9 °C, respectivamente de temperaturas média, máxima e mínima (ROLIM, 2017).

4.2. Histórico dos dezoito anos do experimento

O experimento foi instalado em novembro de 1997, de tal modo que as áreas têm recebido aplicações anuais de lodo de esgoto por um período de 18 anos consecutivos. Os tratamentos adotados inicialmente foram: T1 = Controle, sem aplicação de lodo de esgoto e sem fertilização mineral; T2 = 2,5 t ha⁻¹; T3 = 5 t ha⁻¹; T4 = 10 t ha⁻¹ lodo de esgoto em base seca.

A partir do segundo ano de experimentação 1998/1999, optou-se por adubar o tratamento controle de acordo com a análise de fertilidade do solo e indicações contidas em Rajj et al. (1997).

A partir do ano agrícola 2000/2001, substituiu-se a dose 2,5 t ha⁻¹ para 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, devido à falta de resposta da menor dose em relação as demais utilizadas no experimento.

As culturas utilizadas no decorrer dos dezoito anos do experimento, e a origem do lodo de esgoto, que foi obtido de diferentes Estações de Tratamento de Esgoto operadas pela SABESP estão descritos na (Tabela 1).

Tabela 1. Histórico da área experimental

Ano Agrícola	Dose de LE				Cultura ¹	Origem LE
	-----	t	ha ⁻¹	-----		
1996/1997 a 1999/2000	0	2,5	5,0	10,0	Milho	Barueri/SP
2000/2001 a 2001/2002	0	20,0	5,0	10,0	Milho	Barueri/SP
2002/2003	0	20,0	5,0	10,0	Girassol	Barueri/SP
2003/2004	0	20,0	5,0	10,0	Crotalária	Barueri/SP
2004/2005	0	20,0	5,0	10,0	Milho	Barueri/SP
2005/2006 a 2006/2007	0	20,0	5,0	10,0	Milho	Franca/SP
2007/2008	0	20,0	5,0	10,0	Milho	Barueri/SP
2008/2009	0	20,0	5,0	10,0	Girassol	Barueri/SP
2009/2010	0	20,0	5,0	10,0	Milho	Barueri/SP
2010/2011 a 2013/2014	0	20,0	5,0	10,0	Milho	Monte Alto/SP
2014/2015	0	20,0	5,0	10,0	Milho	Franca/SP

1: Milho = *Zea mays* L.; Girassol = *Helianthus annuus* L.; Crotalária = *Crotalaria juncea* L.;

4.3. Instalação e condução do experimento no ano agrícola de 2014/2015

O experimento foi conduzido nas mesmas parcelas dos anos anteriores ao décimo oitavo ano da pesquisa, ao qual este trabalho está inserido. Para cada área, adotou-se o delineamento experimental em blocos casualizados (DBC) com 4 tratamentos (0, 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto (base seca), respectivamente T0, T5, T10 e T20) e 5 repetições, totalizando, em cada área, 20 unidades experimentais de 60 m² (6m x 10m) e área útil de 32 m², sendo o milho (*Zea mays* L.) a cultura adotada no estudo. Estes tratamentos foram estabelecidos de modo a fornecer 50 (T5), 100 (T10) e 200% (T20) do nitrogênio exigido pela cultura do milho, admitindo-se que 1/3 do nitrogênio contido no lodo de esgoto estaria disponível para as plantas. O croqui das áreas está apresentado nas figuras 1 e 2.

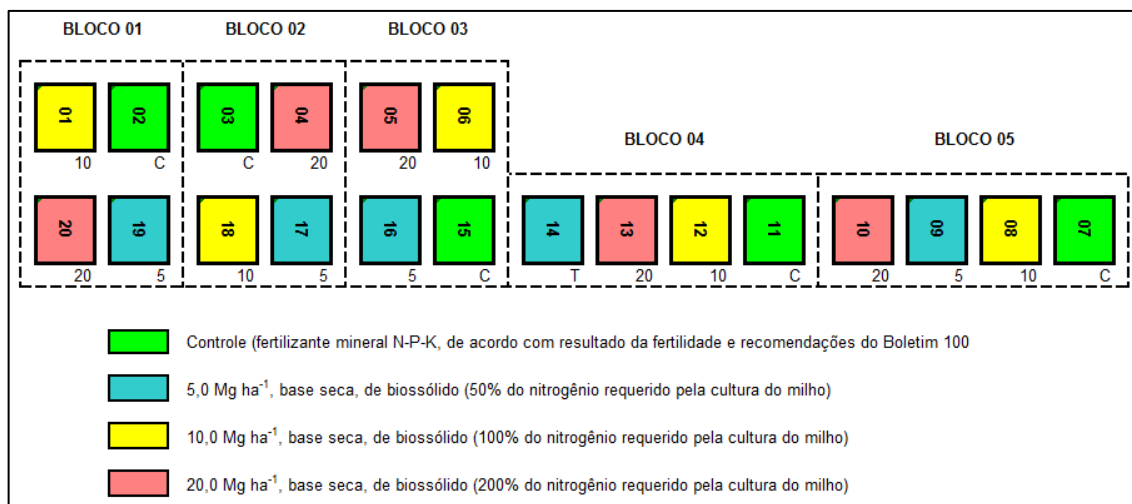


Figura 1. Croqui da área de LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico (LVef).

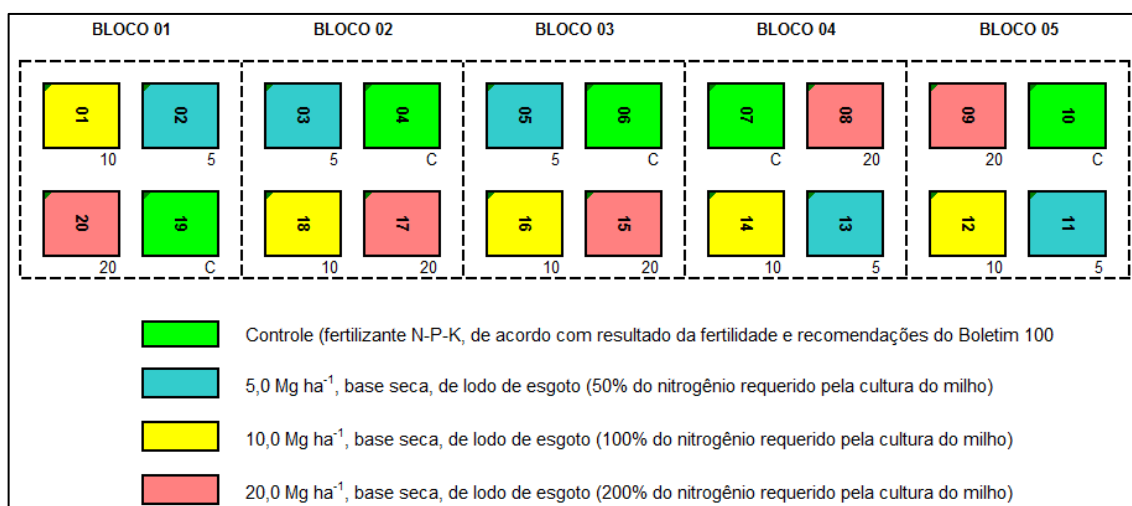


Figura 2. Croqui da área de LATOSSOLO VERMELHO Distrófico (LVd).

Previamente à instalação do experimento, realizou-se amostragem do solo para análise química de fertilidade; coletando-se em cada parcela, 5 amostras simples na linha de semeadura e entrelinhas, na profundidade de 0 a 20 cm, com auxílio de trado do tipo holandês. Formou-se uma amostra composta (TFSA), para análise química (Tabela 2).

A calagem na área do plantio foi realizada cerca de 62 dias antes da semeadura do milho, aplicando calcário a lanço, por tratamento a fim de elevar a saturação por bases do solo para 70%, com incorporação do calcário ao solo a 20 cm de profundidade

Tabela 2. Características químicas das duas áreas do experimento LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO Distrófico 0 a 20 cm antes da instalação do experimento no 18º ano de aplicação do lodo de esgoto.

Lodo de Esgoto	pH	CaCl ₂	M.O.	P resina	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V
			g dm ⁻³	mg dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³						%
----- LVef -----											
T 0	6,0		27,0	57,8	5,1	26,4	18,0	35,2	49,5	84,7	58,4
T 5	5,7		26,6	74,4	5,0	26,4	14,6	42,6	46,0	88,6	51,9
T 10	6,2		26,4	83,0	5,2	27,2	17,8	35,6	50,2	85,8	58,9
T 20	5,9		27,4	86,2	5,5	25,8	15,2	40,4	46,5	86,9	54,1
----- LVd -----											
T 0	6,0		21,2	71,0	3,0	22,4	15,2	25,2	40,6	65,8	60,2
T 5	5,8		23,2	91,0	2,6	19,6	11,2	28,2	33,4	61,6	54,7
T 10	5,9		25,8	109,0	2,8	23,6	12,6	28,0	39,0	67,0	58,3
T 20	5,8		25,4	118,4	2,4	23,4	14,0	29,8	39,8	69,6	57,3

M.O.: matéria orgânica; SB: soma de bases; CTC: capacidade de troca de cátions; V: saturação por bases

Para o perfil da composição granulométrica média dos solos utilizados no estudo (Tabela 3), considerou-se os valores descritos por Melo et al. (2004).

Tabela 3. Valores médios da composição granulométrica nas áreas do experimento de LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO Distrófico.

Fração	LVef	LVd
	----- g kg ⁻¹ -----	
Argila	496	261
Silte	289	65
Areia	215	674

Fonte: Melo et al. (2004).

4.4. Lodo de Esgoto

O lodo de esgoto utilizado no experimento foi obtido junto à Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (ETE-SABESP), localizada no município de Franca, SP; esse lodo é constituído por uma mistura de esgotos domiciliares e industriais.

Para a caracterização química (Tabela 4), foi realizada amostragem em diferentes pontos da massa do resíduo, coletadas para determinar os atributos do potencial agrônômico do lodo de esgoto, conforme a resolução 375 (CONAMA, 2006) seguindo procedimentos de amostragem conforme orientações descritas pela norma NBR 10.007 (ABNT, 2004).

As concentrações de N, P, K, Ca e Mg (Tabela 4), foram determinados conforme métodos descritos em Silva (2009), e os demais elementos Fe, Ba, Cd, Cr,

Cu, Mn, Pb, Ni e Zn (Tabela 4), conforme descrito em SW 846 – método 3050B da USEPA (2014).

O lodo, com umidade de 80%, foi aplicado ao solo a lanço e de forma manual, uniformemente distribuído nas parcelas, cerca de 10 dias antes da semeadura do milho, em superfície total e incorporado por meio de gradagem leve.

Tabela 4. Características químicas do lodo de esgoto, base seca, proveniente da estação de tratamento de Franca – SP, utilizado no 18º ano de experimentação.

N	P	K	Mg	Ca	Fe	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Ni	Zn
----- g kg ⁻¹ -----					----- mg kg ⁻¹ -----								
33	47	4	3	11	15340	78	1	159	165	213	38	89	500
CETESB ¹					-	-	85	-	4300	-	840	420	7500
CONAMA ²					-	1300	39	1000	1500	-	300	420	2800
USEPA ³					-	-	85	-	4300	-	840	420	7500

Concentração máxima permissível de elementos traços no lodo de esgoto para uso na agricultura, conforme normas da ¹CETESB (1999), ²CONAMA (2006) e ³USEPA (1999).

Os teores médios de Pb, Ni e Zn no lodo de esgoto (Tabela 4), que foi aplicado ao solo, estão abaixo dos limites máximos permitidos para uso agrícola, quando comparados com os teores máximos permitidos pela resolução do estado de São Paulo (CETESB, 1999) e resolução federal do país (CONAMA, 2006).

4.5. Semeadura e adubação

No tratamento controle, as parcelas foram sulcadas e a fertilização mineral NPK aplicada nos sulcos de semeadura. Nos demais tratamentos, após a aplicação e incorporação do lodo de esgoto, onde a dose de lodo não atingiu a quantidade de potássio do controle, nos tratamentos T5 e T10 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, adicionou-se cloreto de potássio até atingir a dose recomendada, seguindo indicações contidas em Raij et al. (1997).

