

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

**METAIS PESADOS E ATIVIDADE ENZIMÁTICA EM
LATOSSOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO E
CULTIVADOS COM MILHO**

Leyser Rodrigues Oliveira

Engenheiro Agrícola

JABOTICABAL – SP – BRASIL

2008

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

**METAIS PESADOS E ATIVIDADE ENZIMÁTICA EM
LATOSSOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO E
CULTIVADOS COM MILHO**

Leyser Rodrigues Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo

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

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL

Fevereiro de 2008

O48m Oliveira, Leyser Rodrigues
Metais pesados e atividade enzimática em Latossolos tratados com lodo de esgoto e cultivados com milho / Leyser Rodrigues Oliveira. – – Jaboticabal, 2008
ii, 108 f. : il. ; 28 cm

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2008
Orientador: Wanderley José de Melo
Banca examinadora: Miralda Bueno de Paula, Mara Cristina Pessoa da Cruz, Janice Guedes de Carvalho, Itamar Andrioli
Bibliografia

1. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.453:633.15

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

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

LEYSER RODRIGUES OLVEIRA, nascido em 22 de junho de 1975, em Campo Belo – MG. Em 1993, ingressou no curso de Engenharia Industrial Elétrica na Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ), em São João Del Rei – MG, transferindo-se, em 1997, para o curso de Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Lavras (UFLA), em Lavras – MG, obtendo o título de Engenheiro Agrícola em 2002. Neste mesmo ano e Instituição, iniciou o curso de Mestrado em Agronomia (Poluição e Poluentes do Solo), concluindo-o em 2004. Em seguida, ingressou no curso de Doutorado em Agronomia (Produção Vegetal) pela Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV/UNESP), em Jaboticabal – SP. Em 2006 foi aprovado no concurso para o Centro Universitário de Formiga – UNIFOR/MG, onde, atualmente, é professor e coordenador dos cursos de Engenharia Ambiental e Engenharia Civil.

“Filho meu, se aceitares as minhas palavras, e entesourares contigo os meus mandamentos para fazeres atento à sabedoria o teu ouvido e, para inclinares o teu coração ao entendimento; sim, se clamares por discernimento e, por entendimento, alçares a tua voz; se o buscares como a prata e o procurares como a tesouros escondidos, então entenderás o temor do Senhor e acharás o conhecimento de Deus. Porque o Senhor dá a sabedoria; da Sua boca procedem o conhecimento e o entendimento; Ele reserva a verdadeira sabedoria para os retos e escudo para os que caminham em integridade, guardando-lhes as veredas da justiça e preservando o caminho dos Seus santos. Então, entenderás a retidão, a justiça, a eqüidade e todas as boas veredas.”

Bíblia Sagrada, Provérbios 2:1-9

AGRADECIMENTOS

A Deus, criador de todo o Universo, Servo de Deus Pe. Victor (Padroeiro de Três Pontas-MG) e N.S. Aparecida por terem me dado saúde e força para a realização deste trabalho;

A Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV/UNESP) de Jaboticabal – SP, ao Departamento de Tecnologia, Fazenda Experimental, Biblioteca Central e a CAPES, pela oportunidade de realização do Curso de Doutorado e suporte financeiro;

Ao meu orientador, Professor Dr. Wanderley José de Melo, que nunca restringiu sua orientação ao simples direcionamento da pesquisa, por sua paciência, tolerância e compreensão nas horas mais difíceis;

Aos professores da banca examinadora Prof. Dra. Miralda Bueno de Paula (Epamig/Lavras), Prof. Dra. Janice Guedes de Carvalho (UFLA/Lavras), Prof. Dr. Itamar Andriolli (Unesp/Jaboticabal) e Prof. Dra. Mara Cristina Pessoa da Cruz (Unesp/Jaboticabal) pelas críticas e sugestões apresentadas, ao Prof. Vicente Gualberto (UFLA), responsável pela minha iniciação na Ciência do Solo, e ao Prof. Tomás Aquino Ferreira (DEG/UFLA), responsável pela minha iniciação no ramo das Ciências Agrárias, pelo carinho, amizade e respeito;

À minha mãe, Marlene Rodrigues Oliveira, grande incentivadora dos meus estudos; ao meu pai, Alcino Ari de Oliveira, pelo apoio e compreensão mesmo nas horas mais duras; à minha irmã, Alcilene Rodrigues de Oliveira, pela amizade e carinho e demais familiares;

A minha esposa, Jussara Maria Silva Rodrigues Oliveira, pelo amor desprendido, estímulo, paciência e presença em todos os momentos; Jair José e Mauri Alves Cardoso, seus pais, e Isa Mara e Marcelo Ramos, sua irmã e cunhado, respectivamente, Marcela e Yasmim, minhas sobrinhas, por todo carinho e afetuosidade demonstrada nestes últimos anos;

A Ary Moscardini, um irmão unido não por laços de sangue, mas sim pelo mesmo coração e sua esposa, Élcia Martins Moscardini, mulher de igual admiração e

seus filhos Ítalo, Leonardo e especialmente, Guilherme, o qual é, para mim, muito mais do que meu amado afilhado;

Aos amigos e colegas de laboratório, Liziane, Elízio e Ernesto pelo companheirismo e bons momentos vividos e à aluna de graduação, Luciana Cristina Souza, pela ajuda prestada na condução deste trabalho;

Aos amigos de república, Tomás (Jabolô), Cristian, César, Ricardo (Galinho), Ricardo (Otto), Rafael (Carniça) e demais companheiros(as) de vivência em Jaboticabal;

Aos amigos, os irmãos Valéria Peruca de Melo e Gabriel Maurício Peruca de Melo, pela ajuda prestada principalmente nas fases iniciais deste trabalho e pelo estímulo declarado ao longo do curso;

A todos funcionários do Departamento de Tecnologia, especialmente a Sueli e Roberto Chelli, os quais prestaram grande ajuda na condução dos experimentos realizados neste projeto;

Aos funcionários do Departamento de Registro e Controle Acadêmico da Universidade Federal de Lavras (UFLA), na pessoa de Carlos Henrique da Purificação e Souza, e da Biblioteca Central da UFLA pelo apoio durante a redação deste trabalho;

Aos colegas de trabalho do Centro Universitário de Formiga – UNIFOR-MG, especialmente Sônia Lúcia, Vera Braga, Rachel Castro, Eugênio Vilela e Marco Leão, pela compreensão e apoio nos momentos finais deste trabalho; e

A todos demais profissionais envolvidos neste projeto, bem como aquelas pessoas que por qualquer motivo, tornaram minha passagem nesta Universidade e nesta cidade mais prazerosa, presto meus agradecimentos e reafirmo a certeza de que vou, para sempre, trazê-los em memória.

MUITO OBRIGADO...

A Guilherme Martins Moscardini,
cujas palavras para expressar meu
amor e sua falta não caberiam nem em
um bilhão de teses como esta

OFEREÇO

À minha esposa, Jussara M.S.R. Oliveira,
pela preocupação e apoio nos momentos
difíceis, pela amizade, companheirismo,
carinho, dedicação e amor incondicional em
todas as horas, pela forma como mudou minha
vida, e principalmente, pela compreensão sobre
minha ausência durante o desenvolvimento
deste trabalho.

DEDICO

SUMÁRIO

Página

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CAPITULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
INTRODUÇÃO	1
O LODO DE ESGOTO E SEU EMPREGO NA AGRICULTURA.....	2
METAIS PESADOS.....	5
<i>Cádmio</i>	8
<i>Cromo</i>	10
<i>Chumbo</i>	11
<i>Cobre</i>	12
<i>Zinco</i>	13
<i>Níquel</i>	14
ADIÇÃO DE METAIS PESADOS AO SOLO	15
<i>Fertilizantes</i>	16
<i>Rejeitos de Diferentes Origens</i>	17
<i>Agrotóxicos</i>	18
<i>Águas de Irrigação</i>	18
AVALIAÇÃO DA FITODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS	20
ATIVIDADE ENZIMÁTICA.....	22
REFERÊNCIAS.....	25

CAPÍTULO 2 – ACÚMULO DE METAIS EM LATOSSOLOS APÓS NOVE APLICAÇÕES ANUAIS SUCESSIVAS DE LODO DE ESGOTO	34
RESUMO	34
INTRODUÇÃO	35
MATERIAL E MÉTODOS	36
RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
REFERÊNCIAS	54
CAPÍTULO 3 – EXTRAÇÃO DE METAIS POR MEHLICH-1 E DTPA EM LATOSSOLOS APÓS APLICAÇÕES DE LODO DE ESGOTO E AVALIAÇÃO DA FITODISPONIBILIDADE	61
RESUMO	61
INTRODUÇÃO	62
MATERIAL E MÉTODOS	63
RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS	77
CAPÍTULO 4 – ATIVIDADE ENZIMÁTICA EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO E CULTIVADOS COM MILHO	82
RESUMO	82
INTRODUÇÃO	83
MATERIAL E MÉTODOS	85
RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS	97
APÊNDICE	102

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1. Atributos químicos dos lodos de esgoto de diversas Estações de Tratamento de Esgoto do Estado de São Paulo.....	4
Tabela 2. Características químicas de alguns metais pesados.....	6
Tabela 3. Teores máximos de metais pesados admitidos no lodo de esgoto (mg kg^{-1} de metal no lodo de esgoto em base seca) para fins agrícolas no Estado de São Paulo.....	8
Tabela 4. Principais atributos do lodo de esgoto proveniente da ETE-Sabesp de Barueri (SP).	37
Tabela 5. Valores médios da composição granulométrica em diferentes camadas de Latossolo Vermelho distrófico, textura média (LVd), e Latossolo Vermelho eutroférrico textura argilosa (LVef).	39
Tabela 6. Caracterização química das amostras de solos (antes da instalação do nono ano de experimentação) em 2004/2005.	40
Tabela 7. Fertilização química realizada no LVef e no LVd tratados com lodo de esgoto nos nove anos consecutivos de experimentação.	42
Tabela 8. Caracterização química das amostras de solos (após a instalação do nono ano de experimentação) em 2005/2006.	44

Tabela 9. Teores de Cd, Cr, Cu Ni, Pb e Zn (mg kg^{-1}) em amostras (0-20 cm) do LVef antes da instalação do experimento (2004/2005) e incrementos dos mesmos decorrentes da adição do lodo de esgoto no nono ano de experimentação (2005/2006).....	46
Tabela 10. Teores de Cd, Cr, Cu Ni, Pb e Zn (mg kg^{-1}) em amostras (0-20 cm) do LVd antes da instalação do experimento (2004/2005) e incrementos dos mesmos decorrentes da adição do lodo de esgoto no nono ano de experimentação (2005/2006).....	47
Tabela 11. Teores médios ⁽¹⁾ de metais pesados no LVef nas duas profundidades (0-20 cm e 20-40 cm) após a instalação do experimento (ano 2005/2006)	49
Tabela 12. Teores médios ⁽¹⁾ de Cd, Cr, Cu Ni, Pb e Zn no Latossolo Vermelho distrófico (LVd) nas duas profundidades de estudo (0-20 cm e 20-40 cm) após a instalação do experimento (ano 2005/2006).....	50
Tabela 13. Teores de metais pesados (pelo método 3050B da USEPA,1995) nas diferentes partes das plantas de milho cultivadas no LVef que recebeu lodo de esgoto no nono ano de experimentação.....	67
Tabela 14. Teores de metais pesados (pelo método 3050B da USEPA,1995) nas diferentes partes das plantas de milho cultivadas no LVd que recebeu lodo de esgoto no nono ano de experimentação.....	68
Tabela 15. Teores de metais pesados extraídos pelas soluções Mehlich – 1 e DTPA no LVd e LVef tratados com lodos de esgoto no nono ano de experimentação.	72

Tabela 16. Coeficientes de correlação entre os teores de metais pesados extraídos pelo método 3050B da USEPA (1995) da parte aérea e das raízes de plantas de milho e os teores desses elementos determinados pelos extratores Mehlich – 1 e DTPA, após a adição do lodo de esgoto no LVd e LVef.....	74
Tabela 17. Produtividade do milho no LVd e no LVef que receberam doses de lodo de esgoto no nono ano de experimentação.....	94
Tabela 18. Coeficientes de correlação entre a atividade das amilases, proteases e arilsulfatases e as produtividades do milho, após a adição do lodo de esgoto no LVd e LVef, nas duas profundidades de amostragem dos solos.....	95

LISTA DE FIGURAS

Página

- Figura 1. Atividade amilolítica no LVd e no LVef que receberam doses acumuladas de lodo de esgoto durante nove anos de experimentação.....88
- Figura 2. Atividade proteolítica no LVd e no LVef que receberam doses acumuladas de lodo de esgoto durante nove anos de experimentação.....90
- Figura 3. Atividade das arilsulfatases no LVd e no LVef que receberam doses acumuladas de lodo de esgoto durante nove anos de experimentação.....92

METAIS PESADOS E ATIVIDADE ENZIMÁTICA EM LATOSSOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO E CULTIVADOS COM MILHO

RESUMO – A adição ao solo de resíduos oriundos dos processos de tratamento de água e esgotos tem sido feita como uma alternativa para minimizar os problemas de poluição ambiental, paralelamente à busca de uma maneira mais econômica de descartar este material. Entretanto, devido à possibilidade de presença de metais pesados, sua adição continuada ao solo deve ser avaliada com cuidado, considerando-se os riscos de contaminação. No presente estudo objetivou-se, especificamente, determinar os teores dos metais Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, Mn e Ni em dois Latossolos (um LVd e um LVef) no nono ano de experimentação com doses de lodo de esgoto (0, 45, 90 e 127,5 Mg ha⁻¹); determinar os teores destes metais nas raízes, colmos, folhas, grãos e sabugos de milho pelo método USEPA 3050B e pelos extratores Mehlich-1 e DTPA e determinar a atividade das enzimas amilases, proteases e arilsulfatases como indicadores da qualidade bioquímica do solo, correlacionando-as com a produtividade das plantas de milho. Os resultados mostraram que, de maneira geral, os teores dos metais pesados nos solos extraídos pelo método 3050 B (HNO₃ + H₂O₂ + HCl) foram encontrados em maiores quantidades no LVef e esse mesmo método, não detectou todos os metais em todas as partes das plantas de milho. Comparando-se os métodos Mehlich-1 e DTPA, o primeiro extraiu maiores quantidades do que o segundo. A atividade enzimática do solo foi crescente com a adição de lodo de esgoto, reduzindo-se a partir do tratamento 90 Mg ha⁻¹ em ambos os solos, à exceção das proteases no LVef. Não foram observadas correlações significativas entre a produtividade do milho e a atividade de todas as enzimas, à exceção das proteases no LVd, o que não permitiu considerar esses parâmetros como bons indicadores da qualidade do solo.

Palavras-chave: poluição do solo, metais pesados, atividade enzimática

HEAVY METALS AND ENZYME ACTIVITY IN OXISOLS TREATED WITH SEWAGE SLUDGE UNDER CORN

ABSTRACT – The deriving residues soil addition from water and sewers treatment processes has been made as an alternative to minimize the problems environmental pollution, simultaneously to the search in a more economic way to discard this material. However, due to possibility of heavy metals presence, its soil continued addition has must to be care, evaluating the contamination risks. The objective of the present work was evaluated Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, Mn and Ni the metals contents in two Oxisols (LVd and LVef) in the ninth year experimentation with doses of sewage sludge (0, 45, 90 and 127,5 Mg ha⁻¹); to determine of these heavy metals contents in the root, stalk, leaves, grains and corncob of corn by USEPA 3050B method and Mehlich-1 and DTPA extractors and to determine the amylases, proteases and arylsulphatases enzyme activities as biochemist soil quality indicator, correlating them with the productivity of the corn plants. The results had shown that, in general way, the heavy metals contents on soil extracted by 3050 B (HNO₃ + H₂O₂ + HCl) method had been found in bigger amounts in the LVef and this did not detect all the metals in all the parts of the maize plants. Comparing the Mehlich-1 and DTPA methods, the first one it extracted greater amounts of heavy metals. The enzymatic activity do was increasing with the addition of sewage sludge, reducing to treatment 90 Mg ha⁻¹ in both soils, except proteases activity in LVef. Significant correlations between the productivity of the corn and the activity of all had not been observed the enzymes, except proteases activity in the LVd, what it did not allow to adopt these parameters as good soil quality indicators.

Key words: soil pollution, heavy metals, enzymatic activity.

CAPITULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

INTRODUÇÃO

Como consequência do desenvolvimento tecnológico e do crescimento demográfico mundial nas últimas décadas, intensificaram-se as atividades industriais e agrícolas, bem como o extrativismo mineral e a urbanização, os quais causaram um considerável aumento dos níveis de contaminantes no ambiente, especialmente no solo.

A contaminação do solo é crescente no mundo, já existindo grande extensão de áreas contaminadas por agentes diversos, tais como sais, elementos metálicos, compostos orgânicos, organometálicos e elementos radioativos. Frequentemente, estes agentes podem ocorrer em faixas de concentração que representam um perigo ambiental, com impactos na vegetação, nos organismos do solo e nas águas superficiais e subterrâneas (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2001).

A adição ao solo de rejeitos de origem industrial, bem como dos processos de tratamento de água e esgotos (lodo de esgoto), tem sido feita como uma alternativa para minimizar os problemas de poluição ambiental, ao mesmo tempo em que se tem uma maneira econômica de descartar este material. Segundo Melo et al. (2001), o lodo de esgoto é o resíduo que se obtém após o tratamento das águas servidas com a finalidade de reduzir seus índices de poluição, permitindo-a ser retornável ao ambiente. A adição desses resíduos tem aspectos positivos para a melhoria dos solos agrícolas, uma vez que eles contêm nutrientes como fósforo e nitrogênio, além de propiciar melhorias em alguns atributos químicos e físicos do solo.

Todavia, o incremento crescente da circulação de metais pesados tóxicos de diferentes origens no solo, na água e no ar, e sua inevitável transferência para a cadeia alimentar humana representa um importante problema ambiental com riscos muitas vezes desconhecidos (NRIAGU & PACYNA, 1988). Assim, devido à possibilidade de presença de metais pesados, a adição continuada de lodos de esgoto ao solo deve ser

avaliada com cuidado, considerando-se os riscos de contaminação. As quantidades de metais presentes nos diversos resíduos dependem da origem dos mesmos e dos processos utilizados em sua transformação.

A aplicação de lodo de esgoto na agricultura tem sido sugerida como uma vantagem extraída do processo de tratamento de esgotos, podendo substituir, em parte, a adubação mineral. Deve-se considerar, porém, que o lodo de esgoto, principalmente dos grandes centros urbanos industrializados, tem grande potencial para conter metais pesados como resultado direto do seu desenvolvimento industrial e tecnológico. Desse modo, o seu uso deve ser precedido de estudos adicionais para avaliar o impacto nos atributos do solo, bem como seus possíveis efeitos na qualidade dos produtos agrícolas.

O LODO DE ESGOTO E SEU EMPREGO NA AGRICULTURA

Gradativamente, a consciência do homem vem sendo despertada para a necessidade de minimizar os efeitos das práticas que causam problemas ao meio ambiente, dentre as quais destacam-se o tratamento dos esgotos antes de serem lançados aos rios, gerando o lodo de esgoto.

O lodo de esgoto, quando empregado como fertilizante, além de atuar como fonte de N, P, K e S, dentre outros nutrientes, exerce influência nos atributos físicos do solo e, conseqüentemente, no desenvolvimento da planta. Há um aumento significativo na estabilidade dos agregados, melhorando sua estrutura, com reflexos diretos nas características e distribuição das raízes das plantas (OLIVEIRA, 2000).

Berton et al. (1989), por exemplo, observaram que a produção de matéria seca e a absorção de nutrientes pelo milho, em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos do Estado de São Paulo, aumentaram significativamente de acordo com a dose do lodo aplicada, paralelamente à redução nos teores de alumínio trocável.

A decomposição do lodo de esgoto no solo produz agentes complexantes que facilitam a movimentação de fosfatados combinados com elementos como Fe e Al, além

de permitir um melhor aproveitamento dos nutrientes pelas plantas, em decorrência da lenta liberação dos mesmos por meio do processo de mineralização da matéria orgânica (LANGENBACH et al., 1994). Dessa forma, à medida que a decomposição da matéria orgânica se processa, os quelantes atuam nos íons metálicos como Fe, Cr, Mn e Zn, promovendo a formação de complexos organo-metálicos. Tais complexos, formados a partir dos ácidos húmicos e fúlvicos, os impede de participar de outras reações, muitas das quais envolvendo fenômenos de fixação ou insolubilização.

Contudo, a utilização do lodo de esgoto em solos exige um manejo adequado para que a produtividade seja máxima e não haja problemas de degradação e poluição. De acordo com Carvalho (1982), a composição do lodo de esgoto está intimamente relacionada ao nível sócio-cultural da população, pois os resíduos que dão origem ao lodo de esgoto dependem dos hábitos alimentares, nível de saneamento básico e do estágio de desenvolvimento industrial. A Tabela 1 mostra como podem existir diferentes composições químicas dos lodos de esgoto em função das características das regiões onde se encontram diversas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's) do Estado de São Paulo.

Tabela 1. Atributos químicos dos lodos de esgoto de diversas Estações de Tratamento de Esgoto do Estado de São Paulo.

Atributos	Estação de tratamento de esgoto						
	Barueri	Franca	Suzano	Lavapés	Bertioga	Humaitá	Bichoró
----- g kg ⁻¹ -----							
N total	22,5	55,3	23,1	45,0	39,3	41,0	48,4
P	14,8	0,93	2,65	2,59	2,60	0,6	2,89
K	0,1	2,6	1,0	3,9	3,5	1,5	1,0
M.O.*	444	652	410	526	683	634	713
Ca	72,9	20,0	146	133	13,0	19,5	6,3
Mg	nd	2,2	2,2	2,7	3,7	2,7	2,4
----- mg kg ⁻¹ -----							
Zn	1870	1650	2705	682	438	549	556
Cu	348	160	543	120	136	136	231
Fe	15117	11995	40454	10461	66622	8064	69348
Cd	18	7	6	6	2,9	1,5	2,6
Pb	189	31	254	151	65	65	74
Mo	13	5,5	19	25	3	1,4	4
Ni	3349	34	227	32	14	13	12
pH	11	6,3	11,5	12,6	6,7	5,6	3,9

Fonte: adaptado de Tsutiya (2001). * - matéria orgânica; nd – não disponível.

Dentre as restrições ao uso do lodo de esgoto no solo estão, além da presença de metais pesados, organismos patogênicos, embora os primeiros sejam os mais preocupantes (ROCA & POMARES, 1991). Nesta revisão, o termo “metal pesado” sempre será usado para associar o elemento químico a uma fonte potencialmente tóxica de poluição, desconsiderando a sua necessidade ou não como nutriente para as plantas.

METAIS PESADOS

O termo "metal pesado" está associado, de modo geral, a material tóxico que constitui uma fonte potencial para poluição ambiental. Holdgate (1979) descreve a poluição como sendo "a introdução, pelo homem, no meio ambiente, de substâncias ou energia capazes de causar efeitos tóxicos à saúde humana; prejuízos aos recursos biológicos e sistemas ecológicos; destruição de estruturas e locais de recreação; ou qualquer interferência no uso adequado do meio ambiente".

Outro termo que se refere às alterações no meio ambiente é "contaminação". Os termos poluição e contaminação são, de modo geral, usados indistintamente, porém, o primeiro se refere a situações onde a agressão ao meio ambiente ocorre de maneira mais drástica. Já a contaminação, segundo McBride (1994) é um fenômeno de ocorrência natural, existindo desde os primórdios do mundo.

O termo "metal pesado" é atribuído a elementos químicos que apresentam massa específica maior do que 5 g cm^{-3} (MELO et al., 1997). Assim, os seguintes elementos podem ser incluídos neste grupo: Prata (Ag), Arsênio (As), Bário (Ba), Berílio (Be), Bismuto (Bi), Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Gálio (Ga), Mercúrio (Hg), Lantânio (La), Lítio (Li), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Antimônio (Sb), Escândio (Sc), Estanho (Sn), Estrôncio (Sr), Tecnécio (Tc), Titânio (Ti), Vanádio (V), Ítrio (Y), Zinco (Zn) e Zircônio (Zr). Eles também são chamados "elementos traços" devido a suas baixas concentrações nas rochas da crosta terrestre, freqüentemente abaixo de 100 mg kg^{-1} (ALLOWAY, 1990).

Entretanto, pode-se definir a expressão "metal pesado" como sendo qualquer elemento (metal, semimetal ou não metal) que esteja associado a problemas de poluição. Na Tabela 2, são apresentados alguns metais pesados, mais freqüentemente envolvidos em processos de contaminação ambiental. Verifica-se que a maioria deles apresenta número atômico superior a 20 (MARQUES et al., 2001).

Tabela 2. Características químicas de alguns metais pesados.

Elemento	Símbolo	Nº atômico	Peso atômico	Densidade (g cm ⁻³)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Antimônio	Sb	51	121,70	6,68	630,5	1380
Bário	Ba	56	137,30	3,06	850	1140
Berílio	Be	4	9,01	1,85	1350	1500
Bismuto	Bi	83	208,98	8,90	271	1450
Arsênio	As	33	74,92	5,72	820	-
Bromo	Br	35	79,90	3,11	7,2	58,78
Cádmio	Cd	48	112,40	8,64	320,9	767
Chumbo	Pb	82	207,19	11,35	327,5	1620
Cobalto	Co	27	58,93	8,90	1480	2900
Cobre	Cu	29	63,54	8,96	1083	2300
Cromo	Cr	24	51,60	7,10	1615	2200
Escândio	Sc	21	44,96	2,99	1200	2400
Estanho	Sn	50	118,60	7,29	231,9	2260
Gálio	Ga	31	69,72	5,90	29,7	1600
Ferro	Fé	26	55,84	7,87	1535	3000
Lantânio	La	57	138,90	6,18	826	1800
Lítio	Li	3	6,94	0,534	186	1200
Vanádio	V	23	50,94	6,11	1710	3000
Tecnécio	Tc	43	98,91	11,50	2300	-
Ítrio	Y	39	88,91	4,47	1490	2500
Zinco	Zn	30	65,38	7,14	419,43	907
Zircônio	Zr	40	91,22	6,40	1700	2900

Fonte: Marques et al. (2001)

Considerando-se que o termo metal pesado, geralmente, está associado com toxidez e poluição, é recomendável que se diferencie os elementos que são essenciais, como por exemplo Cu, Zn, Co, Se, Fe, Mn, Mo, etc., daqueles não essenciais e tóxicos

ao ambiente como Pb, Cd, Hg, As, ainda que todos sejam classificados como metais pesados. A poluição ou contaminação de solos agrícolas com metais pesados preocupa quando se considera a possibilidade de transferência dos mesmos do solo para a cadeia alimentar do homem.

A produção de produtos com alto teor de metais pesados teve um aumento considerável nas últimas décadas como resultado imediato do crescimento econômico mundial ocorrido nas últimas décadas. Assim, intensificaram-se os problemas ambientais que foram causados por metais pesados nas proporções diretas das quantidades com as quais estes foram produzidos, refletindo, assim, o estágio de desenvolvimento industrial e tecnológico existente. As estimativas para emissão global de metais para o solo, relativas a sua produção primária, mostram, por exemplo, o cádmio com o maior crescimento, o que se deve à sua maior utilização na indústria (ALLOWAY, 1990; BASTA et al., 2005).

As fontes de metais pesados atuando como poluentes do solo podem ser as mais diversas. De acordo com Nriagu (1984), áreas próximas a complexos urbanos, regiões de mineração e solos próximos a rodovias de grande tráfego podem, por exemplo, apresentar concentração de metais pesados em níveis elevados. A adição ao solo de qualquer material ou resíduo para melhorar suas condições agrícolas pode, dependendo do material, contribuir para sua poluição com metais pesados e outros materiais indesejáveis.

Fatores como os cuidados com o manejo, atenção às propriedades físicas e a monitoração dos impactos ambientais causados pela agricultura são importantes para evitar a contaminação do solo, preservando-se assim, a qualidade dos solos agrícolas. A aplicação de resíduos oriundos de regiões altamente industrializadas na agricultura pode oferecer riscos ao meio ambiente, principalmente em relação ao conteúdo de metais pesados, os quais podem ser lançados ao solo e absorvidos pelas plantas e, assim, atingir a cadeia alimentar, além de contaminar as águas superficiais e outros mananciais hídricos. Para o Estado de São Paulo existem limites, estabelecidos pela Cetesb (1999), regulamentando a aplicação no solo de resíduos dos tratamentos biológicos em áreas agrícolas, os quais podem ser vistas na Tabela 3. Contudo, há de

se considerar que tais limites não foram estabelecidos com base em dados obtidos para as condições dos solos brasileiros, sendo uma adaptação das normas americanas.

Tabela 3. Teores máximos de metais pesados admitidos no lodo de esgoto (mg kg^{-1} de metal no lodo de esgoto em base seca) para fins agrícolas no Estado de São Paulo.

Elemento	Teor máximo admitido (mg kg^{-1})	Elemento	Teor máximo admitido (mg kg^{-1})
Arsênio	75	Merúrio	57
Cádmio	85	Molibdênio	75
Cromo	3000	Níquel	420
Cobre	4300	Selênio	100
Chumbo	840	Zinco	7500

Fonte: Cetesb (1999)

Conforme visto anteriormente, a lista dos metais pesados é extensa, embora não conclusiva. Por essa razão, esta revisão procurou abordar com maior ênfase apenas alguns dos metais pesados comumente encontrados em lodos de esgoto, cujas principais características são descritas a seguir.

Cádmio

O cádmio (Cd) é um metal relativamente raro, não tendo nenhuma função biológica essencial, sendo altamente tóxico para plantas e animais. Segundo Alloway (1990), a concentração total média de Cd na crosta terrestre é de aproximadamente $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que para a maioria dos solos o seu conteúdo é menor que 1 mg kg^{-1} .

A geoquímica do Cd é intimamente relacionada com a do zinco, sendo ambos elementos com estruturas iônicas e eletronegatividade similares. No perfil do solo, o Cd tende a estar presente em mais altas concentrações no horizonte superficial, refletindo as adições provenientes de deposição atmosférica, fertilizantes e reciclagem das plantas (ALLOWAY, 1990).

O Cd tende a ser móvel nos solos e, portanto biodisponível para plantas que muitos outros metais pesados, como o Pb e o Cu (ALLOWAY, 1990). Esta alta mobilidade é atribuída ao fato de que o Cd é adsorvido fracamente pela matéria orgânica, argilominerais e óxidos, a menos que o pH seja maior que 6,0 (McBRIDE, 1994). Embora vários atributos dos solos possam afetar a biodisponibilidade de Cd, a quantidade total do elemento presente nos solos é um dos principais fatores que afetam o teor de Cd nas plantas.

Kabata-Pendias & Pendias (1992) referem-se a dados que mostram que o conteúdo de Cd em batata e cevada tem uma relação linear direta com o conteúdo de Cd nos solos, enquanto que folhas de espinafre apresentam uma relação logarítmica. Chumbley & Unwin (1986), citados por Alloway (1990), determinaram correlações altamente significativas entre o conteúdo total de Cd em lodos de esgotos adicionados aos solos e o conteúdo de Cd em alface e repolho.

Teores de Cd considerados potencialmente tóxicos estão na faixa de 3 a 8 mg kg⁻¹ (MALAVOLTA, 1994), embora McBride (1994) considere que concentrações nos solos que excedam 0,5 mg kg⁻¹ sejam evidências de solos poluídos. Concentrações máximas de Cd permitidas em solos agricultáveis tratados com lodo de esgoto em alguns países são: Comunidade Européia (1- 3 mg kg⁻¹); Reino Unido (3 mg kg⁻¹); EUA (2,0 mg kg⁻¹) e Alemanha (1,5 mg kg⁻¹) (CHAUDRI et al., 1993; McGRATH et al., 1995).

Nas plantas, o Cd, assim como Mn, Zn, Mo e Se é prontamente translocado para a parte aérea, após a absorção pelas raízes (FLORIJN et al., 1993), sendo a capacidade das plantas em acumular Cd altamente variável em relação à sua concentração no substrato. A forma tóxica desse metal é o íon Cd²⁺, o qual interfere com o metabolismo de respiração das células, pelo fato de substituir outros micronutrientes em enzimas fundamentais ao processo. Ele também inibe a formação da clorofila e interfere em

diferentes fases do ciclo de Calvin, resultando na inibição da fixação fotossintética de CO_2 (PAGE et al., 1972; HAGHIRI, 1973).

As concentrações médias de Cd em alguns produtos agrícolas situam-se entre 0,03 a 3,0 mg kg^{-1} de matéria seca, sendo os alimentos contaminados uma importante rota de entrada de Cd no organismo humano. Além da alimentação, o fumo (por ser uma planta que acumuladora) e a exposição aos vapores de Cd (o metal torna-se volátil quando aquecido a 400 °C) são outras fontes para o organismo humano. Desse modo, a transferência de Cd do solo para culturas agrícolas deve ser motivo de preocupação (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

Cromo

O cromo (Cr) é um elemento que, em geral, tende a não bioacumular, não havendo aumento de sua concentração na cadeia alimentar. Nos solos, o Cr pode, mais comumente, ocorrer nos estados de oxidação trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}). Contrariamente à designação do termo metal pesado, o Cr^{3+} é um nutriente essencial para os humanos em quantidades que variam de 50 - 200 $\mu\text{g}/\text{dia}$, sendo fundamental, por exemplo, para o metabolismo da insulina, bem como para outros processos metabólicos (BASTA et al., 2005). Entretanto, ainda existem controversas sobre a essencialidade do cromo em plantas.

Quase todo Cr^{6+} no ambiente é resultado de atividades humanas. Nessa forma, ele é um elemento mais tóxico e móvel no solo, podendo lixiviar para camadas mais profundas, o que não acontece com o Cr^{3+} , o que, inclusive, é um dos principais motivos por se encontrar com mais frequência Cr^{3+} nos tecidos vegetais (CARY, 1990). Quando Cr^{6+} é adicionado ao solo, a tendência é de que o mesmo seja reduzido a Cr^{3+} ao entrar em contato com a matéria orgânica, com o solo, a água e/ou microorganismos. Porém, em condições de campo, é possível que haja oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} . Suas principais características são a inibição de crescimento e a inibição de vários outros processos metabólicos, como a fotossíntese e a síntese de proteínas.

Vários fatores afetam a disponibilidade de cromo para as plantas, tais como os altos valores de pH do solo (reduzindo sua biodisponibilidade), as interações com outros elementos, a formação de compostos orgânicos quelantes, o dióxido de carbono, entre outros. Embora não exista um padrão específico de sintomas de toxicidade de cromo em plantas, nas concentrações mais altas as características se assemelham à deficiência de ferro, manifestando-se, por exemplo, sob a forma de clorose (BASTA et al., 2005).

Chumbo

Segundo Davies (1990), a concentração total média de chumbo (Pb) na crosta terrestre é de aproximadamente 16 mg kg^{-1} , enquanto que a faixa para solos varia entre 10 e 30 mg kg^{-1} . Pérez et al. (1995) reportaram teores de Pb em diversas classes de solos brasileiros variando entre 0,52 e $36,55 \text{ mg kg}^{-1}$. Em Latossolos, teores entre 24 e 184 mg kg^{-1} solo foram observados por Curi (1983), Kerr et al. (1993) e Pierangeli et al. (2001).

Horizontes superficiais de solo têm grande afinidade para acumular Pb proveniente de deposição atmosférica ou de fontes industriais e agrícolas. Como consequência, teores de Pb tão elevados quanto 3.916 mg kg^{-1} , em regiões agrícolas, ou $135.000 \text{ mg kg}^{-1}$, em regiões industriais, têm sido reportados. O valor genérico de 100 mg kg^{-1} solo tem sido utilizado como concentração limite para definição de áreas contaminadas, embora, estudos sobre análise de risco de exposição de crianças à Pb em solos contaminados tenham sugerido um valor limite de 400 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992; USEPA, 1995).

A faixa de toxidez de Pb para plantas está entre 30 a 300 mg kg^{-1} na matéria seca. Como é um elemento de baixa solubilidade e mobilidade, sua absorção pelas plantas é reduzida, embora o Pb permaneça no ambiente por um longo período de tempo (DAVIES, 1990; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

Quando absorvido pela planta em desenvolvimento, o Pb do solo tende a se concentrar na raiz, translocando-se muito pouco para a parte aérea (McBRIDE, 1994). Concentrações médias de Pb em alguns produtos agrícolas situam-se entre 0,007 a 8,0 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Todavia, concentrações tão altas quanto 2.714 mg kg⁻¹ foram detectadas em gramíneas forrageiras cultivadas próximas a áreas de mineração (KONING, 1974), o que pode representar risco para animais em pastejo, devido a natural alta toxicidade do Pb a esses animais.

A maior preocupação com relação ao Pb retido no solo está na contaminação da superfície foliar de plantas por partículas de solo e na ingestão direta de solo contaminado por crianças ou animais em pastejo (McBRIDE, 1994). Ao pH natural do estômago de animais monogástricos, o Pb retido no solo é altamente solúvel (DAY et al., 1979). A intoxicação por ingestão direta de solo contaminado tende a ser ainda mais importante no caso de humanos, pois o pH do suco gástrico destes tende a ser relativamente menor (pH do suco gástrico: humanos = 1,5 a 2,5; bovinos = 5,5 a 6,5; ovinos = 7,6 a 8,2; aves = 4,2) (TIMBRELL, 1982).

Cobre

O cobre (Cu) é um elemento essencial para o crescimento e o desenvolvimento normal das plantas. O Cu desempenha um importante papel na produção de clorofila, síntese de diversas proteínas e respiração celular. A deficiência de Cu pode resultar em envelhecimento precoce, seguida de redução nos níveis de clorofila, comprometendo parte significativa da produção. O Cu atua como constituinte e co-fator de enzimas, participa do metabolismo de proteínas e de carboidratos e na fixação simbiótica de N₂. Concentrações foliares normais podem variar de 5 a 30 mg kg⁻¹. O Cu pode interferir no metabolismo do Fe, resultando no desenvolvimento de deficiências de Fe (MARSCHNER, 1995).

Entretanto, solos com altos teores de matéria orgânica (6 a 10%) são muito propensos a deficiência de cobre. A sensibilidade à deficiência de cobre nos solos varia

conforme as espécies cultivadas, assim como a capacidade de acumulação. Experimentos conduzidos por Merry et al. (1983) mostraram que o centeio pode extrair até o dobro de cobre a partir do solo em comparação com o trigo cultivado em condições semelhantes. Este mesmo autor observou que a canola respondeu significativamente à adição de cobre ao solo, enquanto o mesmo não foi observado para o linho.

Além destes, vários outros parâmetros influenciam na disponibilidade de Cu como os altos valores de pH (acima de 6,8 reduzem sua disponibilidade), altos teores de nitrogênio retardam a translocação de cobre a partir de folhas mais velhas para outras partes em desenvolvimento, o que também ocorre em função da interação com outros elementos, como o fósforo, zinco, ferro, manganês e alumínio, os quais também podem restringir a absorção de cobre pelas raízes. Por outro lado, altas concentrações de Cu no horizonte superficial do solo são indicações da adição do metal através de fertilizantes, fungicidas ou bactericidas, esterco de suínos e aves e rejeitos diversos.

Zinco

O zinco (Zn) é um nutriente essencial exigido pelas plantas, importante na constituição de várias enzimas que são responsáveis pela condução muitas reações metabólicas, em todas as culturas. Entretanto, as especificidades de seu papel no crescimento e desenvolvimento de plantas não são plenamente conhecidas. O íon Zn^{2+} é requerido pelas plantas em pequenas quantidades, sendo que sua concentração ótima para diversas espécies varia de 20 a 120 $mg\ kg^{-1}$ na matéria seca e sua faixa de toxidez para plantas está entre 100 a 400 $mg\ kg^{-1}$ na matéria seca. Muitas das metaloenzimas envolvidas na síntese e processamento de DNA, RNA, e síntese e metabolismo de proteínas contêm Zn como elemento estrutural. Ele é conhecido como co-fator de cerca de 200 enzimas (desidrogenases, p.e.), sendo o único que participa em todas as classes de enzimas. Quando encontrado em altas concentrações este íon

causa um bloqueio dos elementos do xilema e inibe a fotossíntese pela inibição do transporte de elétrons e da capacidade da carboxilase (MARSCHNER, 1995).

Contudo, o Zn é necessário em quantidades muito pequenas, embora sua deficiência comprometa seriamente a produtividade das culturas. O Zn entra no solo, principalmente, por meio de fertilizantes, pesticidas, esterco, rejeitos e produtos galvanizados (ALLOWAY, 1990). No milho, por exemplo, estes sintomas geralmente aparecem nas primeiras duas ou três semanas do período vegetativo e, caso a deficiência persista, estes sintomas podem durar durante todo o ciclo da planta. A deficiência de Zn no milho é caracterizada pelo desenvolvimento de amplas faixas no tecido foliar, ao lado do limbo.

Vários fatores podem contribuir para aumentar ou reduzir a disponibilidade de Zn no solo. Em trabalho de revisão, Amaral Sobrinho et al.(1994) reportaram vários estudos em que a reposta de Zn em solos arenosos foi indiferente ao teor de matéria orgânica. Esses estudos, porém, destacaram a importância do CaCO_3 e sua interação com o Zn, sendo que as maiores quantidades requeridas deste elemento foram naqueles solos com maiores teores de CaCO_3 . Interações semelhantes, porém ainda mais significativas são as existentes entre o P e o Zn, a qual induz este último à deficiência proporcional ao aumento do P incorporado ao solo.

Níquel

O níquel (Ni), tradicionalmente, não tem sido considerado um elemento de grande importância biológica, exceto quando em altas concentrações (DALTON et al., 1985). Sua concentração, que não causa toxidez para diversas espécies, varia de 0,1 a 1,0 mg kg^{-1} na matéria seca, enquanto que seu limite de toxicidade situa-se em torno de 20 mg kg^{-1} na matéria seca (BAKER, 1975).

Existe um número considerável de compostos de Ni formados a partir de seus diferentes estados de oxidação, que variam de -1 a +4. Nos solos, o Ni é móvel quando em sua forma iônica, principalmente em solos ácidos, sendo adsorvido fracamente pela

argila e matéria orgânica (ENVIRONMENT AGENCY, 2002). Apesar da essencialidade do Ni para os humanos não ser recente (ANKE et al., 1984), os estudos acerca de seu papel nas plantas ainda é inconclusivo, sobretudo em solos tropicais.

As principais fontes de Ni para o ambiente são a combustão de carvão, óleo e a incineração de resíduos. Diferentes pesquisas têm demonstrado a capacidade do Ni em prevenir e reduzir a infecção de plantas por fungos que promovem a ferrugem em trigo (MARSCHNER, 1995). Entretanto, sua utilização como fungicida é restrita, pois, conforme já exposto, é tóxico em altas concentrações, inibindo, inclusive a atividade de várias enzimas do solo.