A semeadura da cultura do milho (híbrido Syngenta Impacto) foi realizada de forma mecanizada em espaçamento de 0,9 m entre linhas, quando as plântulas apesentavam cerca de 20 cm de altura foi realizado desbaste, deixando de 6 a 8 plantas por metro linear, com referência de produtividade esperada de 10-12 t ha⁻¹.

Adubação de cobertura com nitrogênio na forma de sulfato de amônio, foi realizada para o tratamento controle, e potássio na forma de cloreto de potássio foi realizado para os tratamentos T0, T5 e T10, aos 20 e 40 dias após a semeadura, nos estádios fenológicos V4 – V8, respectivamente (RAIJ et al., 1997).

Nas parcelas do tratamento controle aplicou as doses de 140 kg ha⁻¹ de N na forma de sulfato de amônio, e 40 kg ha⁻¹ de K₂O na forma de cloreto de potássio. Nas parcelas que receberam o lodo de esgoto, o cálculo foi feito baseado na quantidade já recebida, ou seja, 40, 40 e 40 kg ha⁻¹ de K₂O na forma cloreto de potássio, respectivamente para T5, T10 e T20.

4.6. Amostragem de solo, folha diagnose, planta e grão

Aos 60 dias após a semeadura (estádio fenológico R1), realizou-se amostragem de solo, obtendo-se 10 amostras simples por parcela (5 na linha de semeadura e 5 na entrelinha) formando uma amostra composta de cada tratamento, na profundidade 0-20 cm, usando trado de tipo holandês.

As amostras de solo foram secas ao ar e à sombra, passadas em peneiras com 2 mm de abertura de malha, acondicionadas em sacos de polietileno devidamente identificados e armazenadas, para posterior análise química.

A amostragem de folhas também foi realizada aos 60 dias após semeadura, nas terceira e quinta linhas de cada parcela sendo colhidas a folha abaixo e oposta à primeira espiga (MALAVOLTA, 2006) de 20 plantas (10 em cada linha).

As folhas foram lavadas em água corrente e água deionizada, sendo, em seguida, acondicionadas em sacos de papel perfurados e colocadas para secar em estufa com circulação forçada de ar e mantidas a 60 - 70° C até obtenção de massa constante. Posteriormente o material foi moído em moinho tipo Willey com peneira de 40 mesh.

A amostragem de plantas inteiras (parte aérea), para fins de avaliação de massa seca e acúmulo de Pb, Ni e Zn, foi realizada no início da senescência da cultura (estádio fenológico R6). Coletaram-se quatro plantas por parcela, também na terceira e quinta linhas (2 em cada linha) as quais foram cortadas rente ao solo. Essas amostras foram preparadas para as análises da mesma forma como foram preparadas as folhas diagnose.

Ao final do ciclo da cultura, ocorreu amostragem de espigas, sendo coletadas todas as espigas das plantas de uma linha (linha 4) da área útil da parcela, para determinação da produção de grãos e os teores de metais pesados.

As espigas foram despalhadas, debulhadas e os grãos foram secos em estufa com circulação forçada de ar (60-70 °C) até obtenção de massa constante, pesados e o teor de umidade corrigido para 13%, sendo a produtividade expressa em massa.

4.7. Análises químicas

4.7.1. Teor de Pb, Ni e Zn no solo

Para a determinação do teor pseudototal de Pb, Ni e Zn, já que o método de digestão utilizado não promove a dissolução da fração mineral do solo e os teores determinados não expressam valores totais, optando-se por denominá-los de pseudototais, procedeu-se à digestão das amostras de solo em mistura de ácidos ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) e H_2O_2 conforme método proposto pela EPA (*Environmental Protection Agency*) 3050B descrito em USEPA (2014) com aquecimento em placa aquecedora.

Para o teor disponível, a fim de quantificar a fração desses elementos no solo colocada à disposição das plantas utilizou-se a solução extratora Mehlich 1, também chamada de solução duplo-ácida ou de Carolina do Norte, é constituída por uma mistura de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$, baseia-se na solubilização dos elementos pelo efeito de pH, entre 2 e 3, sendo o papel do Cl^- o de restringir o processo de readsorção dos fosfatos recém-extraídos, de acordo com método descrito pela EMBRAPA (SILVA, 2009).

Nos extratos obtidos dos processos de digestão determinaram-se as concentrações de Pb, Ni e Zn por espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar acetileno.

4.7.2. Folhas, plantas inteiras e grãos

Os teores de Pb, Ni e Zn nas folhas, acúmulo nas plantas inteiras (exceto raiz) e teor nos grãos foram determinados segundo método 3050B descrito em USEPA (2014). Em adaptação ao método para estes materiais vegetais, as amostras de plantas, folhas e grãos ficaram mergulhadas em ácido nítrico 1:1 sob repouso de 16 horas, antes do aquecimento em placa. As quantidades dos metais pesados acumulados na parte aérea da planta foram calculadas com base na massa seca da parte aérea e no teor de cada elemento.

O estado nutricional das plantas foi determinado por meio da quantificação dos teores de macronutrientes e micronutrientes contidos nas folhas para diagnose foliar, onde, o N foi quantificado através de digestão sulfúrica e destilação pelo método kjedahl, P, B, S, por extração nitroperclórica e leitura por espectrofotometria, K por fotometria de chama e Cu, Mg, Fe, Ca, Zn, Mn, também por extração nitroperclórica e leitura em espectrofotômetro de absorção atômica, utilizando-se os métodos descritos pela EMBRAPA (SILVA, 2009).

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

4.8. Análise estatística dos resultados

A fim de verificar padrões de semelhanças entre os tratamentos das duas áreas, realizou-se exploração de dados por análise multivariada no programa Statistica 7. Como as variáveis são de natureza diferenciada, foi feita padronização dos dados para equacionar as dimensões de cada uma delas. O coeficiente de distância utilizado para os cálculos e construção do dendrograma foi a distância euclidiana, através do método de ligação de Ward, que é um procedimento de agrupamento hierárquico no qual a similaridade usada para juntar agrupamentos é calculada como a soma de quadrados entre os dois agrupamentos de tamanhos aproximadamente iguais devido a sua minimização de variância interna (HAIR et al., 2009). A próxima ligação é feita utilizando o par de grupos que produz o menor aumento nesta soma (SNEATH; SOKAL, 1973).

Os resultados obtidos das variáveis estudadas (solo e material vegetal) foram submetidos à análise de variância, nos casos em que o teste F mostrou-se significativo ($p \leq 0,05$) aplicou-se o teste de comparação de médias Tukey ao nível de 5% de probabilidade). Em todas as análises utilizou-se o programa estatístico AgroEstat (BARBOSA; MALDONADO JÚNIOR, 2015). Os resultados não foram analisados por meio de métodos de regressões, como seria esperado, em função da complementação com fertilizantes minerais nas parcelas T5 e T10 complementando as doses de lodo de esgoto.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a técnica exploratória multivariada aplicou-se análise de agrupamento por método hierárquico (AA), as variáveis foram processadas após padronização, utilizando como medida de semelhança entre os estratos a distância euclidiana e como estratégia de agrupamento o método de Ward. Observa-se no dendrograma a formação de dois grandes grupos de solos com diferentes padrões (Figura 3), sendo um grupo formado pela área de LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e outro grupo formado pela área de LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd), evidenciando que os fenômenos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nas duas áreas são independentes mesmo utilizando-se o mesmo tratamento (dose de lodo de esgoto) para ambas.

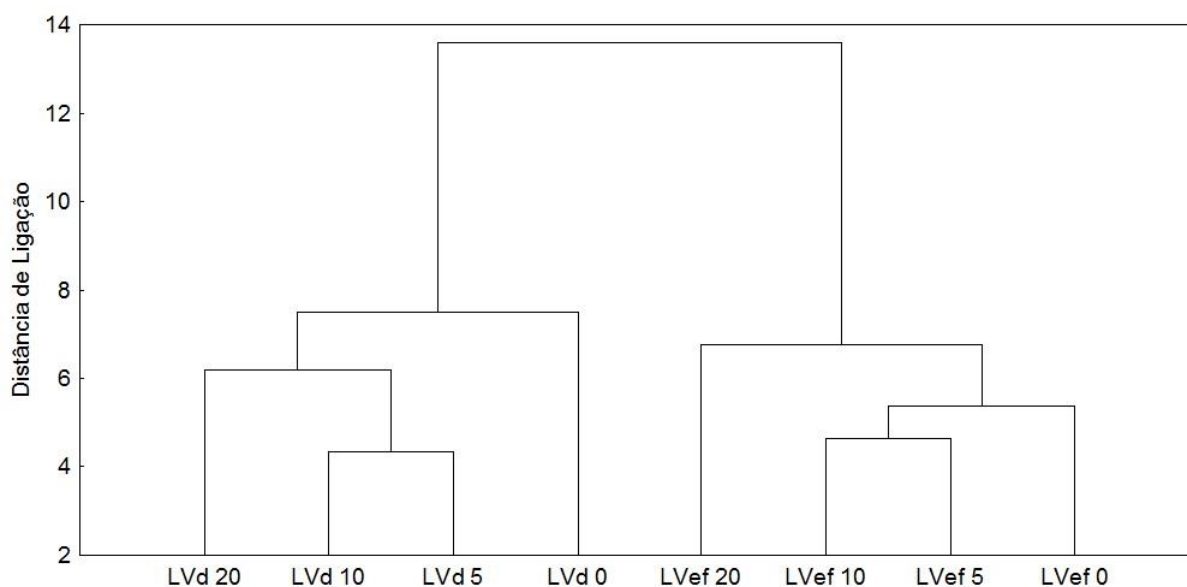


Figura 3. Dendrograma resultante da análise de agrupamento mostrando a estrutura de dois grupos de solos.

Para a construção do dendrograma, utilizou-se múltiplas medidas, sendo 25 variáveis, produtividade, massa seca de plantas, Pb, Ni e Zn no solo (pseudototal e disponível), Pb e Zn na planta, Ni e Zn no grão, estado nutricional na folha diagnose (N, P, K, Ca, Mg, S, B, Cu, Fe, Mn, Zn) e teores de Pb e Ni também na folha.

A clara separação dos grupos no dendrograma é devido aos distintos processos que ocorrem nas áreas estudadas, relacionados às diferentes características nos atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo que influenciam

diretamente nos resultados, sendo necessário observar e compreender os fenômenos ocorrentes e o comportamento em área que recebeu o lodo de esgoto (LE) por dezoito anos consecutivos.

Apesar das áreas serem próximas, e consideradas homogêneas tanto em relação ao perfil, quanto em relação a extensão horizontal, sob uma única classe de solo, existe dependência espacial de atributos granulométricos a curtas distâncias em grau suficiente para interferir na produtividade das culturas (MARQUES JÚNIOR; LEPSCH, 2000; SOUZA et al., 2004; MONTANARI et al., 2008).

Montanari et al. (2008) observou em seu trabalho referente variabilidade espacial de atributos químicos em Latossolo que há amplitude entre valores máximos e mínimos para pH, Ca, Mg, P, K, CTC e V%, mostrando que o Latossolo não pode ser considerado homogêneo, uma vez que foi encontrado dependência espacial para todos os atributos químicos estudados.

5.1. Metais pesados no solo

Nos solos, tanto na área do LVef e LVd, os teores de Pb, Ni e Zn aumentaram conforme as doses de lodo de esgoto (LE), sendo os maiores teores encontrados nos tratamentos que receberam 10 e 20 t ha⁻¹ de LE (Tabela 5).

Pesquisas realizadas na mesma área desse experimento, após o 5^o ano de aplicação do lodo de esgoto, evidenciaram que os teores de Pb no solo eram de 16,96 a 18,20 mg kg⁻¹ no LVef e 8,54 a 10,45 mg kg⁻¹ no LVd, e aumentaram de acordo com as doses de lodo de esgoto (OLIVEIRA et al., 2005), esses valores passaram a ficar entre 14,49 a 16,65 mg kg⁻¹ no LVef após nove anos (NOGUEIRA et al., 2008), mais recente, após o 11^o ano, no LVd os teores de Pb foram de 12,87 a 14,92 mg kg⁻¹ (MERLINO et al., 2010). Esses autores atribuem esses valores a presença de Pb no lodo de esgoto e aos fertilizantes químicos utilizados na área agrícola.

Tabela 5. Teores e erros padrões médios de Pb, Ni e Zn pseudototal no solo do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO Distrófico tratado com lodo de esgoto após 18 anos de aplicação.