ADIÇÃO DE METAIS PESADOS AO SOLO

Dos elementos presentes na crosta terrestre, 99% pertencem ao grupo constituído por O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P. Os restantes são chamados de elementos traços (ocorrem em quantidades muito baixas nos solos), onde se incluem os metais pesados (ALLOWAY, 1990). Em condições naturais, os níveis desses elementos adicionados aos solos para fins agrícolas são muito baixos, exceto quando essas regiões situam-se em cinturões verdes, próximos a regiões industriais, grandes cidades, áreas de mineração e outros locais com condições peculiares. Desse modo a contaminação de solos usados para a agricultura ocorre, quase sempre, devido às atividades desenvolvidas pelo homem. Segundo Marques et al. (2001), os metais pesados, presentes naturalmente nos solos, originam-se da rocha matriz, e chegam a esses por meio dos processos de transformação que dão origem aos solos (intemperismo).

De acordo com McBride (1994), o impacto do excesso de metais pesados no solo depende da sua quantidade e das formas químicas em que se encontram: solúvel, trocável, ocluso, precipitado com outros compostos, na biomassa microbiana e complexado à matéria orgânica. Entretanto, a disponibilidade ou biodisponibilidade de um metal refere-se à quantidade do metal resultante da inter-relação dos fatores

intensidade, quantidade e capacidade tampão durante o ciclo da cultura em estudo (ABREU et al., 2002). Algumas das principais formas de adição de metais pesados em solos agrícolas são listadas a seguir.

Fertilizantes

As rochas fosfatadas usadas para a produção dos fertilizantes contêm, geralmente, metais pesados que variam em quantidade, dependendo da origem e do tipo da rocha.

De acordo com Mortvedt (1987), por exemplo, as rochas que constituem a matéria-prima dos fertilizantes fosfatados utilizados na União Européia são as mais importantes fontes de contaminação de solos agrícolas por Cd, devido aos altos teores naturais desse elemento. Estima-se que nesses países as adições de fertilizantes fosfatados na agricultura introduziram cerca de 300 Mg ano^{-1} de Cd aos solos até a década de 1980 (HUTON, 1982), o que, posteriormente, aumentou para 346 Mg ano^{-1} (O'CONNOR, 2005). Rochas fosfatadas da região oeste dos Estados Unidos, contendo em média 174 mg kg^{-1} , adicionaram ao solo 100 g ha^{-1} por ano, de acordo com resultados de 30 anos de experimentação em campo (MULLA et al., 1980).

No Brasil, dados obtidos em um Podzólico Vermelho-amarelo indicaram a possibilidade de contaminação do sistema solo-água-planta com Pb e Zn quando se aplicou ao solo uma fórmula de fertilizante NPK + Zn (2-28-8 + 0,5% Zn) com o corretivo calcário-resíduo de Paracatu-MG (AMARAL SOBRINHO et al., 1994). Entretanto, de acordo com Melo (2002), os teores de Cd presentes em fertilizantes fosfatados utilizados no Brasil oscilam entre $<0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ a $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$, o que permite concluir que os baixos teores desse elemento não podem ser responsáveis por aumentos significativos de Cd no solo, não causando consequências a plantas, animais e microrganismos do solo.

Em função do material de origem e do manejo empregado, os teores de metais pesados nos solos podem variar de forma significativa. Solos submetidos a cultivos

intensivos, por longos períodos de tempo, tendem a apresentar níveis maiores de metais pesados, especialmente em regiões de agricultura baseada em técnicas modernas e sem restrições econômicas.

Rejeitos de Diferentes Origens

Apesar da possibilidade de mobilização dos metais ao longo do perfil do solo, normalmente os maiores teores de metais pesados são encontrados no horizontes superficiais, em que também ocorre maior acúmulo de matéria orgânica (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

Na agricultura, tanto a aplicação de lodos de esgoto quanto biossólidos e outros produtos do tratamento do lixo urbano, como o composto, tem sido sugerida como uma saída que mais apresenta benefícios do que prejuízos ao ambiente. Isso se deve ao fato de que, ao mesmo tempo em que se previne a poluição ambiental, dando um destino correto a um passivo ambiental, adiciona-se ao solo um material que pode melhorar algumas de suas características. Deve-se considerar, porém, que o lixo doméstico, principalmente dos grandes centros, tem grande potencial para conter metais pesados.

Outro produto de grande utilização na agricultura é o esterco de origem animal. Dependendo de sua origem, contém metais pesados provenientes, principalmente, dos aditivos usados na alimentação animal. Alguns compostos de arsênio são usados como aditivos para promover crescimento de suínos e aves, sendo excretados rapidamente e com poucas modificações em suas características químicas (O'NEILL, 1990). No solo, esses compostos podem contribuir para uma contaminação gradativa do sistema. Além do arsênio, o esterco de origem animal pode adicionar os metais zinco, cádmio e cobre ao solo (ALLOWAY, 1990).

Além destes, a indústrias de fundição são apontadas por Nriagu (1979) citado por Alloway (1990), como as principais fontes antropogênicas de metais pesados não ferrosos. De acordo com esse autor, isso pode ocorrer por meio do emprego de seus

resíduos, como as escórias de siderurgia, ou ainda, pela emissão de fumaça e poeira contendo metais que são transportados pelo ar e podem poluir os solos, ou, ainda, pela produção de montes de resíduos dos quais os metais podem ser lixiviados poluindo águas e solos próximos.

Agrotóxicos

Pulverizações de agrotóxicos contendo metais pesados têm sido usadas regularmente para controle de pragas em culturas de cereais, horticultura e pastagens. O uso de sais de zinco, arsenatos de cobre e chumbo e compostos metalo-orgânicos têm elevado os níveis de contaminação do solo por metais (TILLER, 1989).

Segundo Tiller & Merry (1982), em vários países, níveis de cobre de 1.000 mg kg^{-1} têm sido observados pelo uso de sais básicos de cobre (calda bordalesa), enquanto que o uso de arsenato de chumbo tem levado os níveis de Pb e As a valores em torno de 500 mg kg^{-1} e 100 mg kg^{-1} . Acumulações anuais de Cu, Pb e As, oriundos de defensivos agrícolas aplicados em solos hortícolas da Austrália foram estimados por Merry et al. (1983) em 4, 5 e 1 mg kg^{-1} , respectivamente.

Gimeno-Garcia et al. (1996), que analisaram diversos solos que receberam fertilizantes e agrotóxicos, verificaram que as adições mais significativas de metais pesados no solo foram como impurezas de agrotóxicos, contendo Mn, Zn, Co e Pb. Cada vez mais, portanto, é imperioso que o emprego desses produtos na agricultura leve em consideração as condições dos solos e as reais necessidades de aplicação.

Águas de Irrigação

Dentre as fontes antropogênicas de contaminação do solo com metais pesados, a irrigação pode se constituir fonte significativa, principalmente, quando a água utilizada é proveniente de rios que recebem grande carga poluidora (TILLER, 1989). Uma vez que

os metais pesados tenham sido introduzidos em águas naturais, sua disponibilidade e toxicidade dependerá de vários fatores físico-químicos, tais como solubilidade, valência, composição mineral do corpo aquático, pH, temperatura, oxigênio dissolvido, agentes complexantes e outros fatores.

O Rio Paraíba do Sul, por exemplo, é um dos maiores fornecedores de água da costa sudeste do Brasil. Ele também drena um importante parque industrial e uma grande área de produção de cana-de-açúcar do País. Segundo Malm et al. (1986), as descargas industriais, com poucas exceções, ocorrem diretamente na água deste rio. Outros resíduos como fertilizantes, agrotóxicos e mercúrio de garimpos também são lançados.

Estes pesquisadores, ainda estudando os sedimentos do Rio Paraíba do Sul como indicador de poluição por metais pesados, observaram que os teores de Cu, Pb, Mn e Zn foram fracamente retidos nos sedimentos, pois eles se encontravam significativamente na fração trocável, com percentagens médias variando entre 68% e 76%, sendo que essa alta disponibilidade ocorreu principalmente perto das áreas mais poluídas, tendo concluído que Pb, seguido de Cu e Zn, representam um risco potencial para a população.

Ramalho et al. (1999), verificando se a utilização de irrigação com água poluída poderia elevar os teores de metais pesados no solo, coletaram amostras de um Cambissolo, irrigado com água do Rio Paraíba do Sul, durante 30 anos, cultivado com cana-de-açúcar em Campos dos Goytagazes- RJ, e analisaram quanto aos teores totais de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Os resultados da extração seqüencial mostraram que a maior porcentagem desses elementos encontrava-se na fração residual, de baixa biodisponibilidade e mobilidade.

Mattigod et al. (1985), trabalhando com o fracionamento de metais pesados em solo de textura areno-argilosa irrigado com água poluída encontraram que os metais de transição (Cu, Zn, Ni e Cd) existiam primariamente como espécies adsorvidas e complexadas, sendo que somente 10% do Ni e Zn estava na forma livre e 99% do Cu estava como complexo orgânico solúvel. No caso do Cd, a maior fração estava na

forma adsorvida, e em torno de 1/3 do total encontrava-se nas formas livres e complexadas.

Em trabalho com objetivo de investigar a possível acumulação e poluição introduzida por Pb, Cd, Zn e B em solos arenosos do Egito, devido ao uso contínuo (até 67 anos) de água de esgoto em irrigação, El-Hassanin et al. (1993) observaram que as atividades que mais contribuíram para a poluição das águas foram rejeitos das indústrias de plásticos, baterias, têxtil, açúcar e fertilizantes. Os resultados também revelaram que o prolongamento dos períodos de irrigação estava associado com aumentos significativos nas formas disponíveis de Pb, Cd, Zn e B. Esses elementos tenderam a se acumular nas camadas superficiais do solo. As porcentagens biodisponíveis em relação ao total refletiram a baixa solubilidade e disponibilidade tanto de Pb como de B quando comparados com Cd e Zn. Em relação ao Pb, a percentagem na forma disponível decresceu de 11 para 4% após a extensão do período de irrigação de 6 para 67 anos. Quanto ao Cd, a percentagem relativa de disponibilidade no solo aumentou de 5 para 23% nesse mesmo período.

Ainda segundo esses pesquisadores, a solubilidade do Cd poderia aumentar devido a formação de complexos de baixo peso molecular. Esses complexos têm uma alta solubilidade em água e envolve compostos bioquímicos como ácidos fúlvicos. O Zn disponível do solo também aumentou gradualmente com o tempo de irrigação. A percentagem disponível aumentou de 21% para 61% após 67 anos de irrigação, sendo que esse aumento refletiu a alta taxa de solubilidade do Zn com o tempo, o que constitui uma possível poluição dos solos com o uso contínuo dessa água de irrigação.

AVALIAÇÃO DA FITODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS

A concentração de metais pesados no sistema solo-planta é extremamente variável em função do tipo de solo, tipo de planta, práticas de manejo e condução da cultura. De acordo com Pires & Mattiazzo (2003), a estimativa da fitodisponibilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto é um importante aspecto na

avaliação do emprego desses materiais na agricultura. No caso de plantas, as variações ocorrem tanto em relação aos níveis normais quanto aos níveis considerados tóxicos. Por tal razão, são encontradas tanto espécies que se desenvolvem normalmente em solos contaminados com metais quanto outras que acumulam altos níveis de metais, mesmo quando cultivadas em solos comuns.

Segundo Pires (2003), a principal via de entrada dos metais pesados na cadeia alimentar é a absorção pelas plantas. Entretanto, o conhecimento do teor total desses elementos não é suficiente para prever o seu comportamento no solo, uma vez que sua disponibilidade, toxicidade e a resposta das plantas ao estresse causado dependerá de fatores como o tipo e composição do solo, as características e propriedades das substâncias orgânicas e inorgânicas, seu poder quelante, o valor e as variações do pH, o potencial redox do solo e a especiação química, além dos fenômenos de troca que se verificam na região rizosférica (ALLOWAY, 1990; McBRIDE, 1994).

Entretanto, as pesquisas sobre a disponibilidade dos elementos químicos, particularmente os metais pesados em solos, tem apresentado resultados contraditórios, o que, segundo Oliveira (2000), se deve às essas inter-relações e a fração do elemento considerada “disponível”. Desse modo, apesar de não haver uma padronização, dentre os muitos métodos que tem sido sugeridos para estimar as taxas biodisponíveis de metais pesados para as plantas, destacam-se as soluções ácidas, como Mehlich - 1 e os extratores quelantes, como o DTPA (BERTONCINI, 1997; ANJOS, 1999).

Conforme diversos trabalhos de Galvão (1995) citado por Gonçalves Jr. (2006), a busca de extratores confiáveis para diversas culturas defronta-se com a influência do próprio extrator no pH do solo. Assim, os extratores ácidos podem extrair alguns metais do solo em quantidades maiores do que as disponíveis para as plantas, enquanto os extratores complexantes podem extrair menores quantidades destes, o que indica uma maior eficácia do primeiro em solos mais ácidos e do segundo para solos mais alcalinos (MULCHI, 1999).

De acordo com McLaughlin et al. (2000), as características desejáveis de um bom extrator devem ser a simplicidade, o baixo custo, ter condições de calibração para diferentes tipos de solos, considerar o maior número de fatores do ambiente que reconhecidamente influenciam as concentrações dos metais nas culturas e poder estimar a disponibilidade dos metais ao longo do desenvolvimento da cultura.

Na avaliação da fitodisponibilidade de metais, o procedimento mais comumente empregado é a sua extração do solo com uma solução química, seja esta ácida, quelante ou ácido-quelante correlacionando, em seguida, os teores obtidos com as quantidades acumuladas nas partes das plantas (ADRIANO, 1986). Independentemente do método empregado, tal qual a concentração dos metais no ambiente, a eficiência dos extratores empregados é variável, dependendo da especiação sob a qual se encontra o metal avaliado, do tipo de solo e de todas as interações possíveis.

ATIVIDADE ENZIMÁTICA

A preocupação com a poluição dos solos que recebem metais pesados tem aumentado muito nos últimos anos, principalmente devido a potencialidade tóxica destes elementos, mesmo em baixos teores, afetando a qualidade do solo. Assim, o manejo dos solos que recebem resíduos com a finalidade de cultivo requer conhecimentos que atenuem os eventuais efeitos tóxicos destes sobre a produtividade das culturas.

De acordo com Dadenko (2006), vários estudos têm apontado a tendência de, ao se estabelecer novos critérios de avaliação de fertilidade do solo, levar-se em conta a atividade biológica e, dentre esta, a atividade enzimática. A atividade enzimática é um bom índice para diagnóstico dos efeitos do manejo sobre os atributos dos solos, de mensuração relativamente simples e de baixa margem de erro. Entretanto, os estudos sobre o uso da atividade enzimática para propostos de diagnóstico da qualidade do solo ainda são incipientes em função a grande variedade de fatores que influenciam na

determinação desses parâmetros, como o tipo de solo, tipo de cultura instalada, manejo, sazonalidade e métodos analíticos de mensuração, dentre outros.

De acordo com Balota et al. (2004), as enzimas do solo são importantes catalisadores de inúmeras reações necessárias aos processos vitais dos microorganismos do solo, decomposição de resíduos orgânicos, ciclagem de nutrientes e formação da estrutura do solo. As enzimas são constantemente sintetizadas, podendo ser acumuladas, inativadas ou decompostas no solo, o que as confere um papel de grande importância na reciclagem de resíduos e na nutrição de culturas. Segundo Tejada et al. (2006), devido às fortes correlações entre a atividade enzimática e os teores de carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre, a medida da atividade enzimática pode, ainda, ser usada como um indicador do restabelecimento das conexões entre a biota do solo e as funções biológicas de sistemas degradados, uma vez que as enzimas podem reagir às mudanças no manejo do solo mais rapidamente do que quaisquer outras variáveis, principalmente aquelas que se referem aos parâmetros biológicos. Tejada et al. (2007), por exemplo, verificaram que a atividade de várias enzimas em um solo contaminado com Pb foi reduzida ou inibida, o que evidencia os diferentes efeitos deletérios, específicos de cada metal sobre as enzimas.

Entretanto, conforme Melo (2006) afirma, as respostas da atividade enzimática frente a aplicação de resíduos tem-se mostrado variada, o que dificulta o seu uso na avaliação dos impactos, o que pode ocorrer pela própria inibição da atividade pela presença dos metais pesados ou outros componentes tóxicos, pelo estímulo da síntese de novas moléculas enzimáticas, pelo conteúdo da matéria orgânica e pela formação de complexos insolúveis entre os produtos da ação enzimática e os componentes do solo.

Desse modo, para que as variáveis de análise e predição sobre o uso de enzimas como indicadores de qualidade do solo sejam mais eficazes, faz-se necessária a realização de pesquisas de campo a longo prazo que forneçam subsídios para a elaboração de padrões que normatizem o uso seguro desses indicadores biológicos. No caso de regiões tropicais há, ainda, o favorecimento da ação danosa das substâncias presentes nos resíduos sólidos urbanos, uma vez que estes solos são notadamente

pobres em nutrientes e de relativa reação ácida, a exemplo da maioria dos solos brasileiros.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F. & BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. In: **Tópicos em Ciência do Solo**, v. 2. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.645 – 692. 2002

ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, F.N.; ALVAREZ, V.H.V.; SCHAEFER, C.E.G.R. (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 299-352. 2001.

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

ALLOWAY, B.J. Cadmium. In: B.J. ALLOWAY (ed.) **Heavy Metals in Soils**. John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 100 - 124. 1990.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; GOMES, M.F.; VELLOSO, A.C.X. & OLIVEIRA, C. Contaminação do solo com metais pesados pela adição de fertilizantes e corretivos. In: **Anais da XXI Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas**, Petrolina, PE, p. 331-332. 1994.

ANJOS, A.R.M. **Lixiviação de espécies químicas em Latossolo sucessivamente tratado com biossólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho**. Piracicaba: ESALQ/USP, 191 p. 1999. (Tese de Doutorado).

ANKE, M.; GROPE, B.; KRONEMANN, H. Nickel – an essential element. In: SUNDERMAN, F.W. (ed.) **Nickel in the Human Environment**. Lyon: IARC, p. 339–365. 1984.

BAKER, D. E. & CHESNIN, L. Chemical monitoring of soils for environmental quality and animal and human health. **Adv. Agron.**, v. 27, p. 305 - 374. 1975.

BALOTA, E.L.; KANASHIRO, M.; COLOZZI FILHO, A.; ANDRADE, D.S.; DICK, R.P. Soil enzyme activities under long-term tillage and crop rotation systems in subtropical agro-ecosystems. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 35, p. 300-306. 2004.

BERTON, R.S. et al. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta a adição de lodo a cinco solos paulistas. **R. Bras. Ci. Solo**, v.13, p. 187 - 192. 1989.

BERTONCINI, E.I. **Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**. Piracicaba: ESALQ/USP, 90 p. 1997. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

CARVALHO, P.C.T. Utilização de lodos de esgoto na agricultura. In: COLÓQUIO REGIONAL SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO, 1., 1982, São Paulo. **Anais...** São Paulo: IPT, p. 223-226. 1982.

CARY, E.E.; KUBOTA, J. Chromium concentration in plants: effects of soil chromium concentration and tissue contamination by soil. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 38, p. 108-114. 1990.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Aplicação de bio sólidos de sistema de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação. Norma P 4230**. São Paulo: CETESB, 1999. 32 p.

CHAUDRI, A.M.; McGRATH, S.P.; GILLER, K.E.; ANGLE, J.S.; Chaney, R.L. Screening of isolates and strains of *Rhizobium leguminosarum* biovar *trifolii* in soils previously treated with metal contaminated sewage sludge. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 25, p. 301 – 309. 1993.

CURI, N. **Lithosequense and toposequence of Oxisols from Goiás and Minas Gerais States, Brazil**. Purdue: Purdue University, 167 p. 1983. Tese (Agronomy PhD Thesis).

DADENKO, E.V. Some Aspects of Soil Enzyme Activity Application. In: The World Congress of Soil Science, 18th, Philadelphia, July 9-15, 2006. **Abstracts**. Philadelphia: WCSS/IUSS, 2006. Capturado em 21 de outubro de 2007. Disponível em <<http://iuss.colostate.edu/18wcsc/index.html>>.

DALTON, D.A.; EVANS, H.J.; HANUS, F.J. Stimulation by nickel of soil microbial urease activity and urease and hydrogenase activities in soybeans grown in a low-nickel soil. **Plant and Soil**, v. 88, p. 245-258. 1985.

DAVIES, B.E. Lead. In: B.J. ALLOWAY (ed.) **Heavy Metals in Soils**. John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 177-196. 1990.

DAY, J.P., FERGUSON, J.E.; CHEE, T.M. 1979. Solubility and potential toxicity of lead in urban street dust. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v 23, p. 497 - 502. 1979.

EL-HASSANIN, A.S et al.. Potential Pb, Cd, Zn and B contamination on sandy soils after different irrigation periods with sewage effluent. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 66, p.239 - 249. 1993.

ENVIRONMENT AGENCY. **Contaminants in soil: collation of toxicological data and intake values for humans. Nickel**. Swindon: Environment Agency, 2002. 26 p.

FLORIJN, P.J.; KNECHT, J.A.; van BEUSICHEM, M.L. Phytochelatin concentrations and binding state of Cd in roots of maize genotypes differing in shoot/root partitioning. **J. Plant Physiol.**, v. 142, p. 537 – 542. 1993.

GIMENO-GARCÍA et al.. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environ. Pollution**, v. 92, p.19 - 25. 1996.

GONÇALVES JR., A.C.; SACON, E.; MONDARD, E. Capacidade dos métodos extratores e fitodisponibilidade de cobre para cultura do milho cultivado em Argissolo Vermelho-amarelo eutrófico. **Revista Varia Scientia**, v. 4, p.103-111. 2006.

HAGHIRI, F. Cadmium uptake by plants. **J. Environ. Qual.**, v. 2, p. 93 - 95, 1973.

HOLDGATE, M.W. **A perspective of environmental pollution**. Cambridge: Cambridge University Press, 1979. 278 p.

HUTON, M. **Cadmium in the European Community: a prospective assessment of sources, human exposure and environmental impact**. MARC report nº 26. London London: MARC/Chelsea College, 1982. 99 p.

KABATA-PENDIAS, A, & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 1992. 365 p.

KERR, J.C., MOTTA, P.E.F., RESENDE, M., CARVALHO FILHO, A.; ARAÚJO, W.S. Elementos traços em Latossolos Roxos desenvolvidos de diferentes materiais de origem. In: **Resumos...** Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 24. Goiânia: SBCS/UFG, p. 319 - 320. 1993.

KONING, H.W. 1974. Lead and cadmium contamination in the area immediately surrounding a lead smelter. **Water Air Soil Pollut.**, v.3, p. 63 - 77. 1974.

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

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica Ind. Com., 1994. 153 p.

MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M.; AZENE, J.M.P. Heavy metal concentrations and availability in the bottom sediments of the Paraíba do Sul-Guandu river system, RJ, Brazil. **Environmental Technology Letters**, v.10, p.675 - 680. 1989.

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

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2^a ed. San Diego: Academic Press, 1995. 902 p.

MATTIGOD S.V.; FRAMPTON J.A.; LIM C.H. Effect of ion pair formation on boron adsorption by kaolinite. **Clays Clay Miner.**, v. 33, p. 433 - 457. 1985.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soil**. New York: Oxford Univ. Press, 1994. 406 p.

McGRATH, S.P.; CHAUDRI, A.M.; GILLER, K.E. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils microorganisms and plant. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 14, p. 94 - 104. 1995.

McLAUGHLIN, M.J.; HAMON, R.E.; McLAREN, R.G.; SPEIR, T.W.; ROGERS, S.L. Review: A bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zealand. **Aust. J. Soil Res.**, v. 38, p. 1037–1086. 2000.

MELO, V.P. **Carbono, nitrogênio e atividade biológica em Latossolos cultivados com milho, no sexto ano de aplicação de lodo de esgoto.** Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2006. 93 p. (Tese de doutorado).

MELO, V.P. **Propriedades químicas e disponibilidade de metais pesados para a cultura do milho em dois Latossolos que receberam adição de biossólido.** Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2002. 134 p. (Dissertação de Mestrado).

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; MELO, V.P. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. (ed.). **Bioossólidos na agricultura.** São Paulo: SABESP, p. 289 – 363.2001.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SILVA, F.C.; BOARETTO, A. E. **Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais.** In: XXVI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Rio de Janeiro, SBCS, 1997. (CD ROOM)

MERRY, R. H.; TILLER, K. G.; ALSTON, A. M. Accumulation of copper, lead and arsenic in some Australian orchard soil. **Aust. J. Soil Res.**, v. 21, p. 549-561. 1983.

MORTVED, J.J. Cadmium levels in soils and plants from some long term soil fertility experiments in the United States of America. **Journal of Enviromental Quality**, v.16, p.137-142. 1987.

MULCHI, C.L. et al. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils: Comparison of extractants. **Comm. in Soil Sci. and Plant Anal.**, v. 22, p. 919-941. 1991.

MULLA, D.J.; PAGE, A.L.; GANJE, T.J. Cadmium accumulation and bioavailability in soils from long term phosphorus fertilization. **Journal of Environmental Quality**, v. 9, p. 408 - 412. 1980.

NRIAGU, J.O & PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. **Nature**, v. 333, p. 134 - 139. 1988.

NRIAGU, J.O. Formation and stability of base metal phosphates in soil and sediments. In: NRIAGU, J.O. & MOORE, P.B. (eds). **Phosphates minerals**. London: Springer, p. 318 - 329. 1984.

O'CONNOR, G.A.; ELLIOT, H.A.; BASTA, N.T.; BASTIAN, R.K.; PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, R.C.; SMITH JR., J.E. Sustainable land application: an overview. **J. Environ. Qual.**, v. 34, p. 7 – 17. 2005.

OLIVEIRA, F.C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. Piracicaba: ESALQ/USP, 247 p. 2000. (Tese de Doutorado).

O'NEILL, P. Arsenic. In: B.J. ALLOWAY (ed.) **Heavy Metals in Soils**. New York: John Wiley and Sons, Inc., p. 83-89. 1990.

PAGE, A.L.; BINGHAM, F.T.; NELSON, C. Cadmium absorption and growth of various plant species as influenced by solution cadmium concentration. **J. Environ. Qual.**, v. 1, p. 288 - 291. 1972.

PÉREZ, D.V., SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N.A. Avaliação dos teores totais de alguns elementos micronutrientes e metais pesados em alguns solos. In: **Resumos expandidos**. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 25. Viçosa: SBCS/UFV, p. 214 - 216. 1995.

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, p. 279 – 288. 2001.

PIRES, A.M.M. **Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2003. 94p. (Tese de Doutorado).

PIRES, A.M.M.; MATTIAZZO, M.E. Condicionamento de biossólidos e a disponibilidade de Cu e Zn para arroz. **Scientia Agricola**, v. 60, p. 161 – 166. 2003.

RAMALHO J.F.P.et al. Acúmulo de metais pesados em solos cultivados com Cana de açúcar pelo uso contínuo de adubação fosfatada e água de irrigação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 971 - 979. 1999.

ROCA, J. & POMARES, F. Prediction of available heavy metals by six chemical extractants a sewage sludge-amended soil. **Comm. in Soil Sci. and Plant Anal.**, v. 22, p. 2129 - 2136. 1991.

TEJADA, M.; HERNANDEZ, M.T.; GARCIA, C. Application of Two Organic Amendments on Soil Restoration: Effects on the Soil Biological Properties. **J. Environ. Qual.**, v. 35, p. 1010 - 1017. 2006.

TEJADA, M.; HERNANDEZ, M.T.; GARCIA, C. Application of Two Organic Wastes in a Soil Polluted by Lead Effects on the Soil Enzymatic Activities. **J. Environ. Qual.**, v. 36, p. 216-225. 2007.

TILLER, K.G. Heavy metals in soils and their environmental significance. In: TILLER, K.G. **Advances in Soil Science**. New York : Springer, v. 9, p.113 - 114. 1989.

TILLER, K.G.& MERRY, R.H. Copper pollution of agricultural soils. In: ROBSON, A.D. (ed.). **Copper in Soils and Plants**. London: Academic Press, p.119 - 140. 1982.

TIMBRELL, J.A. 1982. **Principles of biochemical toxicology**. London: Taylor & Francis, 1982. 249 p.

TSUTIYA, M.T. Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. (ed.). **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: SABESP, p. 89-135. 2001.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA/832-B-93-005. A guide to the biosolid risk assessment for the EPA. Part 503 rules. **Federal Register**, 1995. 143 p.

CAPÍTULO 2 – ACÚMULO DE METAIS EM LATOSSOLOS APÓS NOVE APLICAÇÕES ANUAIS SUCESSIVAS DE LODO DE ESGOTO

RESUMO – No presente trabalho foram avaliados os efeitos da aplicação de doses de lodo de esgoto no nono ano de experimentação em dois Latossolos que estavam sob cultivo de milho, sendo avaliados os efeitos na concentração de metais pesados no solo em duas profundidades e os incrementos decorrentes dessa aplicação. O experimento foi instalado em delineamento experimental de blocos casualizados com 4 tratamentos (0 Mg ha^{-1} , 45 Mg ha^{-1} , 90 Mg ha^{-1} $127,5 \text{ Mg ha}^{-1}$) e 5 repetições. O lodo de esgoto foi aplicado a lanço na superfície e incorporado ao solo por meio de uma gradagem leve. Foi realizada uma amostragem de solo aos 60 dias pós-semeadura, analisando-se os teores de Cd, Cr, Cu Ni, Pb e Zn de acordo com a metodologia 3050B proposta pela USEPA. De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que a concentração dos metais pesados nos dois solos foram influenciadas pelas doses de lodo de esgoto aplicadas e que os maiores incrementos de metais, à exceção do Cr, ocorreram no LVef em comparação ao LVd.

Palavras-chave: lodo de esgoto, teores de metais, Latossolos

INTRODUÇÃO

Com a concentração da população humana nas áreas urbanas houve um considerável crescimento na produção de resíduos em função da intensificação dos processos de produção e industrialização. O lodo de esgoto, resíduo sólido rico em matéria orgânica e nutrientes, oriundo de estações de tratamento de esgoto, tem sido motivo constante de preocupação quanto à sua disposição final, dada a presença de elementos tóxicos, como os metais pesados (MELO et al., 2001; McBRIDE et al. 2004) e/ou organismos patogênicos (ANDREOLI & FERNANDES, 1997). Conforme Melfi & Montes (2002) relatam, os trabalhos acerca da utilização do lodo de esgoto na agricultura têm demonstrado seu efeito positivo no desenvolvimento das plantas, ainda que alterando os atributos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos dos solos pela adição de uma série de elementos, dentre as quais, os metais pesados.

A busca de critérios seguros para avaliação dos efeitos da disposição de resíduos contendo metais pesados nos solos tem sido alvo de pesquisa em diversos países. Os metais pesados, como os outros elementos químicos, quando lançados ao solo, interagem com os componentes dos mesmos, podendo ser adsorvidos, lixiviados ou absorvidos pelas plantas, sendo que todos estes processos são relativamente complexos e governados por vários atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos, além da concentração e de características inerentes ao mesmo (PIERANGELI, 1999).

Embora vários estudos venham apontando que seu emprego em áreas agrícolas seja o mais viável (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001; PIGOZZO et al., 2004), o manejo do lodo de esgoto requer o conhecimento de suas propriedades para que se possa prever qual será seu comportamento no solo e nas plantas, já que, após sua incorporação, alguns dos metais presentes tendem a se acumular devido à dificuldade de degradação microbiana, podendo, assim, ser passível de transferência para a cadeia alimentar humana. Trabalhos realizados por Gomes et al. (2006) mostraram que a adição de lodo de esgoto em Argissolos promoveu a diminuição do pH e aumento da quantidade extraível de metais, dentre outras alterações, fatores estes que, de acordo

com Pierangeli et al. (2001), estão intimamente ligados ao risco de contaminação por exposição a esses elementos.

O incremento de metais pesados oriundos da adição de lodos de esgoto na agricultura é um fato amplamente reportado na literatura (McBRIDE et al., 2003; OLIVER, et al. 2005; BARTON et al., 2005; SUKKARIYAH et al., 2005; NAGAR et al., 2006). Melo (2002), Rangel (2003) e Oliveira (2004), entre outros autores, afirmam que a aplicação continuada de lodo de esgoto nos solos pode resultar no incremento dos teores de metais pesados. Conforme Anjos & Mattiazzo (2000) afirmam, poucos estudos no Brasil têm contemplado os efeitos dessas adições em experimentos de campo de longa duração, o que constitui uma barreira ao emprego seguro desses resíduos na agricultura.

Dessa forma, objetivou-se no presente trabalho, avaliar os teores dos metais pesados Cd, Cr, Cu Ni, Pb e Zn em dois Latossolos sob cultivo de milho antes e após o nono ano de experimentação com doses crescentes de lodo de esgoto no nono ano, antes e após a aplicação do lodo, utilizando-se o método 3050B, conforme descrito em USEPA (1995).

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido nos anos agrícolas 2004/2005 e 2005/2006 na área experimental destinada à avaliação do uso de lodo de esgoto na agricultura da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, localizada na UNESP, Campus de Jaboticabal – SP, a uma altitude de 610 metros e com coordenadas geográficas: 21°15'22" S e 48°15'18" W, cujo clima classifica-se como tipo Aw (VOLPE, 2007, citado por SOUZA, 2007).

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 em Barueri, SP. Na Tabela 4 mostra os principais atributos químicos deste resíduo, bem como o histórico dos atributos dos lodos de esgoto que já

havia sido aplicados. Para a realização destas análises, coletaram-se seis amostras simples em diferentes pontos da leira do resíduo, as quais foram homogeneizadas e reunidas em uma amostra composta. A amostra foi, então, inicialmente seca em estufa com circulação forçada de ar a 60-70°C até atingir massa constante. Em seguida procedeu-se a à moagem deste material, em macromoinho tipo Willey dotado de peneira com 40 mesh e homogeneizado, sendo então devidamente acondicionado em saco de polietileno identificado e armazenado em câmara seca até o momento das análises. Nos anos 2004/2005 e 2005/2006, o lodo de esgoto teve seu pH (em CaCl_2) determinado como sendo 6,4.

Tabela 4. Principais atributos do lodo de esgoto proveniente da ETE-Sabesp de Barueri (SP).

Ano	N _{Total}	P	K	Cu	Zn	Cr	Cd	Ni	Pb
	--- g kg ⁻¹ (base seca) ---			----- mg kg ⁻¹ (base seca) -----					
1997/98	32,00	16,60	4,85	664	1800	290	8	268	152
1998/99	37,31	11,30	1,70	551	3810	1190	12	595	371
1999/00	28,72	17,41	1,47	660	2328	764	8	360	180
2000/01	28,94	15,58	1,85	719	1745	699	10	354	171
2001/02	36,75	15,54	2,74	627	2354	778	9	350	155
2002/03	34,08	21,62	1,90	722	2159	808	11	231	186
2003/04	40,87	19,49	0,85	690	2930	736	10	297	173
2004/05*	33,67	18,70	1,30	100	2475	798	9	229	170
2005/06*	33,67	18,70	1,30	100	2474	798	9	229	170

N Total – destilação a vapor no extrato de digestão sulfúrica; P – espectrofotometria no extrato de digestão nítrico-perclórica; K – fotometria de chama no extrato de digestão nítrico-perclórica; Demais elementos - espectrofotometria de absorção atômica com chama ar-acetileno (chama acetileno-óxido nítrico para o Cr) no extrato de digestão $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ (USEPA, 1986). Fonte: Adaptado de Melo (2006). * - Análises realizadas pelo autor no Departamento de Tecnologia da FCAV/Unesp.

Em 1997, quando da instalação do experimento, os tratamentos inicialmente utilizados foram: T1 = 0 Mg ha⁻¹ (testemunha); T2 = 2,5 Mg ha⁻¹; T3 = 5 Mg ha⁻¹; T4 = 10 Mg ha⁻¹, base seca, em cinco repetições. A dose 5 Mg ha⁻¹ foi estabelecida para fornecer todo o nitrogênio exigido pela cultura, admitindo-se que 1/3 do nitrogênio contido no lodo de esgoto encontrava-se disponível para as plantas. No primeiro ano de cultivo, a área experimental recebeu calcário dolomítico com o intuito de elevar a saturação por bases para 70%, conforme a recomendação de Raij & Cantarella (1997) e a partir do segundo ano de experimentação, o tratamento T1 passou a ser adubado de acordo com a análise de fertilidade do solo e as indicações contidas no Boletim 100 (RAIJ & CANTARELLA, 1997). A partir de 2000, com base nos resultados até então obtidos, optou-se por transformar a dose do tratamento T2 de 2,5 Mg ha⁻¹ para 20 Mg ha⁻¹, base seca, a fim de se estudar o efeito de uma eventual fitotoxicidade. Nos anos agrícolas 1997/98 a 2002/03 a cultura foi o milho (*Zea mays* L.), em 2003/2004 foi o girassol (*Helianthus annuus* L.), em 2004//2005 a crotalária (*Crotalaria juncea* L.) e no ano agrícola 2005/2006, foi, novamente, a cultura do milho.

Os experimentos estão instalados em área de Latossolo Vermelho eutrófico textura argilosa – LVef, e um Latossolo Vermelho distrófico textura média – LVd (ANDRIOLI & CENTURION, 1999), cuja caracterização granulométrica pode ser vista na Tabela 5.

Tabela 5. Valores médios da composição granulométrica em diferentes camadas de Latossolo Vermelho distrófico, textura média (LVd), e Latossolo Vermelho eutroférico textura argilosa (LVef).

Fração	LVd			LVef		
	0–10	10–20	20–30	0–10	10–20	20–30
	----- (cm) -----					
	----- g kg ⁻¹ -----					
Argila	245	278	285	485	508	525
Silte	68	62	63	297	281	273
Areia total	687	661	652	219	212	202
Areia grossa	388	349	356	90	86	77
Areia fina	299	312	296	129	126	125

Fonte: Melo et al. (2004)

Na Tabela 6 estão os resultados da análise da fertilidade do solo feita no ano agrícola 2004/2005, a qual foi feita coletando-se, em julho de 2005, amostras em 12 pontos diferentes dentro de uma mesma parcela, na profundidade 0-20 cm, deixando-as para secar ao ar e, posteriormente, passando-as por peneira com malha de 2 mm a fim de se obter a terra fina seca ao ar (TFSA), segundo as recomendações sugeridas por Raij et al. (2001). Apesar dos resultados revelarem a necessidade de se elevar a saturação por bases para 70%, conforme as exigências da cultura do milho (Raij et al. 1996), apenas os tratamentos testemunha (0 Mg ha⁻¹) em ambos os solos receberam, 80 dias antes do início do experimento, calcário dolomítico comercial (PRNT ≈ 90%). Como a amostragem destes solos refere-se aos oito anos consecutivos de cultivo, as doses acumuladas de lodo de esgoto (base seca) nos tratamentos foram T1 = 0 Mg ha⁻¹, T2 = 40 Mg ha⁻¹, T3 = 80 Mg ha⁻¹ e T4 = 107,5 Mg ha⁻¹.

Tabela 6. Caracterização química das amostras de solos (antes da instalação do nono ano de experimentação) em 2004/2005.

Tratamentos (Mg ha ⁻¹)	pH	M.O.	P resina	K	Ca	Mg	H+Al	SB	T	V
	(CaCl ₂)	(g dm ⁻³)	(mg dm ⁻³)	mmol _c dm ⁻³						%
	----- LVef -----									
0	5,1	21	94	4,8	29	12	42	46	88	52
40	5,3	20	130	3,9	41	13	38	58	96	60
80	5,6	22	129	4,1	58	13	31	75	106	71
107,5	5,0	24	158	4,1	32	10	52	46	98	47
----- LVd -----										
0	4,6	13	36	2,4	13	6	38	21	59	36
40	5,0	14	49	2,4	27	8	38	37	75	50
80	5,4	16	143	2,6	41	9	28	53	81	65
107,5	4,4	18	134	1,6	20	6	58	28	86	32

Fonte: Análises realizadas no Departamento de Solos e Adubos, FCAV/Unesp. M.O.: matéria orgânica; SB: soma de bases; T: CTC potencial; V: saturação por bases.

No nono ano de experimentação (2005/2006) procedeu-se ao preparo da área, por meio da aplicação de herbicida (glifosato) e duas gradagens. A aplicação do lodo de esgoto ao solo foi feita no mês de outubro de 2005, levando-se em conta a umidade do lodo de esgoto, a qual foi determinada pela retirada de três sub-amostras que foram secas em estufa a 100-105°C até peso constante. Pela diferença de massa antes e após a secagem foi determinada a umidade como sendo de 78%, o que permitiu calcular as quantidades de lodo úmido necessários a serem distribuídos em cada unidade experimental, para se obter as doses correspondentes aos diferentes tratamentos aplicados ao solo. O lodo aplicado nas parcelas foi distribuído a lanço, de forma manual. Em seguida, o lodo foi incorporado ao solo por meio de gradagem leve, a cerca de 10 cm de profundidade. Após a instalação do experimento, as doses

acumuladas de lodo de esgoto (base seca) nos tratamentos passaram a ser $T1 = 0 \text{ Mg ha}^{-1}$, $T2 = 45 \text{ Mg ha}^{-1}$, $T3 = 90 \text{ Mg ha}^{-1}$ e $T4 = 127,5 \text{ Mg ha}^{-1}$, respectivamente.

A análise dos teores dos metais pesados, em 2004/2005, foi feita em amostras coletadas com o auxílio de trado tipo holandês em 12 pontos diferentes dentro de uma mesma parcela, na camada 0-20 cm. Os teores dos metais pesados no solo foram determinados nos extratos obtidos da digestão em $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ seguindo a metodologia 3050B descrita em USEPA (1995). Nos extratos obtidos procedeu-se a determinação dos teores dos metais pesados por meio de espectrofotometria de absorção atômica (chama de ar-acetileno). Essas mesmas amostras foram submetidas à análise da fertilidade do solo.

A cultura escolhida para o ano de 2005/2006 foi o milho híbrido Syngenta NK Traktor S1, sendo o espaçamento adotado de 0,9 m entre linhas, com 7-9 plantas por metro linear, com a parcela experimental tendo 60 m^2 . A semeadura ocorreu no dia 26 de novembro de 2005. As plantas daninhas foram controladas por meio de aplicação de herbicida. A fertilização mineral nos tratamentos testemunha (0 Mg ha^{-1}) foi aplicada no sulco de semeadura de forma manual, utilizando-se sulfato de amônio, superfosfato simples e cloreto de potássio como fontes de N, P, K e S. Neste tratamento ainda foram realizadas duas adubações de cobertura, uma aos 27 dias após a semeadura e outra aos 40 dias, havendo complementação com K nos demais tratamentos estudados. Na Tabela 7 são apresentadas as doses de NPK aplicadas nos solos nos nove anos agrícolas em que houve experimentos utilizando o lodo de esgoto.

Aos 60 dias após a emergência das plantas, realizou-se a amostragem do solo para a determinação dos teores dos metais pesados, retirando-se 12 amostras em cada parcela, sendo 6 na linha de semeadura, cerca de 5 cm ao lado das plantas, e 6 nas entre-linhas, todas em duas profundidades (0-20 cm e 20-40 cm), obtendo-se a TFSA.

Tabela 7. Fertilização química realizada no LVef e no LVd tratados com lodo de esgoto nos nove anos consecutivos de experimentação.

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

Valores entre parênteses correspondem à adubação em LVd, quando esta diferiu da adubação em LVef. Adaptado de Melo (2006). * - Adubação realizada pelo autor.