Tratamento t ha ⁻¹	Pseudototal (mg kg ⁻¹)		
	Pb	Ni	Zn
	----- LVef -----		
T0	18,93 ± 0,34 B ¹	24,15 ± 0,62 AB	80,76 ± 4,47 B
T5	18,51 ± 0,29 B	22,52 ± 0,46 B	76,93 ± 2,29 B
T10	21,27 ± 0,34 A	24,33 ± 0,74 AB	91,03 ± 7,77 AB
T20	23,36 ± 0,70 A	26,28 ± 0,66 A	113,39 ± 6,90 A
DMS (5%)	2,18	3,05	27,98
F	18,77** ²	4,50*	6,03**
CV (%)	5,65	6,68	16,46
	----- LVd -----		
T0	11,98 ± 0,57 C	7,88 ± 0,70 B	28,55 ± 5,80 C
T5	12,74 ± 0,39 BC	9,08 ± 0,53 B	45,32 ± 4,32 BC
T10	14,25 ± 0,32 AB	12,12 ± 0,60 A	71,55 ± 2,56 A
T20	14,88 ± 0,38 A	12,79 ± 0,47 A	64,10 ± 6,92 AB
DMS (5%)	2,06	2,82	25,04
F	7,35**	12,40**	10,52**
CV (%)	8,14	14,33	25,46

¹ Para cada solo, médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$);

² Teste F, ns: não significativo; *: significativo ($p \leq 0,05$); **: significativo ($p \leq 0,01$).

Existe possibilidade de aumentos significativos nos teores de metais pesados nos solos causados por fertilizantes minerais, entretanto, isto pode levar décadas, considerando tão somente a concentração do metal pesado no insumo, mas a dose e a quantidade de aplicações que também devem ser levadas em consideração (McBRIDE; SPIERS, 2001). Haja vista, que a área utilizada já era cultivada por décadas antes da instalação deste experimento, este fato pode explicar os teores desses metais pesados, nos tratamentos que receberam apenas fertilização mineral, tanto no LVef quanto no LVd. Respostas similares Pb, Ni e Zn no solo foram observadas por outros pesquisadores que relacionaram tal fato a adição de fertilizantes químicos (GONÇALVES JUNIOR; LUCHESE; LENZI, 2000; BARTL; HARTL; HORAK, 2002; CAMPOS et al., 2005; FREITAS et al., 2009; NAVA et al., 2011; MALINOWSKA, 2017).

Os resultados dos teores pseudototais de Pb, Ni e Zn corroboram com os obtidos por Andrade et al. (2014), que após a 13^o aplicação do lodo de esgoto nessa mesma área, observaram efeito significativo das doses de lodo de esgoto nas concentrações desses elementos químicos nos solos, tais autores avaliaram também

teores de metais pesados no lodo de esgoto (63,13 mg kg⁻¹ de Pb, 277,54 mg kg⁻¹ de Ni e 1330,55 mg kg⁻¹ de Zn), calcário (<0,001 mg kg⁻¹ de Pb, 1,19 mg kg⁻¹ de Ni e 8,02 mg kg⁻¹ de Zn), superfosfato simples, fertilizante mineral com 18% de P₂O₅ (13,58 mg kg⁻¹ de Pb, 16,94 mg kg⁻¹ de Ni e 81,28 mg kg⁻¹ de Zn) e cloreto de potássio (0,39 mg kg⁻¹ de Pb, <0,005 mg kg⁻¹ de Ni e 24,14 mg kg⁻¹ de Zn), indicando esses produtos como possíveis fontes de metais pesados nestes solos.

Como resultado da aplicação do lodo de esgoto, a concentração pseudototal de níquel no solo variou significativamente (Tabela 5). Mesmo com aplicações anuais de lodo de esgoto que contem quantidades relevantes de Ni, com tendência de acumulação desse metal no solo, estes teores podem variar com o tempo, o que pode ser observado em trabalhos anteriores, nessa pesquisa ao longo dos 18 anos, mostrando que após cinco anos de aplicação do lodo de esgoto os teores de Ni no LVef eram de 13,34 a 16,03 mg kg⁻¹ e 4,23 a 7,12 mg kg⁻¹ no LVd (OLIVEIRA et al., 2005), um ano depois esses valores estavam entre 6,40 e 13,36 mg kg⁻¹ no LVd (MELO et al., 2007), após nove anos os teores de Ni eram de 13,68 a 14,75 mg kg⁻¹ no LVef (NOGUEIRA et al., 2009), já no 13^o ano de aplicação do lodo de esgoto, os teores de Ni encontrados foram 4,88 a 11,01 mg kg⁻¹ no LVd e 22,29 mg kg⁻¹ a 24,52 mg kg⁻¹ no LVef (ANDRADE et al., 2014).

Em relação ao Zn, os teores pseudototais encontrados neste trabalho (Tabela 5), mostram aumento em função das doses de lodo de esgoto com elevadas quantidades de Zn, que podem causar um excesso de íons livres de Zn²⁺ na solução do solo, considerando esse excesso, pode haver um deslocamento desse elemento para a fração sólida do solo, causando um vínculo mais estável entre eles e os minerais de argila, obtendo um efeito cumulativo de aplicações anteriores de lodo de esgoto (MACEDO et al., 2014). Pesquisas anteriores realizadas nessa mesma área também constataram incremento nas concentrações de Zn em relação à aplicação de lodo de esgoto, com teores entre 97,91 a 135,46 mg kg⁻¹ de Zn no LVef e 24,51 a 66,63 mg kg⁻¹ de Zn no LVd (ANDRADE et al., 2014), e 133,73 a 190,26 mg kg⁻¹ de Zn no LVef (MACEDO et al., 2014) e 56,17 a 84,07 mg kg⁻¹ de Zn no LVef e com menores teores de Zn no LVd entre 8,22 a 28,98 mg kg⁻¹ (OLIVEIRA, et al., 2005).

Em solos agrícolas, o teor de Zn total pode variar entre 10 e 300 mg kg⁻¹ (MALAVOLTA, 2006; MOSQUERA-LOSADA et al., 2017), apresentando teor médio de 50 mg kg⁻¹; encontrado nos horizontes superficiais, o que pode estar relacionado também aos resíduos das plantas se depositarem na superfície, onde, pela

decomposição, liberam este nutriente (FERNANDES, 2006); outro fato, é o Zn apresentar baixa mobilidade no perfil do solo, devido à sua capacidade de ser fixado por matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de Fe (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001; SILVEIRA; ALLEONI; CHANG, 2008; ALCANTARA et al., 2009).

No LVef os teores de Pb, Ni e Zn pseudototal são bem mais elevados do que no LVd. Diversos fatores podem afetar os teores de metais pesados no solo, como, textura, material orgânico, quantidade de fósforo e óxidos de Fe, Al e Mn, podem estar associadas a essa variação na concentração, pois influenciam sua movimentação, podendo aumentar seu acúmulo na camada superficial com a aplicação do lodo de esgoto, uma vez que este agrega matéria orgânica ao solo (MELO et al., 2004), principalmente devido à complexação e competições pelos sítios de adsorção com compostos orgânicos dissolvidos, mesmo do metal que já estava presente no solo antes da aplicação do lodo de esgoto no 18º ano como a própria matéria orgânica e os minerais de argila que apresentam capacidade de retenção, de acordo com equilíbrio de sorção e dessorção que regem a separação de poluentes entre a solução do solo e os sólidos do solo (FERNANDES, 2006; COVELO; VEJA; ANDRADE, 2007; KABATA-PENDIAS, 2010; ALLOWAY, 2013; SHUKLA et al., 2017).

Concentrações de metais pesados, tanto no tratamento que não recebeu LE, quanto nos tratamentos que receberam, decorre também, do intemperismo e sua presença no material de origem desses solos, pois é conhecido que o conteúdo do solo é dependente de sua composição mineralógica, visto que, o nível na rocha de origem reflete no teor do solo. Segundo Ahmad e Ashraf (2011) o teor médio de Ni no solo é de aproximadamente 20 mg kg^{-1} , no entanto, este teor pode variar grandemente dependendo do solo e seu material de origem. Ibrahim et al. (2015), em pesquisa nos solos agrícolas com plantação de milho, na Malásia, não detectou Ni nos solos estudados, relacionado ao material de origem daqueles solos em conter baixas concentrações de Ni, e a ação antrópica como as práticas agrícolas não envolver fontes desse metal; ao contrário do Pb e Zn que tiveram concentrações elevadas de $12,73$ a $32,40 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb e $27,21$ a $30,78 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn.

Fadigas et al. (2006) determinaram o nível de Pb, Ni e Zn em amostras de solos brasileiros, sem atividade antrópica, onde, a média geral para o grupo dos LATOSSOLOS foi de 19 mg kg^{-1} de Pb, 35 mg kg^{-1} de Ni e 79 mg kg^{-1} de Zn, exceto o Zn, todos, acima dos teores encontrados neste trabalho após a 18ª aplicação de LE. Minari et al. (2017) também constataram que os teores de metais pesados, na floresta

nativa, excederam os valores de referência de qualidade das legislações vigentes no Brasil, dentre eles o Ni. Indicando que o material de origem dos LATOSSOLOS brasileiros, foram o fator determinante das altas concentrações de metais nos solos estudados.

À deposição atmosférica na camada superior dos solos também é outro fator que contribui para o aumento de metais pesados, o Pb, por exemplo, tende a se concentrar nas frações menores de partículas em emissões de fontes de altas temperaturas e, portanto, pode estar disponível para o transporte atmosférico de longo alcance, contaminando superfícies de solos naturais longe das principais fontes de emissão (STEINNES, 2013); ou também oriundos da queima de combustíveis, material para solda, fundições de Pb e Zn, ou proximidade das áreas de plantio com vias de tráfego intenso, que, previamente à década de 80, utilizavam gasolina com Pb, uma vez que a área desta pesquisa está em uma das regiões mais desenvolvidas e industrializadas do país. Esses trabalhos confirmam essas hipóteses para os resultados encontrados nessa pesquisa (BERTONCINI; MATTIAZZO; ROSSETTO, 2005; PAOLIELLO; CAPITANI, 2005; MALAVOLTA, 2006; ALLOWAY, 2008; CAPITANI; PAOLIELLO; ALMEIDA, 2009; KABATA-PENDIAS, 2010).

Neste contexto, embora o LE, seja neste caso, a principal fonte de contaminação, são vários os fatores, como os acima citados, que contribuem para o aumento nas concentrações de metais pesados no solo ao longo do tempo.

Segundo Baize e Sterckeman (2001) em seu trabalho referente a necessidade de conhecimento do conteúdo de fundo pedo-geoquímico natural na avaliação da contaminação dos solos por oligoelementos, quanto maior o conteúdo de Fe de um solo, mais provável é ter conteúdo de Cu, Co, Cr, Pb, Ni e Zn naturalmente elevado, a relação de Fe e conteúdo de elemento-traço para um determinado tipo de solo, geralmente é linear.

O conteúdo de Fe é, portanto, um meio eficiente de explicar a variabilidade nos conteúdos naturais de vestígios metálicos e revela conteúdo anômalo causado por insumos antropogênicos (BAIZE; STERCKEMAN, 2001). Fato este, que corrobora com a área do LVef que possui elevada quantidade de Fe e ainda a quantidade de $15.340 \text{ mg kg}^{-1}$ Fe que continha no lodo de esgoto aplicado, associado a 496 g kg^{-1} de argila, explica também, os maiores teores detectados na área do LVef.

Em nossa pesquisa, os teores pseudototais dos metais pesados na área do LVef, ultrapassaram os valores de referência de qualidade (VRQ), que indica a

concentração de determinada substância no solo que o define como limpo, com qualidade natural, de 17, 13 e 60 mg kg⁻¹, respectivamente para Pb, Ni e Zn estabelecidos na legislação para solos agrícolas (CETESB, 2014). Considerando os valores de prevenção (VP), Pb e Ni foram inferiores aos valores de 72 e 30 mg kg⁻¹, porém Zn ultrapassou 86 mg kg⁻¹, o que indica uma possível alteração prejudicial na qualidade dos solos. porém, estes valores ainda estão muito abaixo do teor para intervenção agrícola (VI) que é de 150, 190 e 1900 mg kg⁻¹ respectivamente para Pb, Ni e Zn (CETESB, 2014), onde, VI refere-se a concentração de determinada substância em que há risco potencial, direto ou indireto à saúde humana.