De posse dos resultados, os dados obtidos foram tabulados, calculados e submetidos à análises estatísticas com o auxílio do software de estatística SAS (*Statistical Analysis Systems*) para verificação da normalidade da distribuição dos erros e homogeneidade das variâncias. Em seguida, os dados foram submetidos à análise de variância, seguindo-se do teste de Tukey ao nível de 5% para comparação de médias e, nos casos em que o teste F foi significativo, utilizou-se o programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2007).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 8 estão os resultados da análise de fertilidade do solo após a adição do lodo de esgoto. Observa-se que, como estes materiais são, reconhecidamente, fontes de matéria orgânica, ao se confrontar os dados das análises de solos (anterior e posterior à instalação do experimento no nono ano), houve um acréscimo no seu teor no ano 2005/2006, principalmente no LVd. Nas testemunhas, apesar da adição de calcário, houve uma pequena variação do pH e do valor da saturação por bases. Os teores de P já tiveram uma redução mais expressiva, sobretudo no LVd. A pouca alteração dos valores de pH de ambos os solos deve-se, principalmente, ao processo empregado no tratamento do lodo de esgoto utilizado, resultando num material próximo à neutralidade, já que foi adicionado cal virgem (CaO) e/ou mesmo cal hidratada (Ca(OH)_2), objetivando a eliminação de patógenos e a estabilização do resíduo, conforme relata Fernandes (2000). Os efeitos do lodo de esgoto no pH do solo são variados, podendo haver acréscimos (MELO & MARQUES, 2000; OLIVEIRA et al., 2002) ou decréscimos (NASCIMENTO et al., 2004), sendo, ainda, influenciado por outros fatores como a textura e o poder tampão do solo. Entretanto, ao se analisar a Tabela 5, observa-se que os teores de argila no LVef são bem superiores aos do LVd e, mesmo assim, um mesmo comportamento similar foi observado em ambos solos. Contudo, conforme os trabalhos de Berton (2000), mesmo pequenas alterações no pH refletem na solubilidade de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, dentre outros, pois aumenta a adsorção

destes elementos aos solos devido às cargas pH-dependentes dos argilo-minerais (típicas de Latossolos como o LVd e o LVef), óxidos e da matéria orgânica, uma vez que ocorre o aumento de grupos funcionais e da adsorção específica dos metais pesados sobre as superfícies dos óxidos hidratados.

Tabela 8. Caracterização química das amostras de solos (após a instalação do nono ano de experimentação) em 2005/2006.

Tratamentos (Mg ha ⁻¹)	pH	M.O.	P resina	K	Ca	Mg	H+Al	SB	T	V %
	CaCl ₂	g dm ⁻³	mg dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³						
	----- LVef -----									
0	5,1	25	58	3,9	34	7	34	45	79	57
45	5,2	27	65	1,5	31	8	38	41	79	52
90	5,5	28	132	2,4	43	9	28	54	82	66
127,5	4,9	28	88	2,3	33	8	52	43	95	45
----- LVd -----										
0	4,7	17	29	1,6	18	3	38	23	61	37
45	5,7	21	67	1,0	38	8	16	47	63	75
90	5,6	19	106	1,2	40	8	22	49	71	69
127,5	4,9	21	146	1,1	33	4	42	38	80	48

M.O.: matéria orgânica; SB: soma de bases; T: CTC potencial; V: saturação por bases.

Fonte: Análises realizadas no Departamento de Solos e Adubos, FCAV/Unesp

O papel da matéria orgânica na adsorção de metais é conhecido há décadas. Hodgson (1963) verificou que a matéria orgânica coloidal tem uma forte afinidade por metais pesados em sua forma catiônica, existindo boas correlações entre a quantidade de matéria orgânica e os metais adsorvidos no solo, sendo que vários autores sugerem a adição de lodo de esgoto como uma alternativa para elevação dos teores de matéria orgânica. No presente trabalho, houve um acréscimo médio de 38% na matéria

orgânica no LVef e 22% no LVd após a aplicação do lodo de esgoto. Apesar da alta incidência solar típica da região facilitar a decomposição da matéria orgânica, o intervalo de tempo entre a aplicação do lodo de esgoto e a amostragem pode ser considerado curto, o que facilitou a não degradação da matéria orgânica proveniente destes resíduos. Contudo, conforme Melo et al. (1994) afirmam, ao analisar o comportamento do carbono orgânico oriundo de lodo de esgoto no solo, a manutenção dos teores de matéria orgânica oriundos de lodo depende de aplicações sucessivas destes resíduos.

Nas Tabelas 9 e 10 estão os teores dos metais pesados na camada 0-20 cm antes da instalação do experimento (ano 2004/2005) e os incrementos dos mesmos decorrentes da instalação do experimento no nono ano de cultivo, bem como as diferenças estatísticas encontradas entre esses incrementos no LVef e no LVd, respectivamente.

No LVef, os maiores incrementos de Cr não se diferenciaram nos tratamentos 45 Mg ha^{-1} , 90 Mg ha^{-1} e 127 Mg ha^{-1} , enquanto no LVd, os menores incrementos de Cr e Cu não se diferenciaram nos tratamentos 0 Mg ha^{-1} , 45 Mg ha^{-1} e 90 Mg ha^{-1} . Nestes mesmos tratamentos, o Cu no LVef apresentou os maiores teores, não diferenciando-se entre si. Neste mesmo solo, o maior incremento de Ni foi encontrado no tratamento 90 Mg ha^{-1} , o qual diferiu dos demais. Já no LVd, não houve diferenças estatísticas entre os tratamentos que receberam o lodo de esgoto, sendo que o Ni diferenciou-se somente entre os tratamentos que receberam lodo de esgoto e a testemunha, mesmo comportamento observado para o Zn em ambos os solos.

Tabela 9. Teores de Cd, Cr, Cu Ni, Pb e Zn (mg kg^{-1}) em amostras (0-20 cm) do LVef antes da instalação do experimento (2004/2005) e incrementos dos mesmos decorrentes da adição do lodo de esgoto no nono ano de experimentação (2005/2006).

Metal	Teor (mg kg^{-1})	Tratamentos (Mg ha^{-1})			
		0	45	90	127,5
Cd	Inicial	0,83	0,84	0,92	0,96
	Incrementos ⁽¹⁾	0,00c	0,01b	0,01b	0,02 ^a
Cr	Inicial	20,98	21,16	22,59	24,55
	Incrementos ⁽¹⁾	0,86b	2,40 ^a	2,60 ^a	2,23 ^a
Cu	Inicial	75,44	70,01	84,84	78,01
	Incrementos ⁽¹⁾	6,87ab	9,18 ^a	5,66b	3,05b
Ni	Inicial	27,78	25,88	27,88	29,73
	Incrementos ⁽¹⁾	0,54c	3,07b	6,73 ^a	4,64b
Pb	Inicial	8,99	9,98	10,83	10,91
	Incrementos ⁽¹⁾	0,04b	0,37b	0,53ab	0,68 ^a
Zn ⁽²⁾	Inicial	129,74	127,97	157,61	152,53
	Incrementos ⁽¹⁾	3,63c	10,11b	12,76b	19,54 ^a

⁽¹⁾ Médias seguidas por letras minúsculas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5%, dentro de um mesmo solo. ⁽²⁾ Dados transformados em $x^{0,5}$ para o teste de médias.

Tabela 10. Teores de Cd, Cr, Cu Ni, Pb e Zn (mg kg^{-1}) em amostras (0-20 cm) do LVd antes da instalação do experimento (2004/2005) e incrementos dos mesmos decorrentes da adição do lodo de esgoto no nono ano de experimentação (2005/2006).

Metal	Teor (mg kg^{-1})	Tratamentos (Mg ha^{-1})			
		0	45	90	127,5
Cd	Inicial	0,40	0,47	0,57	0,60
	Incrementos ⁽¹⁾	0,00b	0,02a	0,01a	0,00b
Cr	Inicial	21,88	25,83	27,89	31,01
	Incrementos ⁽¹⁾	0,63b	1,00b	1,04b	2,91a
Cu	Inicial	8,99	11,91	14,84	21,18
	Incrementos ⁽¹⁾	1,60b	3,18b	2,90b	6,93a
Ni	Inicial	5,99	6,58	11,12	10,21
	Incrementos ⁽¹⁾	0,98b	2,34ab	2,3ab	3,71a
Pb	Inicial	8,09	9,17	10,76	10,62
	Incrementos ⁽¹⁾	0,10b	0,21ab	0,3a	0,32a
Zn ⁽²⁾	Inicial	39,63	41,52	69,74	78,82
	Incrementos ⁽¹⁾	1,17b	4,75b	11,23a	10,51a

⁽¹⁾ Médias seguidas por letras minúsculas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5%, dentro de um mesmo solo. ⁽²⁾ Dados transformados em $x^{0,5}$ para o teste de médias.

Os maiores incrementos de Cd ocorreram no tratamento $127,5 \text{ Mg ha}^{-1}$ no LVef e nos tratamentos 45 Mg ha^{-1} e 90 Mg ha^{-1} no LVd. Neste último não foram reportados incrementos significativos de Cd nos tratamentos testemunha e $127,5 \text{ Mg ha}^{-1}$. McGrath (2000) concluíram que, de maneira geral, o teor de um metal pesado qualquer no lodo de esgoto é uma das principais razões que explicam o maior ou o menor incremento deste no solo após sua incorporação, o que explica o pequeno aumento no teor de Cd incrementado em ambos os solos. Analisando-se a Tabela 4, observa-se que o Cd no lodo de esgoto foi encontrado em quantidades muito pequenas, o que pode ter

implicado nos resultados obtidos, o que corrobora com a informação do autor em questão.

Além do pH e da textura, como comentado anteriormente, diversos outros fatores do solo influem nas transformações e na dinâmica dos metais pesados, destacando-se o potencial redox, composição mineral, capacidade de troca de cátions (CTC), teor e qualidade dos compostos orgânicos na fase sólida e na solução do solo, fatores estes que resultam na competição por sítios de adsorção e quelatação, além das propriedades específicas de cada metal (McBRIDE, 1994). Em função dessas inter-relações, os metais podem ser incrementados em maiores ou menores quantidades em função dos sítios de adsorção ou do ambiente químico favorável à sua precipitação.

As Tabela 11 e 12 mostram os teores dos metais pesados estudados nas duas profundidades de estudo, após a instalação do experimento (nono ano de cultivo) no LVef e no LVd, respectivamente. Pode-se observar, de maneira geral, que todos os metais foram encontrados em maiores quantidades no LVef, à exceção do Pb e Cr que foram encontrados em teores semelhantes nos dois solos. Analogamente, todos os metais, à exceção do Pb e Cr no tratamento 0 Mg ha⁻¹ (testemunha) no LVd e Pb nos tratamentos 0, 45 e 127 Mg ha⁻¹ no LVef, diferenciaram-se quanto aos teores nas profundidade 0-20 e 20-40 cm.

De acordo com Sposito (1989), solos de texturas mais arenosas, de baixa CTC, tendem a reter menos esses elementos. Comparando-se essas informações com os dados da Tabela 5, observa-se que o LVef tem um teor de argila superior ao LVd, o que pode ter favorecido os processos de adsorção e complexação. Petruzzelli et al. (1994), por exemplo, verificou um aumento significativo da adsorção de metais em solos arenosos tratados com lodo de esgoto, atribuindo a isso, o aumento no número de sítios para adsorção devido à adição de matéria orgânica.

Tabela 11. Teores médios⁽¹⁾ de metais pesados no LVef nas duas profundidades (0-20 cm e 20-40 cm) após a instalação do experimento (ano 2005/2006)

Metal	Profundidade (cm)	Tratamentos (Mg ha ⁻¹)			
		0	45	90	127,5
----- LVef (mg kg ⁻¹) -----					
Cd	0-20	0,83 bA	0,85 bA	0,93 abA	0,98 aA
	20-40	0,63 bB	0,63 abB	0,65 abB	0,70 aB
Cr	0-20	21,84 cA	23,56 bcA	25,19 abA	26,78 aA
	20-40	14,12 aB	15,46 aB	16,35 aB	16,03 aB
Cu	0-20	82,31 aA	79,12 aA	90,50 aA	81,06 aA
	20-40	44,45 bB	49,46 abB	49,55 abB	57,11 aB
Ni	0-20	28,32 bA	28,95 bA	34,61 aA	34,37 aA
	20-40	12,01 bB	12,71 abB	15,47 aB	14,54 abB
Pb	0-20	9,03 bA	10,35 abA	11,36 aA	11,59 aA
	20-40	8,71 aA	9,23 aA	9,36 aB	10,42 aA
Zn ⁽²⁾	0-20	133,37 aA	138,08 aA	170,37 aA	172,07 aA
	20-40	42,97 aB	45,89 aB	44,35 aB	50,96 aB

⁽¹⁾ Médias seguidas por letras minúsculas numa mesma profundidade e seguidas por letras maiúsculas num mesmo tratamento não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5%, dentro de um mesmo solo. ⁽²⁾ Dados transformados em $x^{0,5}$ para o teste de médias.

Tabela 12. Teores médios⁽¹⁾ de Cd, Cr, Cu Ni, Pb e Zn no Latossolo Vermelho distrófico (LVd) nas duas profundidades de estudo (0-20 cm e 20-40 cm) após a instalação do experimento (ano 2005/2006)

Metal	Profundidade (cm)	Tratamentos (Mg ha ⁻¹)			
		0	45	90	127,5
----- LVd (mg kg ⁻¹) -----					
Cd	0-20	0,40 bA	0,49 abA	0,58 aA	0,60 aA
	20-40	0,16 bB	0,19 abB	0,22 aB	0,21 abB
Cr	0-20	22,51 bA	26,83 abA	28,93 abA	33,92 aA
	20-40	20,12 aA	21,81 aB	21,82 aB	21,64 aB
Cu	0-20	10,59 cA	15,09 bcA	17,74 bA	28,11 aA
	20-40	5,80 bB	6,88 bB	7,24 bB	9,97 aB
Ni	0-20	6,97 bA	8,92 bA	13,42 aA	13,92 aA
	20-40	3,87 bB	4,48 abB	4,63 abB	4,92 aB
Pb	0-20	8,19 bA	9,38 abA	11,06 aA	10,94 aA
	20-40	6,81 bA	7,77 abA	9,78 aA	9,74 aA
Zn ⁽²⁾	0-20	40,80 bA	46,27 bA	80, 97 aA	89,33 aA
	20-40	4,89 dB	6,26 cB	7,59 bB	9,98 aB

⁽¹⁾ Médias seguidas por letras minúsculas numa mesma profundidade e seguidas por letras maiúsculas num mesmo tratamento não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5%, dentro de um mesmo solo. ⁽²⁾ Dados transformados em $x^{0,5}$ para o teste de médias.

O aumento da concentração dos metais em função do aumento das doses de lodo de esgoto em relação à testemunha (tratamento 0 Mg ha⁻¹) foi observado em quase todos os tratamentos, em ambos os solos, exceto para o Cu no LVef. Em relação ao Cd, segundo Melo et al. (2001), utilizando métodos ácidos de extração, sua faixa de variação para solos agrícolas situa-se entre 0,01 e 0,7 mg kg⁻¹. Os teores médios observados para todos os tratamentos no LVd encontraram-se dentro dessa faixa nas duas profundidades estudadas, mas o mesmo não foi observado no LVef, onde estes valores só foram observados na camada 20-40 cm, estando superiores na camada 0-20

cm. No LVef, os teores médios de Zn, não se diferenciaram entre as doses aplicadas, independentemente da profundidade estudada, mas diferenciaram-se entre profundidades. O coeficiente de variação observado nestes dados foi mais elevado, o que conduziu à necessidade de transformação dos dados, o que pode ter contribuído para estes resultados. Em ambos os solos, os teores de Ni foram superiores na camada superficial e os efeitos das doses, também nos dois solos, só foram observados nos tratamentos 90 e 127 Mg ha⁻¹, para os quais houve diferenças estatísticas para os tratamentos 0 e 45 Mg ha⁻¹.

Os elementos estudados foram encontrados em maiores quantidades próximos à superfície, o que pode estar relacionado ao acúmulo de matéria orgânica. Os metais pesados estudados caracterizam-se, em geral, por apresentar uma baixa mobilidade no perfil. Essa característica, de acordo com Adriano (1986) contribui para haja diferenciação nos teores de metais em profundidade, como verificado no presente trabalho em ambos os solos. Nos casos em que não houve efeito significativo da profundidade, como o Pb e Cr, o teor destes metais no lodo pode ser considerado baixo, não sendo, portanto, influenciados pela adição de lodo de esgoto, e consequentemente, não se alterando em profundidade. Ademais, Chlopecka et al. (1996) não encontraram influência significativa da matéria orgânica e tipo de solo sobre os teores extraíveis de Pb e Cd, afirmando que o pH teve um papel mais importante na solubilização desses metais do que as características e propriedades anteriormente citadas.

No caso do Pb no LVd, o solo já possuía teores deste metal consideravelmente elevados e, portanto, sofreram pouca influência das doses de lodo de esgoto aplicados. Conforme Melo et al. (2001) afirmam, os teores médios de Pb em solos brasileiros oscilam entre 10 e 22 mg kg⁻¹, o que permite concluir que os teores encontrados estão dentro ou abaixo da faixa mencionada. Independentemente do metal, a natureza do solo é um dos fatores-chave na determinação da quantidade e fitodisponibilidade de qualquer elemento químico.

Além das influências dos atributos já mencionados na determinação dos teores de metais pesados, a presença de ligantes inorgânicos como o fósforo (P), previamente

adsorvidos ou em solução (GUILHERME et al., 1995; ALI & DZOMBAK, 1996), afeta a disponibilidade de metais pesados no solo. Segundo Harter & Naidu (1995), ligantes orgânicos podem aumentar ou diminuir a adsorção de metais em óxidos de Fe e Al. Ao se comparar as Tabelas 6 e 8, observa-se uma redução de 33% na quantidade de P no LVef e de 4% no LVd, após a instalação do experimento no nono ano, o que pode ter influenciado nos processos de adsorção, aumentando a quantidade extraível dos metais pesados, sobretudo no LVef. Uma concentração excessiva de ligantes em solução tende a suprimir a adsorção de metais por efeito de competição ou complexação (McBRIDE, 1994; ALI & DZOMBAK, 1996), enquanto que uma paridade molar ligante:metal favorece a adsorção do metal (GUILHERME et al., 1995), possivelmente pela formação de complexos solo-ligante-metal. Estes mesmos autores, estudando a adsorção de Cu em amostras de horizontes A e B de Latossolos, verificaram que ao tratamento prévio do solo com P mostrou-se efetivo no aumento da adsorção deste metal solo.

Um outro fator determinante na quantificação de metais pesados em solos é a afinidade química. Adriano (1986), observou uma alta afinidade do Ni com a matéria orgânica, o que explica os teores mais elevados no LVef. Além desta, a afinidade química entre elementos foi estudada por Basta & Tabatabai (1992), obtendo a seguinte ordem de quantificação de teores de metais: $Pb > Cu > Ni > Cd \sim Zn$. A adsorção competitiva e a associação geoquímica entre Cd e Zn foi verificada por Fontes et al. (2000) ao observarem decréscimos conjuntos desses dois elementos na adsorção, o que sugere um predomínio de ligações covalentes (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992) entre esses elementos e as estruturas minerais dos solos (adsorção específica), o que fundamenta os resultados encontrados para os teores desses metais tanto no LVd quanto no LVef no presente trabalho.

CONCLUSÕES

1. O LVef por ter maior CTC e maior teor de argila reteve maiores quantidades de metais pesados, à exceção do Pb e Cr. As maiores quantidades foram encontradas na camada arável, indicando pequena mobilidade dos mesmos;
2. Os elementos estudados que foram observados em maiores quantidades estão relacionados ao seu teor no lodo de esgoto, acumulação de matéria orgânica e atributos do solo, existindo uma tendência no aumento da concentração dos metais em função do aumento das doses de lodo de esgoto em relação ao tratamento testemunha.

REFERÊNCIAS

- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 533p.
- ALI, M.A. & DZOMBAK, D.A. Effects of simple organic acids on sorption of Cu^{2+} and Ca^{2+} on goethite. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 60, p. 291 – 304. 1996.
- ANDREOLI, C.V.; FERNANDES, F. Principais fatores limitantes – metais pesados e patógenos – para o uso agrícola do logo de esgoto no Paraná. **Sanare**, v. 7, p. 68 –72. 1997.
- ANDRIOLI, I.; CENTURION, J.F. Levantamento detalhado de solos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 27, Brasília. **Resumos**. Brasília: SBCS, 1999.
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com bio sólido. **Scientia Agricola**, v. 57, p. 769 – 776. 2000.
- BARTON, L.; SCHIPPER, L.A.; BARKLE, G.F.; McLEOD, M.; SPEIR, T.W.; TAYLOR, M.D.; McGILL, A.C.; VAN SCHAIK, A.P.; FITZGERALD, N.B.; PANDEY, S.P. Land application of domestic effluent onto four soil types: plant uptake and nutrient leaching. **J. Environ. Qual.**, v. 34, p. 635 – 643. 2005.
- BASTA, N.T.; TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. **Soil Science**, v.153, p. 195-204. 1992.

BERTON, R.S. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 259 – 268.

CHLOPECKA, A.; BACON, J.R.; WILSON, M.J.; KAY, J. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland. **J. Environ. Qual.**, v.25, p.69-79. 1996.

FERNANDES, F. Estabilização e higienização de biossólidos. In: BETTIOL, W. & CAMARGO, O.A. (eds). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 45-67.

FERREIRA, D. F. **SISVAR - Sistema de Análise de Variância**: versão 5.0. Lavras, 2007. Disponível em < www.dex.ufla.br/~danielff/softwares.htm>. Acesso em 01/02/2007.

FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; NEVES, J.C.L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead and three highly-weathered Brazilian soils. **Comm. Plant Soil. Anal.**, v. 37, p. 2939 – 2958. 2000.