Na área do LVd, os teores pseudototais de Pb, Ni no solo foram inferiores aos valores de referência de qualidade preconizados na legislação para solos agrícolas (CETESB, 2014), todavia, apenas nos tratamentos que receberam 10 e 20 t ha⁻¹ de LE, o teor de Zn ficou acima do valor de referência de qualidade, que é de 60 mg kg⁻¹, porém não ultrapassou o valor de prevenção de 86 mg kg⁻¹. Considerando os teores de Pb, Ni e Zn encontrados no LVd após 18 anos de aplicação do LE, ainda estão muito abaixo dos teores para intervenção agrícola.

Considerando que essas áreas receberam aplicações de lodo de esgoto por 18 anos, a partir de trabalhos anteriores (NOGUEIRA et al., 2009; MERLINO et al., 2010; ANDRADE et al., 2014; MACEDO et al., 2014; YADA et al., 2015), foi possível estimar as quantidades cumulativas de Pb, Ni e Zn adicionado ao solo nos tratamentos T5, T10 e T20, sendo de 11,4, 22,8 e 33,4 kg ha⁻¹ de Pb, respectivamente para os tratamentos que receberam, após 18 anos de aplicações acumuladas de lodo de esgoto, 90, 180 e 307,5 t ha⁻¹ LE, respectivamente. O Ni adicionado corresponde a 20,1, 40,2 e 58,9 kg ha⁻¹, respectivamente para os tratamentos que receberam de 1997 até 2014, acumuladamente, cerca de 90, 180 e 307,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto. A adição de Zn foi de 150,8, 301,5 e 464,1 kg ha⁻¹, respectivamente para os tratamentos que já receberam 90, 180 e 307,5 t ha⁻¹ de LE. Apenas o Zn acumulado no tratamento T20 está acima do valor estabelecido pela resolução CONAMA (2006), no que diz respeito às quantidades cumulativas máximas de metais pesados que podem ser aplicadas no solo, que são 41, 74 e 445 kg ha⁻¹ respectivamente para Pb, Ni e Zn. Porém, no estado de São Paulo são permitidos 300, 420 e 2,800 kg ha⁻¹ respectivamente para Pb, Ni e Zn (CETESB, 1999), estando os teores acumulados nos tratamentos T5, T10 e T20, abaixo dos teores estabelecidos nesta legislação.

Galdos, Maria e Camargo (2004), estudaram os limites cumulativos de Pb, Ni e Zn em Latossolo Vermelho Eutroférico e cultura do milho, o experimento com duração de dois anos agrícolas e doses de 10,8 e 21,6 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em massa seca, verificaram que de acordo com os teores acumulados no solo do referido estudo, levariam 49, 465 e 95 anos para atingir os limites, respectivamente para Pb, Ni e Zn, descritos na resolução da CETESB, 1999.

Estimar as quantidades acumuladas de Pb, Ni e Zn após 18 anos de aplicações de LE, são relevantes, pois mostram que, sendo o solo, um ambiente que se comporta de diferentes maneiras, podem ser o destino final do lodo de esgoto, dependendo da origem e dos processos de tratamento; logo, lugares com diferentes formações geológicas, geográficas, climáticas e culturais podem produzir lodo de esgoto, que mesmo contendo teores de metais pesados, que devem ser monitorados de acordo com limites estabelecidos em legislações, mostra que é possível e faz-se necessário reutilizar esse resíduo em solos agrícolas, com manejo específico, como já é prática em alguns países (LeBLANC; MATTHEWS; RICHARD, 2008; HEALY et al., 2016; SHARMA et al., 2017).

Em relação a disponibilidade desses metais pesados, os teores disponíveis, no LVef, de Pb e Zn tiveram influência dos tratamentos aplicados, enquanto os teores disponíveis de Ni não sofreram efeito dos tratamentos, com valor médio de 1,07 mg kg⁻¹ (Tabela 6).

No LVd, a disponibilidade de Pb não sofreu influência com as doses de LE aplicadas, com valor médio de 0,6 mg kg⁻¹. Maiores teores de Zn disponível foram obtidos nos solos que receberam 10 e 20 t ha⁻¹ de LE ao contrário do Ni que foi mais disponível às plantas nos solos que receberam apenas fertilização mineral (Tabela 6). Assim, observa-se discrepância considerável entre o tratamento que recebeu apenas fertilização mineral e os tratamentos que receberam 10 e 20 toneladas de LE.

No LVef, a disponibilidade dos metais pesados segue o mesmo padrão das concentrações pseudototal, observadas nos tratamentos que receberam maiores doses de LE. Também foi detectado maiores teores de Pb disponível no LVd no tratamento T20, logo, é necessário atentar para as quantidades de Pb e Ni que estão disponíveis às plantas mesmo não havendo diferença entre os tratamentos.

Tabela 6. Teores e erros padrões médios de Pb, Ni e Zn disponível no solo do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO distrófico tratado com lodo de esgoto após 18 anos de aplicação.

Tratamento t ha ⁻¹	Disponível Mehlich 1 (mg kg ⁻¹)		
	Pb	Ni	Zn
	----- LVef -----		
T0	0,40 ± 0,05 AB	0,74 ± 0,20 A	10,47 ± 3,08 AB
T5	0,34 ± 0,04 B	0,59 ± 0,17 A	10,05 ± 1,72 B
T10	0,41 ± 0,05 AB	1,20 ± 0,31 A	14,39 ± 2,77 AB
T20	0,63 ± 0,04 A	1,78 ± 0,38 A	25,14 ± 4,27 A
DMS (5%)	0,24	1,34	15,02
F	5,25*	2,80ns	3,86*
CV (%)	28,24	66,32	53,29
	----- LVd -----		
T0	0,58 ± 0,14 A	2,12 ± 0,15 A	7,55 ± 2,11 C
T5	0,75 ± 0,09 A	2,08 ± 0,11 A	18,68 ± 1,51 B
T10	0,48 ± 0,09 A	1,42 ± 0,10 B	31,14 ± 2,50 A
T20	0,73 ± 0,11 A	0,53 ± 0,14 C	29,08 ± 2,00 A
DMS (5%)	0,53	0,63	9,63
F	1,00ns	24,81**	22,36**
CV (%)	44,73	21,74	23,73

¹ Para cada solo, médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$);

² Teste F, ns: não significativo; *: significativo ($p \leq 0,05$); **: significativo ($p \leq 0,01$).

Considerando a quantidade total estimada de Pb, Ni e Zn que foi adicionado ao solo através do LE, foi evidente o aumento nas concentrações pseudototal ao longo dos 18 anos de aplicação, porém a mobilidade desses metais pesados está relacionada com fatores que interferem sua disponibilidade às plantas ao longo do tempo (McGRATH; CEGERRA, 1992; MERLINO et al., 2010). Nessas situações, os óxidos e os hidróxidos de Fe e Al parecem ter importância relevante no controle da disponibilidade de metais pesados para plantas e no seu movimento para camadas mais profundas (MINARI et al., 2017). O que pode contribuir para a migração do metal pesado no perfil do solo a partir da mineralização da matéria orgânica (BASTA; RYAN; CHANEY, 2005; KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015; YADA et al., 2015).

Altas concentrações de Ni no lodo de esgoto, não significa, que o elemento estará disponível ao ser aplicado ao solo (OLIVEIRA et al., 2002; SMITH, 2009; ROVEDA et al., 2014; MOSQUERA-LOSADA et al., 2017). Sua disponibilidade às plantas depende da natureza da associação química entre o metal com o resíduo orgânico e uma série de características do solo que o recebe.

No LVd, no tratamento que não recebeu lodo de esgoto (T0), e em T5, a menor quantidade de matéria orgânica e fósforo, reflete em menores quantidades de

partículas mais finas que têm concentrações mais altas de Ni devido à maior área superficial específica e maior quantidade de cargas negativas na superfície, ou seja, maior capacidade de troca catiônica, aliado à textura média de argila e a alta quantidade de areia de 674 g kg^{-1} , podem ser os fatores que contribuíram para maior biodisponibilidade do Ni nesses tratamentos. Malavolta (2006) relata que o excesso de Zn também pode inibir competitivamente a absorção do Ni, essa hipótese também é relevante pois observa-se altas concentrações de Zn nos tratamentos que receberam 10 e 20 t ha^{-1} de LE, e onde o Ni apresentou menor disponibilidade. Os microrganismos também podem afetar o comportamento de Ni nos solos devido à sua acumulação (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015), pois, em solos de regiões tropicais e subtropicais, a matéria orgânica é rapidamente consumida, porque a atividade microbiana é alta devido à alta umidade e temperatura do solo.

Entretanto, associado à matéria orgânica do LE adicionado que apresenta papel de complexação juntamente com as características já mencionadas, a liberação dos metais pesados é fortemente influenciada pelo pH do solo, sendo este, o fator que mais afeta a disponibilidade dos metais pesados (ADAMS; SANDERS, 1984; BASTA; RYAN; CHANEY, 2005; SHARMA et al., 2017), visto que no LVd, no tratamento T0 com pH 6.0 o teor de Zn disponível diminuiu drasticamente, $7,55 \text{ mg kg}^{-1}$ em relação ao teor encontrado em T20 de $29,08 \text{ mg kg}^{-1}$, este com pH de 5,8. Ao contrário do Ni, que teve sua disponibilidade diminuída nos tratamentos com pH abaixo de 6,0, em T20 o teor disponível foi de $0,53 \text{ mg kg}^{-1}$, com pH de 5,8 e em T0 a disponibilidade de Ni encontrada foi de $2,12 \text{ mg kg}^{-1}$.

Dessa maneira, Zn e Ni são elementos que podem limitar a aplicação de lodo de esgoto ao solo, mesmo sendo micronutrientes, uma vez que em excesso, podem ser prejudiciais, principalmente no LVd devido suas características já mencionadas que deixam esses elementos mais disponíveis às plantas, em oposição ao Pb que apresentou menor disponibilidade. No LVef, de maneira geral, as quantidades fitodisponíveis são menores, uma vez que a quantidade de argila e Fe do LVef é elevada, com maior retenção desses metais pesados.

Nos ecossistemas tropicais, onde predominam solos altamente intemperizados e lixiviados, a movimentação dos metais pesados no perfil do solo são influenciadas por reações de sorção e dessorção, precipitação e dissolução, complexação, formação de quelatos e oxirredução (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001; PIERANGELI, 2001), podendo torná-los disponíveis em diferentes momentos. Neste contexto, o tipo

de solo tem um efeito maior na biodisponibilidade do metal do que as doses de lodo de esgoto (SINGH; AGRAWAL, 2008).

5.2. Metais pesados na planta

No LVd, não foi verificado efeito dos tratamentos para o acúmulo de Pb, uma vez que a disponibilidade de Pb também não sofreu alteração com os tratamentos testados. No LVef houve diferença entre os tratamentos, porém com menores teores acumulados pelas plantas, uma vez que nesta área a disponibilidade é menor devido as características desse solo que retém os metais pesados (Tabela 7).

Tabela 7. Acúmulo e erros padrões médios para Pb, Ni e Zn na parte aérea das plantas cultivadas no LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO distrófico no 18º ano de aplicação de lodo de esgoto.

Tratamento t ha ⁻¹	Planta (mg planta ⁻¹)		
	Pb	Ni	Zn
	----- LVef -----		
T0	0,98 ± 0,08 A ¹	< 0,05	3,80 ± 0,26 B
T5	0,69 ± 0,09 AB	< 0,05	5,06 ± 0,25 AB
T10	0,58 ± 0,06 B	< 0,05	4,53 ± 0,33 B
T20	0,36 ± 0,06 B	< 0,05	6,50 ± 0,38 A
DMS (5%)	0,36	--	1,51
F	9,15** ²	--	10,08**
CV (%)	29,01	--	16,18
	----- LVd -----		
T0	1,46 ± 0,13 A	< 0,05	4,19 ± 0,39 D
T5	1,68 ± 0,10 A	< 0,05	7,34 ± 0,67 C
T10	1,94 ± 0,19 A	< 0,05	14,17 ± 0,75 B
T20	1,78 ± 0,06 A	< 0,05	17,28 ± 0,66 A
DMS (5%)	0,63	--	3,06
F	1,79ns	--	68,52**
CV (%)	19,47	--	15,16

¹ Para cada solo, médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$);

² Teste F, ns: não significativo; *: significativo ($p \leq 0,05$); **: significativo ($p \leq 0,01$).

É necessário atentar para a concentração extraída de Pb na área do LVd, onde o acúmulo foi maior mesmo não apresentando diferença entre os tratamentos com LE. Logo, considerando o número médio de plantas num stand de 77.777 plantas por hectare, e o valor médio de Pb acumulado de 1,72 mg planta⁻¹, apenas na parte aérea das plantas de milho amostradas, estima-se que a retirada média de Pb na área total do experimento, foi de 133,8 g ha⁻¹ de Pb, somente no 18º ano. Nesse sentido, vale

ressaltar que, retiradas de metais pesados da área ao longo desses 18 anos, devem ser levadas em consideração pois essa absorção pelas plantas refere-se a parte disponível no solo, reafirmando assim os relatos referentes à disponibilidade de Pb no solo (McGRATH; CEGERRA, 1992; PIERANGELI et al., 2001; BASTA; RYAN; CHANEY, 2005; SILVA et al., 2006; MERLINO et al., 2010; KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

Oliveira et al. (2005), após o 5º ano de aplicação do LE nessa mesma área, observaram média de 2 mg kg⁻¹ de Pb na parte aérea das plantas de milho, e Merlino et al. (2010), após a 11ª aplicação de LE, encontraram teor médio de 1,8 mg kg⁻¹ de Pb também em plantas de milho, ambos trabalhos evidenciaram que não houve efeito dos tratamentos em relação ao Pb nas plantas.

Para o acúmulo de Zn nas plantas de milho cultivadas no LVd, observa-se diferença significativa entre os tratamentos aplicados (Tabela 7). Maior acúmulo corresponde aos tratamentos que receberam as maiores doses de LE, indicando acúmulo desse elemento no solo e a capacidade potencial do solo em fornecê-lo a planta. O comportamento do Zn frente aos tratamentos testados foi igual para o teor pseudototal e disponível, indicando maior acúmulo de Zn nas plantas correspondente aos tratamentos que apresentaram maior disponibilidade no solo, sempre com maior teor na área do LVd.

Os teores de Ni encontraram-se abaixo do limite de detecção do método analítico empregado que foi de 0,05 mg kg⁻¹, impossibilitando apresentar os valores acumulados nas plantas de milho; isto não quer dizer que esse metal pesado não esteve presente no material, mas certamente em teores abaixo do limite, e/ou indicando a baixa disponibilidade desse elemento na parte aérea das plantas de milho.

Giasson e Tedesco (2010) relatam que as faixas dos teores considerados normais na massa seca das plantas de milho cultivadas em solos que receberam lodo de esgoto está entre 0,1 – 5,0 mg kg⁻¹ para Pb, 0,1 – 1,0 mg kg⁻¹ para Ni, e 15 – 150 mg kg⁻¹ para Zn, valores estes, bem acima dos encontrados neste trabalho.

A previsão da quantidade de metais pesados presentes em solos e possível de serem absorvidos pelas plantas, denominada quantidade fitodisponível, é uma tarefa complicada e dependente de características do solo, do metal pesado avaliado, da planta e de outros elementos presentes, sendo difícil definir, uma forma única, capaz de levar em conta todas essas variáveis (MATTIAZZO; BERTON; CRUZ, 2001).

5.3. Metais pesados no grão

O aumento na dose de LE afetou significativamente o teor de Ni nos grãos de milho, sendo os maiores teores encontrados nos grãos das parcelas que receberam aplicação de 20 t ha⁻¹ de LE, nas duas áreas estudadas (Tabela 8).

Tabela 8. Teores e erros padrões médios para Ni e Zn nos grãos de milho das plantas cultivadas no LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e LATOSSOLO VERMELHO distrófico no 18^o ano de aplicação de lodo de esgoto.

Tratamento t ha ⁻¹	Grão (mg kg ⁻¹)		
	Pb	Ni	Zn
	----- LVef -----		
T0	< 0,02	0,91 ± 0,05 B	40,49 ± 1,04 A
T5	< 0,02	0,91 ± 0,04 B	36,71 ± 1,09 AB
T10	< 0,02	0,99 ± 0,01 B	35,06 ± 1,37 AB
T20	< 0,02	1,25 ± 0,02 A	32,27 ± 1,72 B
DMS (5%)	--	0,17	6,45
F	--	16,01**	5,00*
CV (%)	--	8,92	9,51
	----- LVd -----		
T0	< 0,02	1,14 ± 0,06 B	22,47 ± 0,93 C
T5	< 0,02	1,12 ± 0,08 B	27,31 ± 0,61 B
T10	< 0,02	1,09 ± 0,13 B	28,41 ± 0,50 B
T20	< 0,02	1,66 ± 0,09 A	33,14 ± 1,11 A
DMS (5%)	--	0,44	3,99
F	--	6,68**	21,22**
CV (%)	--	18,76	7,64

¹ Para cada solo, médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$);

² Teste F, ns: não significativo; *: significativo ($p \leq 0,05$); **: significativo ($p \leq 0,01$).

A mobilidade do Ni no floema é alta, e na senescência da planta até 70% do Ni acumulado na parte aérea pode deslocar-se para a semente (MALAVOLTA, 2006), esse fato pode indicar o motivo pelo qual não se detectou níquel na planta inteira, uma vez que o teor médio encontrado nos grãos foi de 1,25 mg kg⁻¹. Ou ainda, indicando, redistribuição na planta, ou seja, apresenta alta mobilidade no tecido vegetal, com tendência a acumular-se nos órgãos em desenvolvimento, bem como nas sementes, ao longo de seu desenvolvimento de acordo com as necessidades fisiológicas referente aos processos na qual este elemento está envolvido, como processos de síntese, componentes de enzimas, controle hormonal, entre outras (DECHEN; HAAG; CARMELLO, 1991; MALAVOLTA, 2006; AHMAD; ASHRAF, 2011). Kabata-Pendias e Szteke (2015) afirma que o Ni é móvel nas plantas e é provável que seja acumulado em folhas e sementes.

Em relação ao Zn nos grãos de milho, os maiores teores foram encontrados nos grãos das plantas cultivadas com as maiores doses de LE, e o menor teor de Zn nos grãos de milho foi observado nos tratamentos que receberam apenas fertilização mineral, no LVd. Pois na área do LVef, o maior teor de Zn foi detectado nos grãos das plantas cultivadas no tratamento que não recebeu lodo de esgoto, o que pode estar relacionado ao manejo da área ao longo dos anos, mostrando que mesmo com uma fonte potencialmente poluidora, como é o lodo de esgoto, reforça a importância desse nutriente no desenvolvimento do milho com teores mais elevados desse nutriente ao solo na área do tratamento convencional (Tabela 4).

Em solos com baixo teor natural de Zn, culturas como o milho podem apresentar sensibilidade à deficiência (ALLOWAY, 2008), neste sentido, aplicações de LE por longos períodos, pode agregar este nutriente ao solo, podendo obter respostas referente ao incremento na produção.

Os teores de Pb encontraram-se abaixo do limite de detecção do método analítico empregado que foi de $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$, impossibilitando apresentar os teores nos grãos de milho. Uma vez que o Pb é bastante tóxico às plantas, é importante ressaltar que, após 18 anos de aplicação de LE, indicado acúmulo desse metal no solo, este, não foi encontrando nos grãos de milho.

O fato de que o Pb usualmente não se acumula no grão, é outro fator para menor preocupação (MALAVOLTA, 2006). Os maiores riscos de acúmulo ocorrem em raízes e folhas, de modo que a maioria dos estudos mostra que em frutos e sementes a chance de níveis acumulados atingirem valores perigosos ao consumo destes produtos por humanos e animais é pequena (GUILHERME et al., 2010). Essa possibilidade de maior acúmulo de metais pesados em raízes explica o fato das legislações em diferentes países vedarem o uso de lodo para produtos cujas partes comestíveis estejam em contato direto com o lodo ou com o solo, como é o caso de muitas hortaliças e plantas que produzem raízes comestíveis.

5.4. Metais pesados na folha diagnose

Na área do LVef os maiores teores de Pb e Zn foram detectados nas folhas das plantas cultivadas com o tratamento T10 e T20. Ni com teor médio de $1,06 \text{ mg kg}^{-1}$ não apresentou diferença entre os tratamentos (Tabela 9).

Na área do LVd, Pb e Ni não apresentaram diferença entre os tratamentos estudados, sendo a média geral de $0,78 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb e $0,84 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ni. Em

relação ao Zn, observa-se maior teor na folha diagnose das plantas de milho cultivadas com o tratamento T20, e a menor média foi observada nas folhas das plantas do tratamento T0 (Tabela 9).

Tabela 9. Teores e erros padrões médios de Pb, Ni e Zn na folha diagnose das plantas de milho cultivadas no solo do LATOSSOLO VERMELHO distrófico após 18^o ano de aplicação de lodo de esgoto.

Tratamento t ha ⁻¹	----- Folha Diagnose (mg kg ⁻¹) -----		
	Pb	Ni	Zn
	----- LVef -----		
T0	0,78 ± 0,13 C ¹	1,12 ± 0,07 A	30,04 ± 1,27 B
T5	0,78 ± 0,11 C	0,94 ± 0,10 A	32,12 ± 1,32 AB
T10	2,20 ± 0,13 A	0,97 ± 0,09 A	36,41 ± 2,15 AB
T20	1,45 ± 0,17 B	1,23 ± 0,11 A	42,93 ± 3,78 A
DMS (5%)	0,66	0,45	11,43
F	18,44** ²	1,57ns	4,37*
CV (%)	27,10	22,70	17,21
	----- LVd -----		
T0	0,75 ± 0,17 A	0,77 ± 0,07 A	31,66 ± 1,01 C
T5	0,83 ± 0,07 A	0,94 ± 0,08 A	43,25 ± 1,86 B
T10	0,96 ± 0,11 A	0,96 ± 0,06 A	51,40 ± 2,28 B
T20	0,58 ± 0,07 A	0,70 ± 0,09 A	64,32 ± 1,39 A
DMS (5%)	0,54	0,36	8,26
F	1,53ns	2,23ns	48,83**
CV (%)	37,10	22,65	9,23

¹ Para cada solo, médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (p > 0,05).

² Teste F, ns: não significativo; *: significativo (p ≤ 0,05); **: significativo (p ≤ 0,01).

Baseado na faixa do teor nutricional adequada para o milho (MALAVOLTA, 2006), o Zn está dentro do critério de nutrição considerado ideal com o tratamento T0, nos demais tratamentos, percebe-se incremento com as doses de LE, pois estes teores ficaram acima dos níveis adequados, podendo indicar um consumo de luxo (PRADO, 2008), porém longe do limite considerado tóxico para o milho, pois é um nutriente muito requerido pela cultura (ALLOWAY, 2008).

Em relação a concentração foliar dos metais pesados no milho, os níveis, ou faixas de teores considerados fitotóxicos em mg kg⁻¹ são de 16-56 para Pb, 20-30 Ni e 150-200 Zn (RANGEL et al., 2006; ALLOWAY, 2008; KABATA-PENDIAS, 2010). Nesse sentido, verifica-se que os teores de metais pesados nas folhas de milho (Tabela 5) estiveram muito abaixo das faixas consideradas fitotóxicas, encontradas na literatura.

5.5. Macro e micronutrientes na folha diagnose

No LVef, a análise de variância mostrou que não houve diferença para os teores foliares dos nutrientes N, K, Ca, Mg, S, B, Cu, Fe e Mn ($p > 0,05$). Apesar do P apresentar diferença significativa na análise de variância ($p \leq 0,05$) essa diferença não foi detectada pelo teste de Tukey. Os valores médios dos macronutrientes, em g kg^{-1} , foram: N = 27,79, P = 2,32, K = 22,47, Ca = 4,43, Mg = 2,38 e S = 2,03. Os valores médios dos micronutrientes, em mg kg^{-1} , foram: B = 12,38, Cu = 9,85, Fe = 172,73 e Mn = 61,23 (Tabela 10).

Tabela 10. Teores e erros padrões médios de macro e micronutrientes na folha diagnose das plantas de milho cultivadas no solo do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico após 18^o ano de aplicação de lodo de esgoto.