GOMES, S.B.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M.; ACCIOLY, A.M.A. Distribuição de metais pesados em plantas de milho cultivadas em Argissolo tratado com lodo de esgoto. **Ciência Rural**, v. 36, p. 1689 – 1695. 2006.

GUILHERME, L.R.G., LIMA, J.M.; ANDERSON, S.J. Efeito do fósforo na adsorção de cobre em horizontes A e B de Latossolos do Estado de Minas Gerais. In: **Resumos expandidos**. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 25. Viçosa: SBCS/UFV, 1995. p. 316 – 318.

HARTER, R.D.; NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. **Adv. Agr.**, v. 55, p. 219 – 263. 1995.

HODGSON, J.F. Chemistry of the micronutrient elements in soils, **Advances in Agronomy**, Orlando, v.15, p.119-159. 1963.

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

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soil**. New York: Oxford Univ. Press, 1994. 406 p.

McBRIDE, M.B; NIBARGER, E.A.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T. Trace metal accumulation by red clover grown on sewage sludge-amended soils and correlation to Mehlich 3 and calcium chloride-extractable metals. **Soil Science**, v. 168, p. 29 – 38. 2003.

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

McGRATH, S.P.; ZHAO, F.J.; DUNHAM, S.J.; CROSLAND, A.R.; COLEMAN, K. Long-term changes in the extractability and bioavailability of zinc and cadmium after sludge application. **J. Environ. Qual.**, v. 29, p. 875 – 883. 2000.

MELFI, A.J.; MONTES, C.R. Impacto dos biossólidos sobre o solo. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, P. et al. (ed.). **Biossólidos na agricultura**. 2.ed. São Paulo: ABES/SP, 2002. p. 243 – 272.

MELO, V.P. **Propriedades químicas e disponibilidade de metais pesados para a cultura do milho em dois Latossolos que receberam adição de biossólido**. Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2002. 134 p. (Dissertação de Mestrado).

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

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

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**, v.39, p.67-72. 2004.

MELO, V.P. **Carbono, nitrogênio e atividade biológica em Latossolos cultivados com milho, no sexto ano de aplicação de lodo de esgoto**. Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2006. 93 p. (Tese de doutorado).

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

NAGAR, R.; SARKAR, D.; DATTA, R. Effect os sewage sludge addition on soil quality in terms of metal concentrations. **Environ. Contam. Toxicol.**, v. 76, p. 823 – 830. 2006.

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

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 58, p. 581 – 593. 2001.

OLIVEIRA, F.C.; MATIAZZO, M.E.; MARCIANO, C.R.; ROSSETO, R. Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em Latossolo Amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 26, p. 505 – 519. 2002.

OLIVEIRA, K.W. **Metais pesados em Latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho em experimento de longa duração**. Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2004. 69 p. (Dissertação de Mestrado).

OLIVER, I.W.; HASS, A.; MERRINGTON, G.; FINE, P.; McLAYGHLIN, M.J. Copper availability in seven israeli soils incubated with and without biosolids. **J. Environ. Qual.**, v. 34, p. 508 – 513. 2005.

PETRUZZELLI, G.; LUBRANO, L.; PETRONIO, B.M.; VANNI, A.; LIBERATORI, A. Soil sorption of heavy metals as influenced by sewage sludge addition. **Journal Environmental Science Health**, v.29, p. 31-50. 1994.

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

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, p. 279 – 288. 2001.

PIGOZZO, A.M.T.J.; GOBBI, M.A.; SCAPIM, C.A.; LENZI, E.; JUNIOR, J.L.; BREDA, C.C. Disponibilidade de metais de transição no solo tratado com lodo de esgoto. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 26, p. 443 – 451. 2004.

RAIJ, B. VAN.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A. (eds.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. 1ª ed. Campinas: IAC, 2001. 285 p.

RAIJ, B. VAN.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2 ed., 1996. p. 56 – 59 (Boletim Técnico 100).

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

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 277 p.

SOUZA, L.C. **Metais pesados e nutrientes em plantas de crotalária cultivadas em Latossolos tratados com lodo de esgoto**. Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2007. 72 p. (Trabalho de conclusão de curso).

SUKKARIYAH, B.F.; EVANYLO, G.; ZELAZNY, L.; CHANEY, R.L. Cadmium, copper, nickel, and zinc availability in a biosolids-amended piedmont soil years after application. **J. Environ. Qual.**, v. 34, p. 2255 – 2262. 2005.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA/832-B-93-005. A guide to the biosolid risk assessment for the EPA. Part 503 rules. **Federal Register**, 1995. 143 p.

CAPÍTULO 3 – EXTRAÇÃO DE METAIS POR MEHLICH-1 E DTPA EM LATOSSOLOS APÓS APLICAÇÕES DE LODO DE ESGOTO E AVALIAÇÃO DA FITODISPONIBILIDADE

RESUMO – No presente trabalho objetivou-se avaliar a eficiência dos extratores Melich – 1 e DTPA na determinação dos teores extraíveis dos metais Cr, Cu, Zn, Cd, Pb e Ni em dois Latossolos cultivados com milho e que receberam doses crescentes de lodo de esgoto no nono ano de experimentação, correlacionando esses dados com os teores obtidos nas diferentes partes dessas plantas. Os resultados mostraram que os metais Cr, Cu, Zn, Cd, Pb e Ni não foram encontrados em todas as partes das plantas de milho, estando abaixo do limite de detecção, o que indica a baixa capacidade das plantas na absorção destes elementos e que as doses de lodo influenciaram nas quantidades extraíveis dos metais pesados Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, sendo que os maiores teores destes metais foram observados no LVef quando comparado ao LVd.

Palavras-chave: poluição do solo, metais pesados, métodos de extração

INTRODUÇÃO

A aplicação de lodo de esgoto como condicionante do solo para práticas agrícolas desponta como uma alternativa interessante para o emprego desses resíduos. Nos Estados Unidos, Bastian (2005) estima que são aplicados, anualmente, mais de 4,5 milhões de toneladas de lodo de esgoto, quantidade esta crescente desde a década de 1970 (O'CONNOR, 2005), época em que os pesquisadores começaram a incentivar seu uso na agricultura. No Brasil não existem dados concretos sobre a aplicação destes resíduos, mas considerando-se as exigências de proteção ambiental contidas na Agenda 21 (ECOLNEWS, 2007), como o tratamento de esgoto urbano, a tendência é que seja seguido o modelo de uso preconizado pelos países de clima temperado.

Entretanto, a aplicação continuada de lodos de esgoto favorece o aumento e a concentração de metais pesados nos solos, aumentando o risco destes serem absorvidos pelas plantas, ou ainda, diretamente ingeridos por homens e animais. Sukkariyah et al. (2005), ao analisarem os “Padrões para o Uso e Descarte de Lodo de Esgoto” da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), verificaram que a maioria dos estudos relativos ao comportamento de metais pesados nos solos referem-se àqueles resíduos que foram aplicados recentemente, desconsiderando os efeitos no solo e nas plantas a longo tempo.

Atentos à essa questão, vários autores têm sugerido diferentes extratores químicos, tais como EDTA, DTPA, CaCl_2 , Mehlich – 1, Mehlich – 3, entre outros, como formas de se predizer o comportamento dos metais no solo (ANJOS, 1999; BERTONCINI, 1997; McBRIDE, 2002; BROWN, 2003; GRANATO et al., 2004; SUKKARIYAH et al., 2005), considerando as culturas e o tipo de solo sob as quais as primeiras estão dispostas, correlacionando-se os teores de metais obtidos por estes extratores com os teores encontrados nas diferentes partes das plantas (ADRIANO, 1986), utilizando métodos fortes de quantificação, como o 3050B da USEPA (1995).

Para experimentos de longa duração, McBride et al. (2002), observaram que os extratores Melich – 1 e DTPA foram mais eficientes na remoção de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn,

sendo que o DTPA foi mais eficiente na correlação entre o teor total dos metais nos solos e os teores disponíveis para as plantas. Entretanto, O'Connor (1988) afirma que os extratores ácidos são relativamente agressivos, alterando o ambiente químico do solo, dissolvendo quantidades de metais bem superiores às aquelas disponíveis para as plantas.

A falta de dados conclusivos sobre a eficiência dos extratores é, particularmente, mais preocupante em solos tropicais, uma vez que estes variam grandemente na sua composição química, pH, CTC, teor de matéria orgânica, textura, entre outros (PIGOZZO et al., 2004). Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência dos extratores Melich – 1 e DTPA na determinação dos teores extraíveis dos metais Cr, Cu, Zn, Cd, Pb e Ni em dois Latossolos cultivados com milho e que receberam doses de lodo de esgoto no nono ano de experimentação, correlacionando esses dados com os teores encontrados nas diferentes partes dessas plantas.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no ano agrícola 2005/2006 na área experimental destinada à avaliação do uso de lodo de esgoto na agricultura da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, localizada na UNESP, Campus de Jaboticabal – SP, (21°15'22" S, 48°15'18" W, altitude de 610 m). Os solos utilizados no experimento foram um Latossolo Vermelho eutroférico textura argilosa – LVef, e um Latossolo Vermelho distrófico textura média – LVd (ANDRIOLI & CENTURION, 1999). Os resultados da análise da fertilidade destes solos, realizada segundo o método proposto por Raij et al. (2001), são apresentados nas Tabelas 6 e 8 do Capítulo 2 desta tese.

O experimento na área acima descrita iniciou em 1997, quando os tratamentos inicialmente utilizados foram: T1 = 0 Mg ha⁻¹ (testemunha); T2 = 2,5 Mg ha⁻¹; T3 = 5 Mg ha⁻¹; T4 = 10 Mg ha⁻¹, base seca, em cinco repetições. Os tratamentos foram calculados de modo a fornecer 0, 50, 100 e 200%, respectivamente, de todo o nitrogênio exigido

pela cultura admitindo-se que 1/3 do nitrogênio contido no lodo de esgoto encontrava-se disponível para as plantas de milho. No primeiro ano de cultivo, a área experimental recebeu calcário dolomítico com o intuito de elevar a saturação por bases para 70%, conforme a recomendação de Raij & Cantarella (1997) e a partir do segundo ano de experimentação, o tratamento T1 passou a ser adubado de acordo com a análise de fertilidade do solo e as indicações contidas no Boletim 100, destes mesmos autores. Com base nos resultados até então obtidos, optou-se por transformar a dose do tratamento T2 de 2,5 Mg ha⁻¹ para 20 Mg ha⁻¹, base seca, a partir de 2000. Nos anos agrícolas 1997/98 a 2002/03 a cultura-teste foi o milho (*Zea mays* L.), em 2003/2004 foi o girassol (*Helianthus annuus* L.), em 2004//2005 a crotalária (*Crotalaria juncea* L) e no ano agrícola 2005/2006, foi, novamente, a cultura do milho.

O lodo de esgoto utilizado foi obtido junto à Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (ETE-Sabesp), localizada em Barueri, SP. A caracterização química deste resíduo, bem como o histórico dos outros lodos de esgoto que já foram aplicados, encontram-se na Tabela 4 desta tese. Para a realização destas análises, coletaram-se três amostras simples em diferentes pontos do resíduo, as quais foram homogeneizadas e reunidas em uma amostra composta. A amostra foi, então, inicialmente seca em estufa com circulação forçada de ar a 60-70°C até atingir massa constante. Em seguida procedeu-se a à moagem deste material, em macromoinho tipo Willey dotado de peneira com 40 mesh e homogeneizado, sendo então devidamente acondicionado em saco de polietileno identificado e armazenado em câmara seca até o momento das análises.

No nono ano procedeu-se ao preparo da área, por meio da aplicação de herbicida (glifosato) e duas gradagens. Posteriormente, aplicou-se o lodo de esgoto no solo no mês de outubro de 2005, levando-se em conta a umidade do lodo de esgoto (78 %). Cada parcela experimental teve 60 m², sendo separadas uma das outras por uma bordadura média de 3 metros. O lodo aplicado nas parcelas foi distribuído a lanço, de forma manual, sendo, em seguida, incorporado ao solo por meio de gradagem leve, a cerca de 10 cm de profundidade.

A cultura escolhida para o ano de 2005/06 foi o milho híbrido Syngenta NK Traktor S1, adotando-se o espaçamento de 0,9 m entre linhas. A semeadura ocorreu no dia 26 de novembro de 2005, sendo que 15 dias após a emergência das plântulas, foi feito o desbaste, deixando-se cerca de 7 a 9 plantas por metro linear. As plantas daninhas foram controladas por meio de aplicação de herbicida. Na Tabela 7 do Capítulo 2 desta tese são apresentadas as doses de NPK aplicadas nos solos nos nove anos agrícolas. A fertilização mineral no tratamento testemunha foi aplicada no sulco de semeadura de forma manual, utilizando-se sulfato de amônio, superfosfato simples e cloreto de potássio como fontes de N, P e K, respectivamente. Neste tratamento ainda foram realizadas duas adubações de cobertura, uma aos 27 dias após a semeadura e outra aos 40 dias, havendo complementação com K nos demais tratamentos estudados.

Aos 60 dias após a emergência das plantas, realizou-se a amostragem do solo para a determinação dos teores de metais pesados no solo. Foram retiradas 12 amostras com o auxílio de trado tipo holandês, sendo 6 na linha de semeadura, cerca de 5 cm ao lado das plantas, e 6 amostras nas entrelinhas da cultura, todas na profundidade de 0-20 cm. Em seguida, a fim de se obter a terra fina seca ao ar (TFSA), as amostras de solo foram secas ao ar e à sombra por 48 horas, passando por peneira com 2 mm de abertura. Os teores dos metais pesados no solo foram determinados utilizando-se os extratores Mehlich – 1 (JONES JR., 1990) e DTPA (LINDSAY & NORWELL, 1978).

A amostragem das plantas para fins de avaliação dos teores de metais pesados pelo método 3050B da USEPA (1995) foi realizada em duas etapas: a primeira, aos 60 dias de emergência, para quantificação dos teores de metais pesados nas raízes, colmos e folhas, e a segunda, ao final do mês de março de 2006, para a determinação dos teores de metais pesados nas palhas, grãos e sabugos de milho. Em ambos procedimentos, coletaram-se 10 plantas por parcela, desprezando-se as duas linhas iniciais e finais de cada parcela e 1,5 metro no início e no final de cada linha. Posteriormente, as plantas amostradas foram levadas para o laboratório, onde foram separadas, primeiramente, em raízes, colmos, folhas e, na segunda amostragem, em

palhas, grãos e sabugos. As espigas foram levadas para determinação de umidade, sendo deixadas para secar em estufa de circulação forçada, a aproximadamente 50 – 60° C, até que atingissem a umidade de 13%, conforme sugerido pela Embrapa (2007).

As raízes, folhas, colmos e palhas foram lavadas, sequencialmente, em água corrente, solução água + detergente (1mL L^{-1}), água corrente, água destilada e, finalmente, água deionizada, cada qual em sua época de amostragem. Posteriormente, o material vegetal foi deixado para secar ao ar durante 4 horas dentro de uma casa-de-vegetação e, em seguida, acondicionado em sacos de papel devidamente identificados e postos para secagem em estufa com circulação forçada de ar, mantida a 60-70°C, até obtenção da massa constante. Após a secagem, todo o material foi moído em moinho tipo Willey, dotado de peneira de 40 mesh, acondicionado em sacos de polietileno devidamente identificados e armazenado em câmara seca até o momento das análises. Os teores dos metais nos diferentes métodos de extração foi determinado por meio de espectrofotometria de absorção atômica (chama de ar-acetileno).

De posse dos resultados, os dados obtidos foram tabulados, calculados e submetidos à análises estatísticas com o auxílio do software de estatística SAS (*Statistical Analysis Systems*) para verificação da normalidade da distribuição dos erros e homogeneidade das variâncias. Em seguida, os dados foram submetidos à análise de variância, seguindo-se do teste de Tukey ao nível de 5% para comparação de médias e, nos casos em que o teste F foi significativo, utilizou-se o programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2007).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 13 e 14 mostram os teores de metais pesados extraídos pelo método 3050B da USEPA (1995), fracionados nas diferentes partes das plantas de milho, e que foram cultivadas no LVef e no LVd, respectivamente, os quais receberam doses de lodos de esgoto no nono ano de condução do experimento.

Tabela 13. Teores de metais pesados (pelo método 3050B da USEPA,1995) nas diferentes partes das plantas de milho cultivadas no LVEf que recebeu lodo de esgoto no nono ano de experimentação.

Tratamentos (Mg ha ⁻¹)	Raiz	Colmo	Folhas	Grãos	Palha	Sabugo
<i>Cádmio (mg kg⁻¹)</i>						
0	0,39 a	< LD	< LD	0,06 a	< LD	< LD
45	0,25 b	< LD	< LD	0,07 a	< LD	< LD
90	0,27 b	< LD	< LD	0,08 a	< LD	< LD
127,5	0,43 a	< LD	< LD	0,06 a	< LD	< LD
<i>Cromo (mg kg⁻¹)</i>						
0	2,46 c	< LD	3,55 a	< LD	< LD	< LD
45	3,48 b	< LD	3,32 a	< LD	< LD	< LD
90	3,70 b	< LD	3,27 a	< LD	< LD	< LD
127,5	7,88 a	< LD	3,58 a	< LD	< LD	< LD
<i>Cobre (mg kg⁻¹)</i>						
0	21,70 c	4,25 b	< LD	0,85 a	1,24 a	0,55 a
45	20,39 c	5,14 a	< LD	0,83 a	1,07 a	0,48 a
90	25,17 b	5,79 a	< LD	0,87 a	0,89 a	0,53 a
127,5	27,81 a	5,71 a	< LD	0,92 a	0,97 a	0,49 a
<i>Níquel (mg kg⁻¹)</i>						
0	5,11 b	0,25 b	< LD	0,18 b	< LD	< LD
45	5,24 b	0,20 b	< LD	0,26 a	< LD	< LD
90	5,08 b	0,27 b	< LD	0,28 a	< LD	< LD
127,5	6,66 a	0,37 a	< LD	0,30 a	< LD	< LD
<i>Chumbo (mg kg⁻¹)</i>						
0	3,02 b	< LD	0,76 b	0,31 a	< LD	< LD
45	3,12 b	< LD	0,87 b	0,35 a	< LD	< LD
90	3,14 b	< LD	0,90 b	0,29 a	< LD	< LD
127,5	5,35 a	< LD	1,13 a	0,39 a	< LD	< LD
<i>Zinco (mg kg⁻¹)</i>						
0	17,41 b	8,44 c	9,25 d	17,71 a	5,32 b	8,54 a
45	15,78 b	8,47 c	10,55 c	17,85 a	5,66 b	8,35 a
90	19,18 b	11,49 b	11,65 b	19,16 a	7,39 ab	9,12 a
127,5	39,87 a	13,98 a	14,20 a	21,60 a	8,47 a	10,17 a

<LD – teor do metal abaixo do limite de detecção utilizado (USEPA, 1995). Médias seguidas por letras minúsculas num mesmo tratamento não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

Tabela 14. Teores de metais pesados (pelo método 3050B da USEPA,1995) nas diferentes partes das plantas de milho cultivadas no LVd que recebeu lodo de esgoto no nono ano de experimentação.

Tratamentos (Mg ha ⁻¹)	Raiz	Colmos	Folhas	Grãos	Palha	Sabugo
<i>Cádmio (mg kg⁻¹)</i>						
0	0,08 c	< LD	< LD	0,12 a	< LD	< LD
45	0,12 b	< LD	< LD	0,12 a	< LD	< LD
90	0,13 ab	< LD	< LD	0,11 a	< LD	< LD
127,5	0,15 a	< LD	< LD	0,11 a	< LD	< LD
<i>Cromo (mg kg⁻¹)</i>						
0	3,48 b	< LD	2,44 b	< LD	< LD	< LD
45	6,62 a	< LD	2,57 ab	< LD	< LD	< LD
90	6,85 a	< LD	3,04 a	< LD	< LD	< LD
127,5	6,68 a	< LD	2,63 ab	< LD	< LD	< LD
<i>Cobre (mg kg⁻¹)</i>						
0	2,68 d	3,34 c	< LD	0,66 a	0,78 b	0,53 a
45	6,77 c	7,80 b	< LD	0,72 a	0,92 b	0,56 a
90	9,80 b	9,23 b	< LD	0,70 a	1,60 a	0,61 a
127,5	12,79 a	14,56 a	< LD	0,71 a	2,13 a	0,56 a
<i>Níquel (mg kg⁻¹)</i>						
0	1,51 c	0,30 b	< LD	0,37 b	< LD	< LD
45	2,97 b	0,38 b	< LD	0,50 a	< LD	< LD
90	3,46 a	0,39 b	< LD	0,52 a	< LD	< LD
127,5	3,54 a	0,48 a	< LD	0,54 a	< LD	< LD
<i>Chumbo (mg kg⁻¹)</i>						
0	2,72 b	< LD	0,84 b	0,98 a	< LD	< LD
45	2,63 b	< LD	0,90 b	1,04 a	< LD	< LD
90	2,60 b	< LD	1,01 b	1,07 a	< LD	< LD
127,5	3,33 a	< LD	1,19 a	1,01 a	< LD	< LD
<i>Zinco (mg kg⁻¹)</i>						
0	3,86 c	6,87 c	7,09 c	14,25 a	4,99 c	9,34 b
45	22,94 b	12,48 b	9,29 b	16,26 bc	9,21 b	12,02 a
90	22,98 b	12,41 b	10,23 b	17,52 ab	9,22 b	12,14 a
127,5	34,43 a	14,51 a	14,59 a	19,91 a	12,92 a	14,14 a

<LD – teor do metal abaixo do limite de detecção utilizado (USEPA, 1995). Médias seguidas por letras minúsculas num mesmo tratamento não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

O Cd foi detectado somente nas raízes e nos grãos, sendo que nesse último, não existiram diferenças significativas nos teores encontrados dentro dos 4 tratamentos estudados nos dois solos. Nas raízes, onde houve diferenças significativas, os maiores teores foram determinados nos tratamentos que receberam as maiores doses de lodo. Os baixos teores de Cd encontrados e ausência de significância estatística entre os tratamentos nos grãos, sugerem que o teor desse elemento é mais diretamente ligado ao teor natural do solo do que pela quantidade presente no lodo de esgoto, conforme informações corroboradas pelos trabalhos conduzidos por Anjos & Mattiazzo (2000)

O Cr também só foi passível de detecção nas raízes e nas folhas, sendo que no LVd, os maiores teores foram reportados nos tratamentos que receberam lodo de esgoto, enquanto o tratamento testemunha apresentou a menor quantidade desse elemento. Já no LVef, não foram reportadas diferenças entre os tratamentos estudados nas raízes e nas folhas, embora os metais tenham sido encontrados em quantidades superiores às aquelas presentes no LVd. O não-incremento dos teores desses metais em plantas em função da adição de doses crescente de lodos de esgoto foi reportado por Ritter & Eastburn (1978), quando, após aplicações anuais sucessivas, constataram que os teores de Cr variavam anualmente.

O Cu foi encontrado em todas as partes da planta, à exceção das folhas, o que, possivelmente, ocorreu devido ao seu baixo teor consorciado ao alto valor dos brancos utilizados na calibração do espectrofotômetro. Não houve diferenças estatísticas nos teores de Cu nos grãos e sabugos, tanto no LVd quanto no LVef, sendo que nesse último, também não foram encontradas diferenças estatísticas nas palhas do milho. De maneira geral, os maiores teores de Cu estiveram associados aos tratamentos que receberam as doses mais altas de lodo de esgoto, evidenciando, assim a influência deste resíduo no fornecimento de Cu para as plantas de milho, comportamento este igualmente observado por Oliveira (1995). Apesar dos teores de Cu nos grãos estarem abaixo do sugerido por Raji et al. (1997), Oliveira (2004) também reportou teores oscilando entre 0,95 e 1,33 mg kg⁻¹ num experimento com doses crescentes de lodo de esgoto.

Os teores de Ni presentes nas folhas, palhas e sabugos não foram passíveis de detecção. Independentemente do solo, não existiram diferenças estatísticas nos tratamentos que receberam lodo de esgoto, isto é, a significância só foi observada entre os tratamentos que receberam lodo e o tratamento testemunha. Nos colmos das plantas, em ambos solos, os maiores teores foram observados no tratamento 127,5 Mg ha⁻¹, que se diferenciou dos demais e nas raízes. Nas raízes, a tendência, também em ambos solos, foi de se encontrar teores mais elevados de Ni nos tratamentos que receberam doses mais elevadas. Ao contrário dos experimentos conduzidos por Oliveira (2004), os maiores teores de Ni foram encontrados no LVef, embora, em todos os casos, o limite de 50 mg kg⁻¹ considerado tóxico por Alloway (1968), não foi atingido. Estudando o efeito do lodo de esgoto em cana-de-açúcar, Oliveira & Mattiazzi (2001) também não reportaram concentrações de Ni em diversas partes das plantas, concluindo que, embora o Ni estivesse presente em quantidades superiores no lodo de esgoto comparado ao empregado no presente trabalho, o resíduo não conferiu efeito nos teores deste elemento sobre as plantas.

Analisando-se os teores de Pb nas partes das plantas de milho em ambos os solos, não foram encontradas diferenças estatísticas dentro dos tratamentos estudados para os grãos. Nas raízes e folhas, a diferença estatística só foi observada entre o tratamento 127,5 Mg ha⁻¹ para ambos os solos e, nas demais partes da planta os teores de Pb estiveram abaixo do limite de detecção. De acordo com o que Kabata-Pendias & Pendias (1992) afirmam, a mobilidade do Pb é baixa e, em alguns experimentos têm demonstrado que este não é absorvido diretamente do solo para as raízes da planta, mas sim a partir de um microambiente rico em matéria orgânica, de pH mais baixo, para a rizosfera, o que limita sua translocação para a parte aérea. Isso sugere que as concentrações mais expressivas podem ser encontradas nas raízes, como apresentou o presente trabalho.

O Zn foi o único elemento encontrado em todas as partes das plantas de milho. Independentemente do elemento, os teores médios dos metais dentre os tratamentos numa mesma parte da planta seguiram a ordem raiz > grãos > sabugo $\cong$ colmo $\cong$ folhas $\cong$ palhas. Conforme Marschner (1995) afirma, apesar de ser considerando um nutriente,

o Zn em concentrações elevadas, pode afetar o metabolismo das plantas, prejudicando seu desenvolvimento. Embora tenham-se evidenciado diferenças estatísticas dentro de uma mesma parte da planta em função das diferentes doses de lodo, o tratamento testemunha teve, em geral, um menor teor de Zn, enquanto os tratamentos que receberam as maiores doses de lodo de esgoto apresentaram os maiores teores deste elemento. Mesmo assim, esses teores estiveram bem abaixo daquele preconizado por Ross (1994), que é de 400 mg kg^{-1} , como o limite para ação fitotóxica do Zn em plantas.

De acordo com Kabata-Pendias & Pendias (1992), a distribuição de metais nas diferentes partes ocorre de forma distinta, de acordo com o elemento considerado, embora, mais comumente, o principal órgão de absorção seja a raiz. No presente trabalho, pode se observar que, em ambos os solos, somente na fração das raízes e dos grãos é que os teores dos metais pesados estiverem dentro dos limites de detecção empregados, à exceção do Cr nos grãos, também em ambos os solos. Complementando a informação dos autores anteriormente citados, cabe ressaltar que, no caso das raízes, os maiores teores apresentados também estão atrelados ao fato de que, embora submetido a um rigoroso processo de lavagem, nem todo o solo deve ter sido retirado das raízes, o que, inclusive, colaborou para que os teores dos metais estudados fossem encontrados em quantidades superiores em relação às demais partes das plantas. Trabalhos de natureza semelhante conduzidos por Oliveira (2004), Melo (2002) e Anjos & Mattiazzi (2000), dentre outros autores, também não reportaram teores de vários metais pesados em diferentes partes de plantas de milho que receberam lodo de esgoto.

A Tabela 15 mostra os teores dos metais pesados extraídos pelas soluções Mehlich – 1 e DTPA nos solos LVd e LVeF que receberam doses crescentes de lodo de esgoto no nono ano de experimentação.

Tabela 15. Teores de metais pesados extraídos pelas soluções Mehlich – 1 e DTPA no LVd e LVef tratados com lodos de esgoto no nono ano de experimentação.

Extrator	LVd				LVef			
	Tratamentos (Mg ha ⁻¹)				Tratamentos (Mg ha ⁻¹)			
	0	45	90	127,5	0	45	90	127,5
----- Cromo (mg kg ⁻¹) -----								
Mehlich -1	0,08 d	0,39 c	0,60 b	0,72 a	0,75 d	4,32 c	6,15 b	7,47 a
DTPA	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
----- Cobre (mg kg ⁻¹) -----								
Mehlich -1	1,64 d	6,16 c	9,30 b	11,04 a	13,24 c	16,02 bc	18,30 ab	20,01 a
DTPA	1,29 c	2,02 b	3,48 a	3,89 a	10,37 c	16,20 b	27,84 a	21,12 a
----- Níquel (mg kg ⁻¹) -----								
Mehlich -1	0,37 d	1,15 c	3,02 b	4,44 a	0,95 c	1,70 b	4,32 a	4,47 a
DTPA	0,10 c	0,26 c	0,94 b	2,02 a	0,20 c	0,35 b	0,58 a	0,67 a
----- Chumbo (mg kg ⁻¹) -----								
Mehlich -1	1,38 c	1,60 bc	1,84 b	2,46 a	0,50 b	0,55 b	0,58 b	0,73 a
DTPA	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
----- Zinco (mg kg ⁻¹) -----								
Mehlich -1	0,56 d	1,86 c	2,93 b	3,35 a	2,61 d	4,19 c	6,61 b	7,97 a
DTPA	2,54 d	5,04 c	8,68 b	12,97 a	4,18 c	5,40 c	8,10 b	9,59 a

<LD – teor do metal abaixo do limite de detecção utilizado. Médias seguidas por uma mesma letra dentro de um mesmo solo, não diferem entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5%.

Comparando-se os dois solos, observa-se que os maiores teores de metais foram extraídos no LVef em relação ao LVd e, quando consideradas as doses de lodo, os metais apresentaram-se em maiores quantidades nos tratamentos que receberam as maiores doses de lodo de esgoto.

Os teores mínimos detectáveis de Cr e Pb não puderam ser extraídos pela solução DTPA, ocorrendo o mesmo para o Cd, o qual também não foi extraído pela

solução Mehlich – 1. De acordo com Brown et al. (2003), vários estudos tem sugerido que há uma forte associação entre o Cr, Cd, Pb e o fósforo (P), agindo, este último, como ligante inorgânico, reduzindo a solubilidade destes metais e, consequentemente, a capacidade de extração dos mesmos. Analisando-se a Tabela 4 do capítulo 2 desta tese, acredita-se que quantidade de P encontrada no lodo de esgoto aplicado pode ter sido um dos fatores que contribuíram para a não-extratibilidade desses elementos, o que corrobora com a informação anterior. Esses mesmos autores, em concordância com Lindsay (1979), sugerem que o CaCl_2 é um extrator de Cd mais eficiente que o DTPA, devido ao fato de que a formação de pares iônicos extraíveis seja facilitada entre o Cl^- e o Cd.

O Cu no LVd foi extraído em maiores quantidades pelo Mehlich – 1, enquanto no LVef, o DTPA foi o que extraiu maiores quantidades. Na quantificação dos teores de Ni, em ambos solos, os maiores teores foram obtidos pelo extrator Mehlich – 1 quando comparado aos extraíveis pelo DTPA. Trabalhando com extração de metais oriundos de lodo de esgoto aplicado ao solo, Sukkariyah et al. (2005), também verificaram a maior capacidade de extração do Cu e Ni pelo quando comparado ao DTPA. Esses autores sugerem que, após anos sucessivos de aplicação, a taxa de decomposição da matéria orgânica contida no lodo diminui e, como o Mehlich – 1 é um extrator ácido, este seria mais eficiente na extração de metais pesados do que extratores quelantes, como o DTPA. Essa hipótese, entretanto, contradiz os resultados obtidos para o Zn, o qual foi obtido em quantidades superiores, em ambos os solos, utilizando-se o extrator DTPA quando comparado ao Mehlich –1. Portanto, as diferentes composições químicas, mineralógicas e texturais dos dois solos em estudo podem explicar os diferentes resultados obtidos, uma vez que, segundo Hyun et al. (1998), a extratibilidade dos metais pode ser reduzida, por exemplo, pela sua oclusão em óxidos de Fe ou na quimiossorção na superfície dos minerais. Analisando os teores de Fe, Nascimento et al. (2004) observou que apenas 4% deste elemento adicionado via lodo de esgoto foram extraíveis por DTPA, o que também é corroborado pelos trabalhos de Gomes (2006).

A Tabela 16 mostra os diferentes coeficientes de correlação obtidos entre os teores de metais pesados da parte aérea e das raízes de plantas de milho e os teores desses elementos determinados pelos extratores Mehlich – 1 e DTPA, após a adição do lodo de esgoto no LVd e LVef no nono ano de condução do experimento. Os teores dos metais pesados da parte aérea se referem à correlação múltipla dos metais obtidos nos colmos, folhas, palhas, grãos e sabugos de milho, a qual constituiu a parte aérea apresentada, para cada solo.

Tabela 16. Coeficientes de correlação entre os teores de metais pesados extraídos pelo método 3050B da USEPA (1995) da parte aérea e das raízes de plantas de milho e os teores desses elementos determinados pelos extratores Mehlich – 1 e DTPA, após a adição do lodo de esgoto no LVd e LVef.

Parte da planta	LVd					LVef				
	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
----- Mehlich – 1 -----										
Parte aérea	0,62	0,95*	0,89*	-0,82	0,94*	-0,18	0,97*	0,12	0,95*	0,96*
Raízes	0,88	0,99*	0,84	0,25	0,93*	0,79	0,84	0,55	0,96*	0,77
----- DTPA -----										
Parte aérea	NR	0,93*	0,84	NR	0,95*	NR	0,92*	0,20	NR	0,97*
Raízes	NR	0,97*	0,72	NR	0,90*	NR	0,64	0,66	NR	0,79

* - Coeficiente de correlação significativo ao Teste T; NR - correlação não realizada

Como a solução DTPA não conseguiu extrair os elementos Cr e Pb em quantidades mínimas de detecção, não foi possível proceder a correlação entre os teores desses elementos na parte aérea e nas raízes das plantas de milho e os teores obtidos pela solução DTPA. Adicionalmente, conforme atesta Oliveira (2004), a baixa

resposta das plantas de milho aos metais Cr, Ni e Pb aplicados via lodo de esgoto é um dos fatores que contribuem para a ausência de correlação, quando possível de ser realizada.

No LVd foram observadas correlações positivas e significativas entre os teores dos metais determinados pelo método 3050B (USEPA, 1995) e os teores extraídos pela solução Mehlich -1 e DTPA tanto na parte aérea quanto nas raízes das plantas de milho para o Cu e o Zn, enquanto que para o Ni, a correlação só foi positiva e significativa na parte aérea para o Mehlich-1. Já no LVef, para ambos extratores, só foram observadas correlações positivas e significativas na parte aérea das plantas para Cu e o Zn. Neste mesmo solo, correlações positivas e significativas para o Pb foram observadas tanto na parte aérea quanto nas raízes.

Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Oliveira (2004), o qual reportou correlações significativas entre esses elementos e os mesmos solos utilizados nesse experimento. Segundo Esnaola et al. (2000), diversos fatores como as reações de adsorção entre os metais e as superfícies sólidas da matriz do solo, a CTC, o pH, a presença de óxidos e o teor de matéria orgânica podem regular o potencial extrator de diferentes soluções e os teores comumente encontrados em plantas. McBride (1989) afirma que, sobretudo em baixas concentrações, a adsorção, principalmente na forma não trocável, é a principal forma de retenção de metais no solo, o que reduz a capacidade dos extratores na predisposição e correlação com os teores encontrados em diferentes plantas. Adicionalmente, conforme afirma Logan et al. (1997), os diferentes comportamentos dos metais nas plantas em resposta a presença de metais, sobretudo Cu, Ni e Zn, resultam no “efeito-platô” de absorção (estabilização da curva de absorção de elementos em diferentes épocas vegetativas), o que contribui para a não correlação entre os dados obtidos via extratores e os teores encontrados em plantas.

CONCLUSÕES

1. Nem todos os metais pesados foram encontrados em todas as partes das plantas de milho, o que indica a baixa capacidade das plantas na absorção destes elementos; e
2. As maiores doses de lodo aumentaram as quantidades extraíveis dos metais pesados Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, sendo que os maiores teores foram observados no LVef quando comparado ao LVd em virtude da maior capacidade de adsorção e maior valor da CTC.

REFERÊNCIAS

- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 533 p.
- ALLOWAY, W.H. Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. **Advances in Agronomy**, v. 20, p. 235-274. 1968.
- ANDRIOLI, I.; CENTURION, J.F. Levantamento detalhado de solos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 27, Brasília. **Resumos**. Brasília: SBCS, 1999.
- ANJOS, A.R.M. **Lixiviação de espécies químicas em Latossolo sucessivamente tratado com biossólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho**. Piracicaba: ESALQ/USP, 191 p. 1999. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com biossólido. **Scientia Agricola**, v. 57, p. 769 – 776. 2000.
- BASTIAN, R.K. Interpreting science in the real world for sustainable land application. **J. Environ. Qual.**, v. 34, p. 174 – 183. 2005.
- BERTONCINI, E.I. **Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**. Piracicaba: ESALQ/USP, 90 p. 1997. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).
- BROWN, S.; CHANEY, R.L.; HALLFRISCH, J.G.; XUE, Q. Effect of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil. **J. Environ. Qual.**, v. 32, p. 100-108. 2003.

ECOLNEWS. **Agenda 21: texto completo**. São Paulo: Ecomensagem Sistema Editorial S/C Ltda. Disponível em <<http://www.ecolnews.com.br/agenda21/index.htm>>. Capturado em 05 de novembro de 2007.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Cultura do milho**. Brasília: Embrapa, 2007. Disponível em: <<http://www.cnpms.embrapa.br/milho/index.html>>. Capturado em 02 de novembro de 2007.

ESNAOLA, M.V.; BERMOND, A.; MILLAN, E. Optimization of DTPA and calcium chloride extractants for assessing extractable metal fraction in polluted soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 53, p. 13-29. 2000.

FERREIRA, D. F. **SISVAR - Sistema de Análise de Variância**: versão 5.0. Lavras, 2007. Disponível em < www.dex.ufla.br/~danielff/softwares.htm>. Acesso em 01/02/2007.

GOMES, S.B.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M.; ACCIOLY, A.M.A. Distribuição de metais pesados em plantas de milho cultivadas em Argissolo tratado com lodo de esgoto. **Ciência Rural**, v. 36, p. 1689 – 1695. 2006.

GRANATO, T.C.; PIETZ, R.I.; KNAFL, G.J.; CARLSON JR., K.C.R.; TATA, P.; LUEHING, C. Trace element concentration in soil, corn leaves, and grain after cessation of biosolids applications. **J. Environ. Qual.**, v. 33, p. 2078-2089. 2004.

HYUN, H.A.; CHANG, A.C.; PARKER, D.R.; PAGE, A.L. Cadmium solubility and phytoavailability in sludge treated soil: effects of organic carbon. **J. Environ. Qual.**, v. 27, p. 329-334. 1998.

JONES JR, J.B. Universal soil extractors: their composition and use. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 21, p. 506-512. 1978.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Flórida: CRC Press, 1992. 365 p.

LINDSAY, W.L. NORWELL, W.A. Development of DTPA soil for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.42, p. 421 – 428. 1978.

LINDSAY, W.P. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley – Interscience, 1979. 449 p.

LOGAN, T.J.; LINDSAY, B.J.; GOINS, L.E.; RYAN, J.A. Field assessment of sludge metals bioavailability to crops: sludge rate response. **J. Environ. Qual.**, v. 26, p. 534-550. 1997.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2^a ed. San Diego: Academic Press, 1995. 902 p.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Sci.**, v. 10, p. 1 – 56. 1989.

McBRIDE, M.B.; NIBARGER, E.A.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T. Trace metal accumulation by red clover grown on sewage sludge-amended soils and correlation to Mehlich —3 and calcium chloride-extractable metals. **Soil Science**, v. 168, p. 29 – 38. 2002.

MELO, V.P. **Propriedades químicas e disponibilidade de metais pesados para a cultura do milho em dois Latossolos que receberam adição de biossólido**. Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2002. 134 p. (Dissertação de Mestrado).

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

O'CONNOR, G.A.; ELLIOT, H.A.; BASTA, N.T.; BASTIAN, R.K.; PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, R.C.; SMITH JR., J.E. Sustainable land application: an overview. **J. Environ. Qual.**, v. 34, p. 7 – 17. 2005.

O'CONNOR, G.A. Use and mixture of the DTPA soil test. **J. Environ. Qual.**, v. 17, p. 715 - 718. 1988.

OLIVEIRA, F.C. **Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 1995. 90 p. (Dissertação de Mestrado).

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 58, p. 581 – 593. 2001.

OLIVEIRA, K.W. **Metais pesados em Latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho em experimento de longa duração**. Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2004. 69 p. (Dissertação de Mestrado).

PIGOZZO, A.MT.J.; GOBBI, M.A.; SCAPIM, C.A.; LENZI, E.; JUNIOR, J.L.; BREDA, C.C. Disponibilidade de metais de transição no solo tratado com lodo de esgoto. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 26, p. 443 – 451, 2004.

RAIJ, B. VAN.; CANTARELA, H. Milho. In: RAIJ, B. VAN.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2ª ed. Campinas: Instituto Agrônômico, p. 56 – 59. 1997. (Boletim Técnico 100).

RAIJ, B. VAN.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A. (eds.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**, 1ª ed. Campinas: IAC, 2001. 285 p.

RITTER, W.F.; EASTBURN, R.P. The uptake of heavy metals from sewage sludge applied to land by corn and soybeans. **Comm. Soil Sc. Plant AnAL.**, v.9, p. 799 – 811. 1978.

ROSS, S.M. **Toxic metals in soil-plant system**. Manchester: John Wiley and Sons, 1994. 469 p.

SUKKARIYAH, B.F.; EVANYLO, G.; ZELAZNY, L.; CHANEY, R.L. Cadmium, copper, nickel, and zinc availability in a biosolids-amended piedmont soil years after application. **J. Environ. Qual.**, v. 34, p. 2255 – 2262. 2005.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA/832-B-93-005. A guide to the biosolid risk assessment for the EPA. Part 503 rules. **Federal Register**, 1995. 143 p.

CAPÍTULO 4 – ATIVIDADE ENZIMÁTICA EM SOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO E CULTIVADOS COM MILHO

RESUMO - No presente trabalho avaliou-se os efeitos da adição de doses crescentes de lodo de esgoto no nono ano de experimentação sobre a atividade das proteases, amilases e arilsulfatases em duas profundidades (0-20 cm e 20 40 cm) em dois Latossolos cultivados com milho, sendo um LVd e um LVef, verificando a eficiência dessas enzimas como estimadoras da qualidade do solo, correlacionando, para isso, as atividades dessas enzimas com a produtividade obtida. Os resultados mostraram que a atividade enzimática do solo na camada 0-20 cm foi crescente com a adição de lodo de esgoto, reduzindo-se a partir do tratamento 90 Mg ha⁻¹ em ambos os solos, à exceção das proteases no LVef, que demonstraram atividade crescente conforme aumentaram as doses de lodo de esgoto. Não foram observadas correlações significativas entre a produtividade do milho e a atividade de todas as enzimas, à exceção das proteases no LVd, o que não permite esses parâmetros como bons indicadores da qualidade do solo.