Tratamento t ha ⁻¹	Macronutrientes (g kg ⁻¹)					
	N	P	K	Ca	Mg	S
T0	28,10 ± 0,68 A ¹	2,14 ± 0,08 A	23,57 ± 1,23 A	3,92 ± 0,30 A	1,78 ± 0,16 A	2,16 ± 0,13 A
T5	27,81 ± 0,14 A	2,39 ± 0,02 A	22,43 ± 1,02 A	5,17 ± 0,36 A	2,69 ± 0,12 A	1,94 ± 0,07 A
T10	27,75 ± 0,58 A	2,39 ± 0,05 A	21,83 ± 1,08 A	4,26 ± 0,22 A	2,40 ± 0,21 A	2,11 ± 0,07 A
T20	27,50 ± 0,21 A	2,35 ± 0,04 A	22,06 ± 1,15 A	4,37 ± 0,24 A	2,66 ± 0,28 A	1,90 ± 0,12 A
DMS (5%)	2,25	0,26	5,45	1,37	0,97	0,49
F	0,21ns ²	3,56*	0,35ns	2,63ns	3,35ns	1,19ns
CV (%)	4,32	6,01	12,91	16,48	21,72	12,96

Tratamento t ha ⁻¹	Micronutrientes (mg kg ⁻¹)			
	B	Cu	Fe	Mn
T0	11,54 ± 0,61 A	9,96 ± 0,59 A	173,91 ± 12,73 A	50,90 ± 7,48 A
T5	14,45 ± 1,59 A	10,02 ± 0,23 A	179,64 ± 28,83 A	58,00 ± 4,57 A
T10	11,94 ± 0,40 A	10,08 ± 0,54 A	188,32 ± 15,92 A	59,03 ± 3,51 A
T20	11,54 ± 0,63 A	9,30 ± 0,29 A	149,05 ± 10,49 A	77,00 ± 5,18 A
DMS (5%)	4,52	2,14	89,29	26,10
F	1,68ns	0,52ns	0,63ns	3,20ns
CV (%)	19,45	11,56	27,53	22,70

¹ Para cada solo, médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

² Teste F, ns: não significativo; *: significativo ($p \leq 0,05$).

Na área do LVd, não houve diferença para os teores foliares dos nutrientes N, P, K, Ca, S, B, Cu e Fe. Mg e Mn apresentaram diferença entre os tratamentos. Os valores médios dos macronutrientes que não tiveram diferença significativa, em g kg^{-1} , foram: N = 28,25, P = 2,41, K = 21,94, Ca = 5,18 e S = 1,99. Os valores médios dos micronutrientes, em mg kg^{-1} , foram: B = 12,66, Cu = 9,21 e Fe = 115,50 (Tabela 11).

Tabela 11. Teores e erros padrões médios de macro e micronutrientes na folha diagnose de plantas de milho cultivadas no solo do LATOSSOLO VERMELHO distrófico após 18^o ano de aplicação de lodo de esgoto.

Tratamento t ha ⁻¹	Macronutrientes (g kg ⁻¹)					
	N	P	K	Ca	Mg	S
T0	28,12 ± 0,37 A ¹	2,36 ± 0,02 A	22,35 ± 2,58 A	4,57 ± 0,27 A	2,51 ± 0,12 B	2,17 ± 0,10 A
T5	27,78 ± 0,42 A	2,43 ± 0,03 A	24,92 ± 1,34 A	5,30 ± 0,13 A	2,93 ± 0,16 AB	1,88 ± 0,02 A
T10	28,35 ± 0,33 A	2,45 ± 0,02 A	21,33 ± 2,18 A	5,50 ± 0,36 A	3,00 ± 0,13 AB	1,87 ± 0,08 A
T20	28,73 ± 0,33 A	2,40 ± 0,03 A	19,17 ± 0,97 A	5,36 ± 0,14 A	3,33 ± 0,17 A	2,04 ± 0,07 A
DMS (5%)	1,76	0,14	9,12	1,19	0,72	0,36
F	0,91ns ²	1,45ns	1,21ns	2,15ns	3,85*	2,65ns
CV (%)	3,32	2,99	22,13	12,25	13,04	9,73

Tratamento t ha ⁻¹	Micronutrientes (mg kg ⁻¹)			
	B	Cu	Fe	Mn
T0	12,78 ± 0,42 A	12,40 ± 2,81 A	106,01 ± 3,09 A	52,68 ± 4,45 AB
T5	12,62 ± 0,24 A	8,93 ± 0,74 A	124,36 ± 7,56 A	42,32 ± 2,14 B
T10	12,12 ± 0,32 A	8,07 ± 0,90 A	120,02 ± 4,30 A	43,64 ± 2,11 B
T20	13,12 ± 0,59 A	7,46 ± 1,29 A	111,62 ± 6,81 A	60,13 ± 3,52 A
DMS (5%)	2,01	8,00	27,80	15,57
F	0,76ns	1,34ns	1,55ns	5,06*
CV (%)	8,45	46,26	12,82	16,69

¹ Para cada solo, médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

² Teste F, ns: não significativo; *: significativo ($p \leq 0,05$).

Considerando os teores adequados de nutrientes segundo Malavolta (2006), N, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe e Mn estão dentro do critério de nutrição considerado ideal para a cultura do milho. P e B ficaram abaixo da faixa considerada ideal.

Nesta pesquisa, o teor de P ficou abaixo da faixa considerada ideal, pode estar relacionado ao baixo índice pluviométrico neste ano agrícola (ROLIM, 2017), principalmente na fase de desenvolvimento inicial da cultura (150,3 mm de chuva distribuídos em 15 dias em dezembro de 2014 e 101,5 mm de chuva distribuídos em 9 dias em janeiro de 2015), causando provavelmente uma menor mobilidade do nutriente disponível às plantas (NOVAIS; SMYTH, 1999). Gomes, Nascimento e Biondi (2007) observaram que o teor de P não sofreu influência dos tratamentos com lodo e os teores ainda ficaram abaixo do nível crítico. Boro é reconhecidamente o micronutriente cuja deficiência é mais comum no Brasil (MALAVOLTA, 2006), neste sentido, é necessário que durante todo o ciclo da cultura as condições edafoclimáticas estejam ideais, que não ocorreu nesse ano agrícola devido à falta de chuvas, e não irrigação da área. Outro fator que deve ser levado em consideração é a alta concentração de Zn na planta, causando antagonismo à absorção de P (PRADO, 2008), possivelmente devido à formação de carbonatos e fosfatos, estes pouco solúveis (MALAVOLTA, 2006).

O maior teor de Mg e Mn na folha diagnose das plantas cultivadas no LVd, foi observado no tratamento que recebeu 20 t ha⁻¹ de LE, o menor teor foi observado no tratamento que recebeu apenas fertilização mineral e 5 t ha⁻¹ de LE (Tabela 6).

As doses de LE aplicadas, provavelmente disponibilizaram incremento de Mg e Mn às plantas, uma vez que os maiores teores foram observados nos tratamentos que receberam maiores doses de lodo de esgoto, com teores consideráveis desses elementos; ainda em relação ao Mg, a aplicação de calcário ao longo dos 18 anos pode também causar incremento desse elemento ao solo, refletindo maior teor na folha diagnose. Resultados semelhantes foram observados por Rangel et al. (2006).

5.6. Produtividade de grãos e matéria seca das plantas

No LVef, a partir da análise de variância não foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) para massa seca das plantas e produtividade dos grãos de milho. A produção média de massa seca foi de 20,55 t ha⁻¹, e a produtividade média de grãos foi de 8,58 t ha⁻¹ (Figura 4).

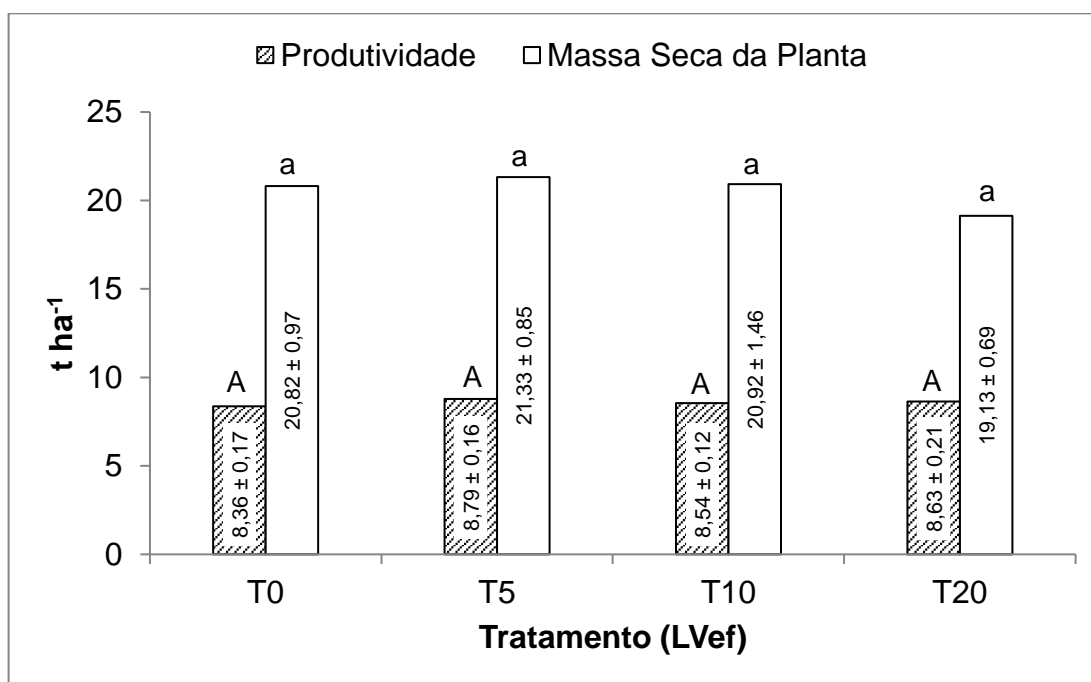


Figura 4. Produção de massa seca, produtividade de grãos de milho e erros padrões médios das plantas cultivadas em solo do LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico submetidos a doses de lodo de esgoto. Produtividade: F= 0,86ns; CV (%) = 5,03; MS Planta: F= 0,66ns; CV (%)= 12,99.

No LVd, apesar de não ser observada diferença significativa na produção de massa seca das plantas, com média de 20,91 t ha⁻¹ (Figura 5), o LE melhorou a produção de grãos, causando aumento na produtividade com as maiores doses de LE, estando acima da produtividade média nacional da safra 2014/2015, que foi de 5,40 t ha⁻¹ (AGRIANUAL, 2017), resultados semelhantes também foram observados por Silva, Resck e Sharma (2002), Gomes, Nascimento e Biondi (2007), Melo et al. (2007), Singh e Agrawal (2008) e Bai et al. (2017), que constataram incremento na produção após a aplicação do lodo de esgoto. Uma vez que a dose de 10 t de LE causou produção igual a dose 20 t, seria mais interessante utilizar a dose de 10 t ha⁻¹ de LE, pois, teria uma carga cumulativa menor dos metais pesados ao longo do tempo.

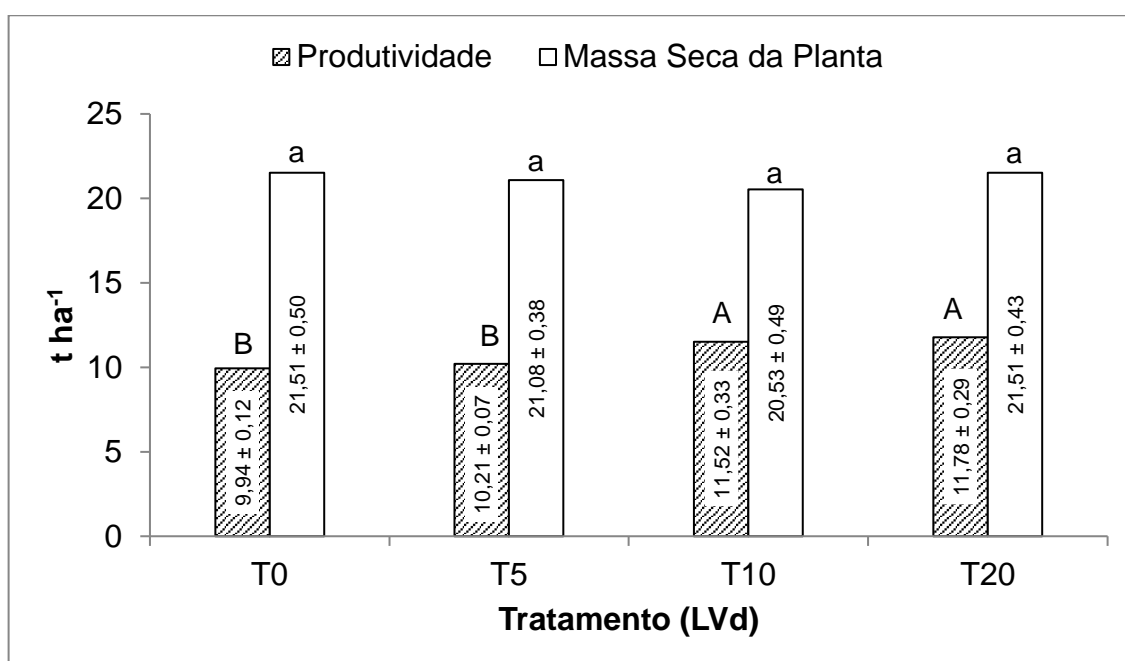


Figura 5. Produção de massa seca, produtividade de grãos de milho e erros padrões médios das plantas cultivadas em solo do LATOSSOLO VERMELHO Distrófico submetidos a doses de lodo de esgoto. Produtividade: F= 11,95**;
CV (%)= 5,49; MS Planta: F= 0,83ns; CV (%)= 5,61.

Esse aumento de produção está relacionado ao uso do LE como fertilizante, nesse sentido, Oliver, McLaughlin e Merrington (2005), Smith (2009) e Mosquera-Losada et al. (2017) salientam que, recentes revisões mostram os benefícios da utilização do lodo de esgoto como fertilizante, considerando, porém, suas características químicas e a do solo que irá recebê-lo, sendo possível estimar até a quantidade anual de LE que poderá ser usado para atingir as concentrações de metais pesados permitido nas legislações, dependendo do tipo de solo e do seu material de

origem, controlando e até evitando, aumentos significativos nas concentrações de metais pesados no solo, o que protegerá o ecossistema e provavelmente reduzirá impactos negativos de longo prazo.

6. CONCLUSÕES

As concentrações de Pb, Ni e Zn no solo das áreas que receberam lodo de esgoto foram superiores aquelas que receberam apenas fertilização mineral convencional, porém após o 18º ano de aplicação de lodo, os teores desses metais no solo ainda permanecem abaixo dos níveis para intervenção agrícola, estabelecidos na legislação brasileira.

O LVef possui maior capacidade de acúmulo dos metais pesados estudados Pb, Ni e Zn, porém as quantidades fitodisponíveis são menores, devidos suas características, em relação ao LVd.

Os resultados de Pb evidenciaram uma tendência de aumento em relação aos 18 anos de aplicação do LE, porém, este elemento não está prontamente disponível para as plantas no LVd;

A acumulação e distribuição dos metais variaram de acordo com as partes analisadas. Não foram observados na parte aérea das plantas, em grãos e folhas de milho teores de Pb, Ni e Zn acima dos limites estabelecidos na literatura e legislações vigentes;

O lodo de esgoto com as características discutidas nesse estudo, não interfere na produção de massa seca de parte aérea as plantas, mas provoca aumento da produtividade de grãos com doses de 10 e 20 t ha⁻¹ na área do LVd.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. **NBR 10.007: Resíduos Sólidos - Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro. 2004. 21 p.

ADAMS, T. M. M.; SANDERS, J. R. The effect of pH on the release to solution of zinc, copper and nickel from metal loaded sewage sludges. **Environmental Pollution (Series B) Chemical and Physical**, London, v. 8, n. 2, p. 85–99. 1984. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0143-148X\(84\)90020-X](https://doi.org/10.1016/0143-148X(84)90020-X)

AGRIANUAL 2017: Anuário da agricultura brasileira. 22 ed. São Paulo: FNP Consultoria & Comércio. 2016. 432 p.

AHMAD, M. S. A.; ASHRAF, M. Essential Roles and Hazardous Effects of Nickel in Plants. In: WHITACRE, D. M. (ed.). **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 214. Springer. p. 125-167. 2011.

ALCANTARA, S.; PÉREZ, D. V.; ALMEIDA, M. R. A.; SILVA, G. M.; POLIDORO, J. C.; BETTIOL, W. Chemical changes and heavy metal partitioning in an Oxisol cultivated with maize (*Zea mays* L.) after 5 years disposal of a domestic and an industrial sewage sludge. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 203, n. 1 – 4, p. 3-16. 2009. Disponível em: <https://10.1007/s11270-009-9986-y>

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals-concepts and applications. **Chemosphere**, Oxord, v. 91, n. 7, p. 869-881, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soil: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3rd ed. Dordrecht: Springer. 2013. 613 p.

ALLOWAY, B. J. **Zinc in soils and crop nutrition**. 2nd ed. Brussels and Paris: IZA and IFA. 2008. 135 p.

ALVES, L. R.; REIS, A. R.; GRATÃO, P. L. Heavy metals in agricultural soils: from plants to our daily life (a review). **Científica**, Jaboticabal, v. 44, n. 3, p. 346 – 361, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.15361/1984-5529.2016v44n3p346-361>

ANDRADE, M. G.; LIMA, A. S. T.; MELO, W. J.; SANTOS, E. J.; HERMANN, A. B. Elementos-traço em dois Latossolos após aplicações anuais de lodo de esgoto por treze anos. **Semina**, Londrina, v. 35, n. 1, p. 135-148. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0359.2014v35n1p135>

ARORA, S.; JAIN, C. K.; LOKHANDE, R. S. Review of Heavy Metal Contamination in Soil. **International Journal of Environmental Sciences and Natural Resources**, Ontário, v. 3, n. 5, p. 1 – 6, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.19080/IJESNR.2017.03.555625>

BAI, Y.; ZANG, C.; GU, M.; GU, C.; SHAO, H.; GUAN, Y.; WANG, X.; ZHOU, X.; SHAN, Y.; FENG, K. Sewage sludge as an initial fertility driver for rapid improvement of mudflat salt-soils. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 578, p. 47 – 55. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.083>

BAIZE, D., TERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 264, n. 1 – 2, p. 127-139. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00615-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00615-X)

BARBOSA, J. C.; MALDONADO JÚNIOR, W. **Experimentação Agronômica & AgroEstat: Sistema para Análises Estatísticas de Ensaios Agronômicos**. Jaboticabal: Gráfica Multipress Ltda. 2015. 396 p.

BARTL, B.; HARTL, W.; HORAK, O. Long-term application of biowaste compost versus mineral fertilization: Effects on the nutrient and heavy metal contents of soil and plants. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**. Weinheim, v. 165, n. 2, p. 161 – 165. 2002. Disponível em: [https://10.1002/1522-2624\(200204\)165:2<161::AID-JPLN161>3.0.CO;2-P](https://10.1002/1522-2624(200204)165:2<161::AID-JPLN161>3.0.CO;2-P)

BASTA, N. T.; RYAN, J. A.; CHANEY, R. L. Trace Element Chemistry in Residual-Treated Soil: Key Concepts and Metal Bioavailability. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 34, n. 1, p. 49 – 63. 2005. Disponível em: <https://10.2134/jeq2005.0049dup>

BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E.; ROSSETTO, R. Sugarcane yield and heavy metal availability in two biosolid-amended Oxisols. **Journal of Plant Nutrition**, v. 27, n. 7, p. 1243 – 1260. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1081/PLN-120038546>

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. Cap. 2. A disposição de lodo de esgoto em solos agrícolas. In: _____; _____ (Eds.). **Lodo de esgoto impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa Meio-Ambiente, 2006., p. 25 – 36.

BRASIL. 2016. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2014**. Brasília: SNSA/MCIDADES. < http://www.epsjv.fiocruz.br/upload/Diagnostico_AE2014.pdf > (Acessado em 28.05.2017).

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 4, p. 361 – 367. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2005000400007>

CAPITANI, E. M.; PAOLIELLO, M. M. B.; ALMEIDA, G. R. C. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. **Medicina**, Ribeirão Preto, v. 42, n. 3, p. 311 – 318. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.11606/issn.2176-7262.v42i3p311-318>

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2014. Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20-02-2014. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, SP, v. 124, n. 36, 21 de fevereiro de 2014, Seção I, p. 53. < <http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2013/11/DD-045-2014-P53.pdf> > (Acessado em 28.05.2017).

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Critérios para avaliação de biossólidos em áreas agrícolas: critérios para projeto e aplicação: norma P 4.230**. São Paulo. 1999. 32 p. (Manual Técnico).

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2006. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 167, p. 141-146, 30 ago. < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf> > (Acessado em 28.05.2017).

COVELO, E. F.; VEJA, F. A.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam. v. 140, n. 1 – 2, p. 308 – 315. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.018>

DECHEN, A. R.; HAAG, H. P.; CARMELLO, Q. A. C.; Funções dos Micronutrientes nas Plantas. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. (Eds). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal, Editora Legis Summa. 1991. p. 65 – 78.

EMAMVERDIAN, A.; DING, Y.; MOKHBERDORAN, F.; XIE, Y. Heavy Metal Stress and Some Mechanisms of Plant Defense Response. **The Scientific World Journal**. vol. 2015, Article ID 756120, 18 pages, 2015. Disponível em: <https://10.1155/2015/756120>

EMBRAPA, Empresa Brasileira Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. Ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos. 2013. 353 p.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande. v. 10, n. 3, p. 699-705. 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662006000300024>

FERNANDES, M. S. (Ed.). 2006. **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.

FREITAS, E. V. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; GOULART, D. F.; SILVA, J. P. S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 33, n. 6, p. 1899 – 1907. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832009000600039>

GALDOS, M. V.; MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em um LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 3, p. 569 – 577. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832004000300017>

GIASSON, E.; TEDESCO, M. J. Elementos-traço em lodo de esgoto: avaliação após o uso agrícola. In: COSCIONE, A. R.; NOGUEIRA, T. A. R.; PIRES, A. M. M. (Eds.). **Uso Agrícola de Lodo de Esgoto: Avaliação após a Resolução nº 375 do CONAMA**. Botucatu: FEPAF. 2010. p. 171-196.

GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. Piracicaba: CENA, v. 3, p. 125 – 128. 1998. (Série Didática).

GOMES, S. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M. Produtividade e composição mineral de plantas de milho em solo adubado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande. v. 11, n. 5, p. 459 – 465. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662007000500002>

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; LUCHESE, E. B. LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em LATOSSOLO VERMELHO escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, São Paulo. v. 23, n. 2, p. 173 – 177. 2000. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422000000200006>

GONZÁLEZ-COSTA, J. J.; REIGOSA, M. J.; MATÍAS, J. M.; FERNÁNDEZ-COVELO, E. F. Analysis of the Importance of Oxides and Clays in Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn Adsorption and Retention with Regression Trees. **PLOS ONE**. San Francisco, v. 12, 2017. e0168523. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0168523>

GUILHERME, L. R. G.; SILVA, C. A.; MARCHI, G.; RANGEL, O. J. P. Elementos-traço em lodo de esgoto: avaliação após o uso agrícola. In: COSCIONE, A. R.; NOGUEIRA, T. A. R.; PIRES, A. M. M. (Eds.). **Uso Agrícola de Lodo de Esgoto: Avaliação após a Resolução nº 375 do CONAMA**. Botucatu: FEPAF. 2010. p. 137-156.

HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. **Análise multivariada de dados**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 688 p.

HEALY, M. G.; FENTON, O.; FORRESTAL, P. J.; DANAHER, M.; BRENNAN, R. B.; MORRISON, L. Metal concentrations in lime stabilised, thermally dried and anaerobically digested sewage sludges. **Waste Management**, Elmsford. v. 48, p. 404 – 408. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.028>

IBRAHIM, K. N.; YET, Z. R.; SOM, A. M.; RAZALI, N.; RAHAIZAH, N. A. M.; OTHMAN, E. N.; BUROK, N. A.; YUNOS, Y. M.; OTHMAN, R.; YAHYA, T. F. T. Heavy Metal Concentration (Pb, Cu, Fe, Zn, Ni) in Plant Parts of Zea Mays L. Cultivated in Agricultural Area Near Alor Gajah, Melaka, Malaysia. **American Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 5, n. 3A, p. 8-12. 2015. Disponível em: <http://article.sapub.org/10.5923.c.ajee.201501.02.html>

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1981. **Mapa geológico do Estado de São Paulo**. São Paulo, escala 1:500.000. Mapa.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press. 2010. 548 p.

KABATA-PENDIAS, A.; SZTEKE, B. **Trace elements in abiotic and biotic environments**. Boca Raton: CRC Press. 2015. 425 p.

LAWES, J. B.; GILBERT, J. H. **On the composition, value, and utilization of town sewage**. London:Harrison. 1866. p. 80 – 128.

LeBLANC, R. J.; MATTHEWS, P.; RICHARD, R. P. **Global Atlas of Excreta, Wastewater Sludge, and Biosolids Management: Moving Forward the Sustainable and Welcome Uses of a Global Resource**. United Nations Human Settlements Programme (UN-HABITAT), Kenya. 2008. 608 p. < https://esa.un.org/iys/docs/san_lib_docs/habitat2008.pdf > (Acessado em 17.05.2017).

MACEDO, F. G.; MELO, W. J.; MERLINO, L. C. S.; DONHA, R. M. A.; MELO, G. M. P.; LAVRES JUNIOR, J. Dynamics of zinc (Zn) and nickel (Ni) in a Cerrado Oxisol treated with sewage sludge for a long period. **Australian Journal of Crop Science**, Lismore. v. 8, n. 11, p. 1487 – 1494. 2014. Disponível em: http://www.croj.com/macedo_8_11_2014_1487_1494.pdf

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres. 2006. 638 p.

MALINOWSKA, E. The Effect of Liming and Sewage Sludge Application on Heavy Metal Speciation in Soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 98, n. 1, p. 105 – 112. 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1007/s10661-016-5609-4>

MARQUES JÚNIOR, J.; LEPSCH, I.F. Depósitos superficiais neocenozóico, superfícies geomórficas e solos em Monte Alto, SP. **Geociências**, São Paulo, v. 19, n. 2, p. 265 – 281, 2000.

MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S.; CRUZ, M. C. P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. V.; ABREU, C. A. (Eds.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: Editora Legis Summa. 2001. p. 213 – 234.

McBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace elements content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, n. 1-2, p. 139 – 156. 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1081/CSS-100102999>

McGRATH, S. P.; CEGERRA, J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 43, n. 2, p. 313 – 321. 1992. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.1992.tb00139.x>

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. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 1, p. 67 – 72. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2004000100010>

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**, Oxford, v. 39, n. 6, p. 1341 – 1347. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.12.010>

MELO, W. J.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; BERTIPAGLIA, L. M. A. A resolução CONAMA 375 e os metais pesados. In: COSCIONE, A. R.; NOGUEIRA, T. A. R.; PIRES, A. M. M. (Eds.). **Uso Agrícola de Lodo de Esgoto: Avaliação após a Resolução nº 375 do CONAMA**. Botucatu: FEPAF. 2010. p. 113 – 135.

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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832010000600027>

MINARI, G. D.; ROSALEN, D. L.; CRUZ, M. C. P.; MELO, W. J.; ALVES, L. M. C.; SARAN, L. M. Agricultural management of an Oxisol affects accumulation of heavy Metals. **Chemosphere**, Oxford, v. 185, p. 344 – 350. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.008>

MONTANARI, R.; PEREIRA, G.; MARQUES JR, J.; PAZZETO, R. J.; CAMARGO, L. A. Variabilidade espacial de atributos químicos em Latossolo e Argissolos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 5, p. 1266 – 1272, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782008000500010>

MOSQUERA-LOSADA, R.; AMADOR-GARCÍA, A.; MUÑOZ-FERREIRO, N.; SANTIAGO-FREIJANES, J. J.; FERREIRO-DOMÍNGUEZ, N.; ROMERO-FRANCO, R.; RIGUEIRO-RODRÍGUEZ, A. Sustainable use of sewage sludge in acid soils within a circular economy perspective. **Catena**, Cremlingen, v. 149, part 1, p. 341 – 348. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.10.007>

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, Secaucus, v. 8, n. 3, p. 199 – 216, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>

NAVA, I. A.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; NACKE, H.; GUERINI, V. L.; SCHWANTES, D. Disponibilidade dos metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo no solo e tecido foliar da soja adubada com diferentes fontes de NPK+Zn. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras. v. 35, n. 5, p. 884 – 892. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542011000500004>

NOGUEIRA, T. A. R.; MELO, W. J.; OLIVEIRA, L. R.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P.; MARCUSSI, S. A.; MARQUES, M. O. Nickel in soil and maize plants grown on an oxisol treated over a long time with sewage sludge. **Chemical Speciation and Bioavailability**, Surrey, v. 21, n. 3, p. 165 – 173. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3184/095422909X12470543670605>

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**, Viçosa. 32, n. 5, p. 2195 – 2207. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000500040>.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em Solo e Planta em Condições tropicais**. 1 Ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 1999. 399 p.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um LATOSSOLO AMARELO Distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, Piracicaba. v. 58, n. 4, p. 807 – 812. 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162001000400024>

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ABREU JUNIOR, C. H. Fitodisponibilidade e teores de metais pesados em um LATOSSOLO AMARELO Distrófico e em plantas de cana-de-açúcar adubadas com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa. v. 26, n. 3, p. 737 – 746. 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832002000300019>

OLIVEIRA, K. W.; MELO, W. J.; PEREIRA, G. T.; MELO, V. P.; MELO, G. P. Heavy metals in oxisols amended with biosolids and cropped with maize in a long-term experiment. **Scientia Agricola**, Piracicaba. v. 62, n. 4, p. 381 – 388. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162005000400012>

OLIVER, I. W.; McLAUGHLIN, M. J.; MERRINGTON, G. Temporal trends of total potentially available element concentrations in sewage biosolids: a comparison of biosolids surveys conducted 18 years apart. **Science of The Total Environment**, Amsterdam. v. 337, n. 1 – 3, p. 139 – 145. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.07.003>

PAOLIELLO, M. M. B.; CAPITANI, E. M. Environmental Contamination and Human Exposure to Lead in Brazil. In.: WARE, G. W. (Ed.). **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 184, p. 59 – 96. 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1007/0-387-27565-7_2

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em LATOSSOLOS brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa. v. 25, n. 2, p. 269 – 277. 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832001000200003>

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R., LIMA, J. M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em LATOSSOLOS brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa. v. 25, n. 2, p. 279 – 288. 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832001000200004>

PIRES, A. M. M. **Uso agrícola do lodo de esgoto: aspectos legais**. Jaguariúna: Embrapa – Meio Ambiente. 2006. 4 p.

PRADO, R. M. **Nutrição de Plantas**. 1 ed. São Paulo: Editora UNESP. 2008. 407 p.

RAIJ, B. V.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. (Eds.). **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas, Instituto Agrônômico. 1997. 285 p. (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**, Viçosa. v. 30, n. 3, p. 383 – 394. 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832006000300018>

REIS, A. R.; RODAK, B. W.; PUTTI, F. F.; MORAES, M. F. Papel fisiológico do níquel: essencialidade e toxidez em plantas. **Informações Agronômicas**. n. 147. p. 10 – 24. 2014. Disponível em [http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/0A37B421DA0EA5F383257D660046D009/\\$FILE/Page10-24-147.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/0A37B421DA0EA5F383257D660046D009/$FILE/Page10-24-147.pdf)

RIGO, M. M.; RAMOS, R. R.; CERQUEIRA, A. A.; SOUZA, P. S. A.; MARQUES, M. R. C. Destinação e reuso na agricultura do lodo de esgoto derivado do tratamento de águas residuárias domésticas no Brasil. **Gaia Scientia**, João Pessoa, v. 8, n. 1, p. 174 – 186. 2014.

ROLIM, G. S. **Dados meteorológicos**, UNESP- Jaboticabal. 2017. < <http://www.fcav.unesp.br/#!/estacao> > (Acessado em 28.05.2017).

ROVEDA, L. F.; CUQUEL, F. L.; MOTTA, A. C. V.; MELO, V. F. Composto orgânico com altos teores de níquel e sua biodisponibilidade no sistema solo planta. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande. v. 18, n. 8, p. 819 – 825. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n08p819-825>

SCHOWANEK, D.; CARR, R.; DAVID, H.; DOUBEN, P.; HALL, J.; KIRCHMANN, H.; PATRIA, L.; SEQUI, P.; SMITH, S.; WEBB, S. A risk-based methodology for deriving quality standards for organic contaminants in sewage sludge for use in agriculture – Conceptual Framework. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, New York, v. 40, n. 3, p. 227 – 251. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2004.07.002>

SHARMA, B.; SARKAR, A.; SINGH, P.; SINGH, R. P. Agricultural utilization of biosolids: A review on potential effects on soil and plant grown. **Waste Management**, Elmsford. v. 64, p. 117 – 132. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.002>

SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Londrina. v. 17, n. 1, p. 35 – 52. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S1677-04202005000100004>

SHUKLA, K.; KUMAR, B.; AGRAWAL, R.; PRIYANKA, K.; VENKATESH, M.; ANSHUMALI. Assessment of Cr, Ni and Pb Pollution in Rural Agricultural Soils of Tonalite-Trondjemite Series in Central India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 98, n. 6, p. 856 – 866. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2085-7>

SILVA, C. A.; RANGEL, O. J. P.; DYNIA, J. F.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C. V. Disponibilidade de metais pesados para milho cultivado em LATOSSOLO sucessivamente tratado com lodos de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa. v. 30, n. 2, p. 353 – 364, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832006000200015>

SILVA, F. C. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2 ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica. 2009. 627 p.

SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S.; SHARMA, R. D. Alternativa agrônômica para o biossólido produzido no Distrito Federal. I – Efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa. v. 26, n. 2, p. 487 – 495, 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832002000200023>

SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; CHANG, A. Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em LATOSSOLOS tratados com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa. v. 32, n. 3, p. 1087 – 1098, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000300017>

SINGH, R. P.; AGRAWAL, M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. **Waste Management**, Elmsford. v. 28, n. 2, p. 347 – 358. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.010>

SINGH, R. P.; SINGH, P.; IBRAHIM, M. H.; HASHIM, R. Land Application of Sewage Sludge: Physicochemical and Microbial Response. In: WHITACRE, D. M., (Ed.). **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 214. Springer. 2011. p. 41 – 61.

SMITH, S. R. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. **Environment International**, New York. 35, n. 1, p. 142 – 156. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.06.009>

SNEATH, P. H. A.; SOKAL, R. R. **Numerical taxonomy**. San Francisco: FREEMAN, W. H., 1973. 573 p.

SOUZA, Z. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; BARBIERI, D. M. Variabilidade Espacial da Textura de um Latossolo Vermelho Eutroférrico Sob Cultivo de Cana-de-Açúcar. **Engenharia Agrícola**, Botucatu, v. 24, n. 2, p. 309 – 319, 2004.

STEINNES, E. Lead. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy Metals in Soils – Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3rd Ed. Springer, 2013. p. 395-409.

USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1999. **Title 40 CFR: part 503: final rules standards for the use or disposal of sewage sludge**. Federal Register 58-9387-9415. < <https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/part-503> > (Acessado em 24.04.2016).

USEPA - United States Environmental Protection Agency, 2014. The methods in SW-846 for sample digestion or dissolution - **Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils**. Washington, US: United States Environmental Protection Agency; Revision 5 – July 2014.: < <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm#chap> > (Acessado em 28.05.2016).

VAISH, B.; SARKAR, A.; SINGH, P.; SINGH, P. K.; SENGUPTA, C.; SINGH, R. P. Prospects of biomethanation in Indian Urban Solid Waste: stepping towards a sustainable future. In: KARTHIKEYAN, O.; HEIMANN, K.; MUTHU, S. (Eds.). **Recycling of Solid Waste for Biofuels and Bio-chemicals**. Springer Singapore, 2016. p. 1–29. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-981-10-0150-5_1

YADA, M. M.; MELO, W. J.; MINGOTTE, F. L. C.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Chemical and Biochemical Properties of Oxisols after Sewage Sludge Application for 16 Years. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa. v. 39, n. 5, p. 1302 – 1310. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0100683rbcs20140728>