Palavras-chave: lodo de esgoto, atividade enzimática, produtividade em milho

INTRODUÇÃO

A busca de conceitos para definir a qualidade do solo tem orientado as mais diversas pesquisas nas diferentes áreas da Ciência do Solo. Assim como as propriedades químicas e físicas auxiliam na definição da fertilidade do solo e estimativa da produtividade das culturas, os mecanismos que regulam a atividade biológica cada vez mais assumem um papel igualmente importante (STUCZYNSKI et al., 2007).

A existência de parâmetros para avaliação dos efeitos da poluição dos solos justifica-se pela preocupação com a proteção dos alimentos e com o controle do risco de acumulação excessiva de metais nas plantas. Esses conceitos fundamentam-se em critérios ecotoxicológicos, os quais consideram o stress sobre a atividade enzimática como fator-chave na qualidade biológica do solo. De acordo com Tejada et al. (2006), muitas enzimas respondem mais rapidamente às mudanças na fertilidade do solo do que outros parâmetros de avaliação, o que as habilita como indicadores da qualidade do mesmo. Dentre essas enzimas, destacam-se as amilases, proteases e arilsulfatases.

As amilases são enzimas que promovem a hidrólise do amido, um polissacarídeo formado por moléculas de glicose em ligações glicosídicas alfa 1,4 e alfa 1,6. As ligações alfa 1,4 são hidrolisadas sob ação da amilase, liberando maltose e, no estágio final, a glicose (BRITO, 1999). Segundo Stroo & Jenkes (1985), a atividade da amilase é um importante indicador da atividade biológica devido a sua susceptibilidade às alterações nos substratos orgânicos.

As proteases atuam sobre substâncias protéicas, hidrolisando-as a aminoácidos. Alguns trabalhos têm demonstrado que as raízes de milho, aveia e trigo apresentam síntese direta de proteases. Marschner et al. (2003) verificaram o efeito positivo da aplicação de lodo de esgoto em pequenas taxas ($7,6 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) sobre a atividade da protease em comparação ao uso de fertilizantes minerais. Outros trabalhos, entretanto, mostraram que a atividade das proteases varia em função da dose do resíduo utilizado e do conteúdo de metais pesados presentes. Rost et al. (2001), por exemplo, relataram um pequeno efeito tóxico de metais pesados sobre a atividade das proteases, reduzindo sua atividade. Por outro lado, García et al (1995), trabalhando

com doses de lodo de esgoto superiores às dos autores anteriores, verificaram que a atividade das proteases não foi influenciada pelo nível de contaminação por metais pesados dos resíduos avaliados, o que permite concluir que existem outros fatores que influenciam no efeito tóxico dos metais sobre as enzimas, como o tipo de solo, pH, as interações com a matéria orgânica, dentre outros.

Segundo Tabatabai & Bremner (1970), a arilsulfatase é a enzima responsável pela hidrólise de ésteres sulfato com radical aromático, originalmente descritas como fenolsulfatases. A arilsulfatase é uma enzima sintetizada por microorganismos heterotróficos aeróbicos ou não, fungos e vegetais que a liberam por meio de exsudados radiculares ou após a morte e lise das células das raízes. Em trabalho de revisão, Brito (1999) afirmou que a atividade da arilsulfatase é fundamental do ponto de vista agrônomo, uma vez que é responsável pela transformação das formas orgânicas de enxofre em formas inorgânicas, disponíveis para as plantas, que o absorve, principalmente, na forma iônica de SO_4^{-2} . Nogueira & Melo (2003) verificaram que a atividade da arilsulfatase apresentou correlação positiva e significativa com o S-reserva, o que indica que sua atividade aumenta com o aumento do substrato sobre o qual atua. Pinto & Nahas (2002) relatam correlação significativa entre a atividade da arilsulfatase e o teor de C orgânico total, sugerindo que os microrganismos produtores dessa enzima necessitam de uma fonte de C e de energia.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos da adição de doses de lodo de esgoto na atividade das proteases, amilases e arilsulfatases em dois Latossolos cultivados com milho, um LVd e um LVef.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no ano agrícola 2005/2006 na área experimental destinada à avaliação do uso de lodo de esgoto na agricultura da Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, localizada na UNESP, Campus de Jaboticabal – SP, (21°15'22" S, 48°15'18" W, altitude de 610 m). Os solos utilizados no experimento foram um Latossolo Vermelho eutroférico textura argilosa – LVef, e um Latossolo Vermelho distrófico textura média – LVd (ANDRIOLI & CENTURION, 1999). Os resultados da análise da fertilidade destes solos, realizada segundo o método proposto por Raij et al. (2001), são apresentados na Tabela 6 do Capítulo 2 desta tese.

O experimento, nas áreas acima descritas, remonta de 1997, quando os tratamentos inicialmente utilizados foram: T1 = 0 Mg ha⁻¹ (testemunha); T2 = 2,5 Mg ha⁻¹; T3 = 5 Mg ha⁻¹; T4 = 10 Mg ha⁻¹, base seca, em cinco repetições. Os tratamentos foram calculados de modo a fornecer 0, 50, 100 e 200%, respectivamente, de todo o nitrogênio exigido pela cultura admitindo-se que 1/3 do nitrogênio contido no lodo de esgoto encontrava-se disponível para as plantas de milho. No primeiro ano de cultivo, a área experimental recebeu calcário dolomítico com o intuito de elevar a saturação por bases para 70%, conforme a recomendação de Raij & Cantarella (1997). A partir do segundo ano de experimentação, o tratamento T1 passou a ser adubado de acordo com a análise de fertilidade do solo e as indicações contidas no Boletim 100, destes mesmos autores. Com base nos resultados até então obtidos, optou-se por transformar a dose do tratamento T2 de 2,5 Mg ha⁻¹ para 20 Mg ha⁻¹, base seca, a partir de 2000. Nos anos agrícolas 1997/98 a 2002/03 a cultura-teste foi o milho (*Zea mays* L.), em 2003/2004 foi o girassol (*Helianthus annuus* L.), em 2004//2005 a crotalária (*Crotalaria juncea* L.) e no ano agrícola 2005/2006, foi, novamente, a cultura do milho.

O lodo de esgoto utilizado foi obtido junto à Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (ETE-Sabesp), localizada em Barueri, SP. A caracterização química deste resíduo, bem como o histórico dos outros lodos de esgoto que já foram aplicados, encontram-se na Tabela 4 do Capítulo 2

desta tese. Para a realização destas análises, coletaram-se três sub-amostras simples em diferentes pontos do resíduo, as quais foram homogeneizadas e reunidas em uma amostra composta. A amostra foi, então, inicialmente seca em estufa com circulação forçada de ar a 60-70°C até atingir massa constante. Em seguida procedeu-se à moagem deste material, em macromoinho tipo Willey dotado de peneira com 40 mesh e homogeneizado, sendo, então, devidamente acondicionado em saco de polietileno, identificado e armazenado em câmara seca até o momento das análises.

No nono ano procedeu-se ao preparo da área, por meio da aplicação de herbicida (glifosato) e duas gradagens. Posteriormente, aplicou-se o lodo de esgoto no solo no mês de outubro de 2005, levando-se em conta a umidade do lodo de esgoto (78 %). Cada parcela experimental teve 60 m², sendo separadas uma das outras por uma bordadura média de 3 metros. O lodo aplicado nas parcelas foi distribuído a lanço, de forma manual, sendo, em seguida, incorporado ao solo por meio de gradagem leve, a cerca de 10 cm de profundidade.

A cultura escolhida para o ano de 2005/06 foi o milho híbrido marca Syngenta NK Traktor S1, adotando-se o espaçamento de 0,9 m entre linhas. A semeadura ocorreu no dia 26 de novembro de 2005, sendo que, 15 dias após a emergência das plântulas, foi feito o desbaste, deixando-se cerca de 7 a 9 plantas por metro linear. As plantas daninhas foram controladas por meio de aplicação de herbicida. Na Tabela 7 do Capítulo 2 deste tese são apresentadas as doses de NPK aplicadas nos solos nos nove anos agrícolas. A fertilização mineral no tratamento testemunha foi aplicada no sulco de semeadura de forma manual, utilizando-se sulfato de amônio, superfosfato simples e cloreto de potássio como fontes de N, P e K, respectivamente. Neste tratamento ainda foram realizadas duas adubações de cobertura, uma aos 27 dias após a semeadura e outra aos 40 dias, havendo complementação com K nos demais tratamentos estudados.

Aos 60 dias após a emergência das plantas, realizou-se a amostragem do solo para a determinação da atividade das enzimas proteases, amilases e arilsulfatases. Estas amostras foram retiradas com o auxílio de trado tipo holandês, sendo 6 amostras simples na linha de semeadura, cerca de 5 cm ao lado das plantas, e outras 6 nas

entrelinhas, num total de 12 amostras simples por parcela, nas profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm. Posteriormente, as amostras foram reunidas para a obtenção da amostra composta. Em seguida, a fim de se obter a terra fina seca ao ar (TFSA), as amostras de solo foram secas ao ar e à sombra por 48 horas, passando por peneira com 2 mm de abertura.

A atividade das amilases foi determinada conforme a metodologia proposta por Ross (1965) e modificada por Melo et al. (1983), na qual há a incubação das amostras de solo com solução de amido, quantificando-se os açúcares redutores formados após o período de incubação. A atividade das proteases foi determinada empregando-se a metodologia descrita em Ladd & Butler (1972), a qual consiste na presença de uma solução de caseína como substrato da enzima, seguindo-se da determinação do teor de tirosina formada durante o tempo de incubação. Por fim, a atividade das arilsulfatases foi medida de acordo com a metodologia proposta por Tabatabai & Bremner (1970), a qual consiste em incubar amostras de terra com o substrato p-nitrofenil sulfato de potássio, em presença de tolueno, determinando-se, após a incubação, o p-nitrofenol liberado devido à ação da enzima.

Ao final do mês de março de 2006, determinou-se a produtividade da cultura de milho. Nesse procedimento, desprezaram-se as duas linhas iniciais e finais de cada parcela e 1,5 metro no início e no final de cada linha. Posteriormente, realizou-se a colheita das espigas de milho, normalizando-se os dados finais em função do número de plantas médio presentes em cada linha. As espigas foram levadas para determinação de umidade, sendo deixadas para secar em estufa de circulação forçada, a aproximadamente 50 – 60° C, até que atingissem a umidade de 13%, conforme sugerido pela Embrapa (2007).

De posse dos resultados, os dados obtidos foram tabulados, calculados e submetidos à análises estatísticas com o auxílio do software de estatística SAS (*Statistical Analysis Systems*) para verificação da normalidade da distribuição dos erros e homogeneidade das variâncias. Em seguida, os dados foram submetidos à análise de variância, seguindo-se do teste de Tukey ao nível de 5% para comparação de médias

e, nos casos em que o teste F foi significativo, utilizou-se o programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2007).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a atividade das amilases no LVd e LVef, assim como o resultado das análises estatísticas entre nos tratamentos nas duas profundidades estudadas.

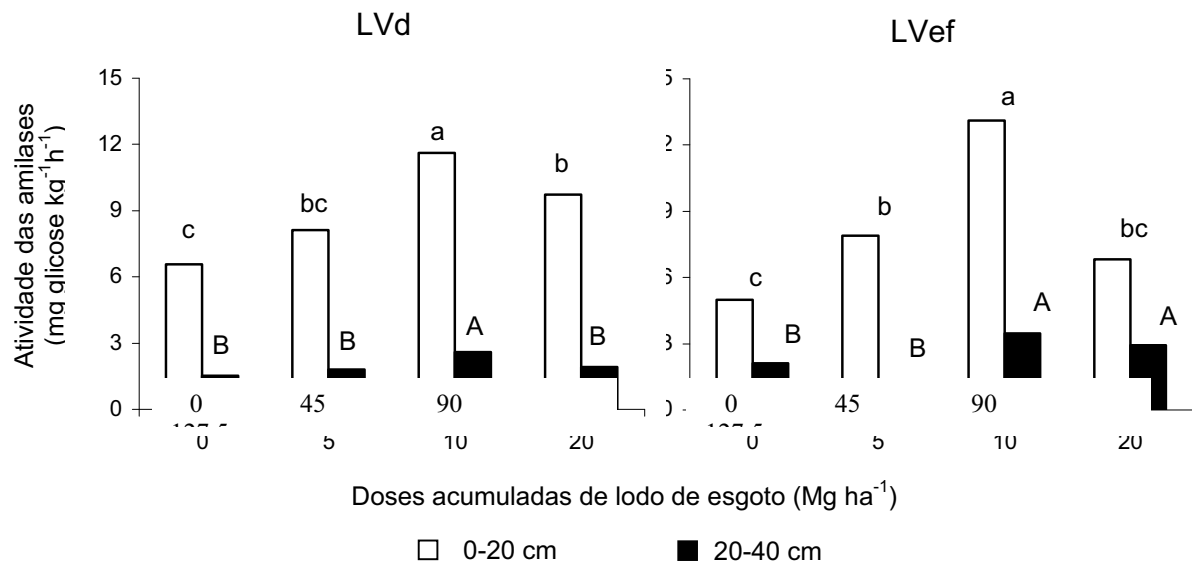


Figura 1. Atividade amilolítica no LVd e no LVef que receberam doses acumuladas de lodo de esgoto durante nove anos de experimentação. Letras minúsculas comparam as médias das atividades das amilases na profundidade 0-20 cm e as letras minúsculas comparam as médias na profundidade 20-40 cm, ambas pelo Teste de Tukey ($P < 0,05$).

No LVd, nas duas profundidades de amostragem, a atividade das amilases foi crescente a partir da testemunha até o tratamento 90 Mg ha^{-1} , decrescendo no tratamento $127,5 \text{ Mg ha}^{-1}$, sendo que essa última não se diferenciou da dose 45 Mg ha^{-1} . Crecchio et al. (2004) verificaram que o aumento da atividade de amilases declinou após o uso de doses elevadas de lodo de esgoto, atribuindo a isso, o efeito tóxico dos elementos-traço presentes nesses resíduos, reduzindo a atividade microbiana, apesar da maior adição de matéria orgânica. Essa explicação, entretanto, justifica apenas parte do comportamento dessas enzimas no presente trabalho, uma vez que os elementos-traço presentes tanto no lodo de esgoto quanto nos solos estudados, conforme as Tabelas 4 e 12, respectivamente, do Capítulo 2 desta tese, foram encontrados em quantidades não potencialmente danosas à atividade amilolítica, a qual, segundo a literatura reporta, baseia-se nos limites máximos admissíveis de metais pesados em lodos de esgoto (Tabela 3, Capítulo 1 desta tese). Os resultados obtidos concordam com os reportados por Melo (2006), o qual, igualmente, encontrou atividade amilolítica mais intensa em tratamentos que receberam doses anuais de lodo maiores, mesmo que trabalhando com as profundidades 0-10 e 10-20 cm e com doses acumuladas de lodo de esgoto bem inferiores às empregadas no presente trabalho.

Comportamento similar ao LVd, a atividade amilolítica no LVeef também foi crescente conforme aumentaram as doses de lodo de esgoto até o tratamento 90 Mg ha^{-1} , declinando no tratamento $127,5 \text{ Mg ha}^{-1}$, sendo que essa última também não se diferenciou da dose 45 Mg ha^{-1} . Esses resultados contrariam o trabalho de Melo (2006), que reportou atividade amilolítica mais intensa em tratamentos que receberam doses anuais de lodo menores num período acumulado de 6 anos de experimentação, o que salienta o efeito continuado desses resíduos e estabelece limites “ótimos” para a adição desses resíduo. De maneira geral, em ambos os solos, as diferenças estatísticas salientaram-se mais na camada 0-20 cm do que na camada 20-40 cm, o que evidencia o efeito da matéria orgânica, a participação dos microorganismos do solo e do sistema radicular das plantas como fontes de amilases para o solo, conforme salienta Melo (1988).

Kuperman & Carreiro (1997) reportaram que a diminuição da amilase pode ocorrer por vários fatores, embora dois sejam apontados como mais críticos, os quais são a presença de metais pesados em concentrações significativas e pelo pH do ambiente do solo. Seguindo a linha de raciocínio desses autores, acredita-se que a redução da atividade da protease neste trabalho deu-se mais em função do pH do solo, conforme pode ser observado na Tabela 8 do Capítulo 2 desta tese, do que pela presença de metais pesados tanto no lodo quanto no solo (Tabelas 4, 11 e 12, respectivamente, do Capítulo 2 desta tese), uma vez que, mesmo antes da adição do lodo de esgoto, tanto a testemunha quanto o tratamento 127,5 Mg ha⁻¹ já apresentavam valores de pH inferiores aos dos demais tratamentos.

A Figura 2 mostra a atividade das proteases no LVd e LVef, assim como o resultado das análises estatísticas entre nos tratamentos nas duas profundidades estudadas.

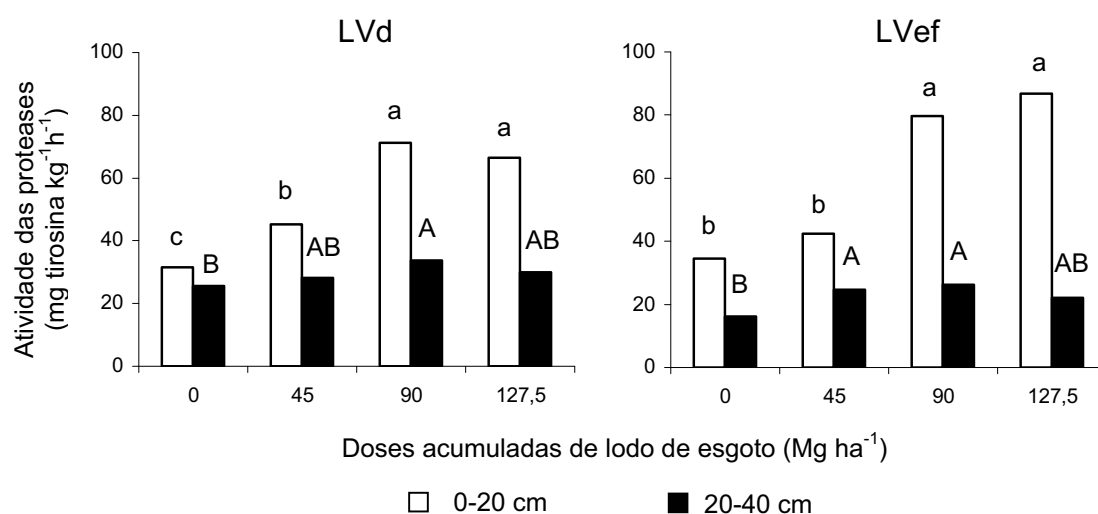


Figura 2. Atividade proteolítica no LVd e no LVef que receberam doses acumuladas de lodo de esgoto durante nove anos de experimentação. Letras minúsculas comparam as médias das atividades das amilases na profundidade 0-20 cm e as letras minúsculas comparam as médias na profundidade 20-40 cm, ambas pelo Teste de Tukey ($P < 0,05$).

Analogamente à atividade das amilases, a atividade proteolítica no LVd, nas duas profundidades de amostragem, foi crescente a partir da testemunha até o tratamento 90 Mg ha⁻¹, decrescendo, ligeiramente, no tratamento 127,5 Mg ha⁻¹, embora isso não as tenham afetado de modo significativo, isto é, não foram observadas significância estatísticas entre estes dois tratamentos. Os maiores teores de matéria orgânica decorrentes das doses crescentes do lodo de esgoto aumentaram a disponibilidade de substrato protéico mineralizável. Em ambos os solos, a queda dos teores de matéria orgânica na camada 20-40 também explica a menor variação entre as atividades das proteases nas diferentes doses de lodo de esgoto, embora existam diferenças significativas entre a testemunha e os tratamentos que receberam lodo de esgoto.

A atividade proteolítica na camada 0-20 cm aumentou em ambos os solos conforme as doses de lodo de esgoto cresceram, embora no LVef as diferenças estatísticas entre a testemunha e o tratamento 45 Mg ha⁻¹ não foram observadas e nem entre o tratamento 90 Mg ha⁻¹ e o tratamento 127,5 Mg ha⁻¹. Ambos os resultados estão em concordância com os reportados por Melo (2006), o qual, trabalhando em experimento semelhante com os mesmos solos e dosagens anuais de lodo de esgoto empregadas neste experimento, salientou que as naturezas das classes texturais dos solos (um de textura média e outro argiloso), influencia diretamente na resposta da atividade das proteases, embora não seja possível identificar a natureza do agente promotor desse comportamento.

Kunito et al. (2001), também trabalhando com solos de textura média, relataram um aumento da atividade de proteases como resposta à adição de doses crescentes de lodo de esgoto, observando, também que em doses elevadas, havia um decréscimo da atividade dessas enzimas, a qual foi atribuída a uma série de metais pesados que estavam presentes em doses bem superiores aos teores de metais empregados neste experimento. Trabalhos conduzidos por Gupta & Germida (1988), Mendes et al. (1999) e Conte et al. (2002) relataram que a atividade enzimática pode está ligada à fertilidade natural do solo, fato este que pode explicar essa diferença no comportamento das enzimas em relação ao solo. Corroborando com esses autores, Silva & Melo (2004)

observaram que a aplicação de fertilizante orgânico causou aumento na atividade de proteases, principalmente na camada de 0 – 10 cm.

A Figura 3 mostra a atividade das arilsulfatases no LVd e LVef, assim como o resultado das análises estatísticas entre nos tratamentos nas duas profundidades estudadas.

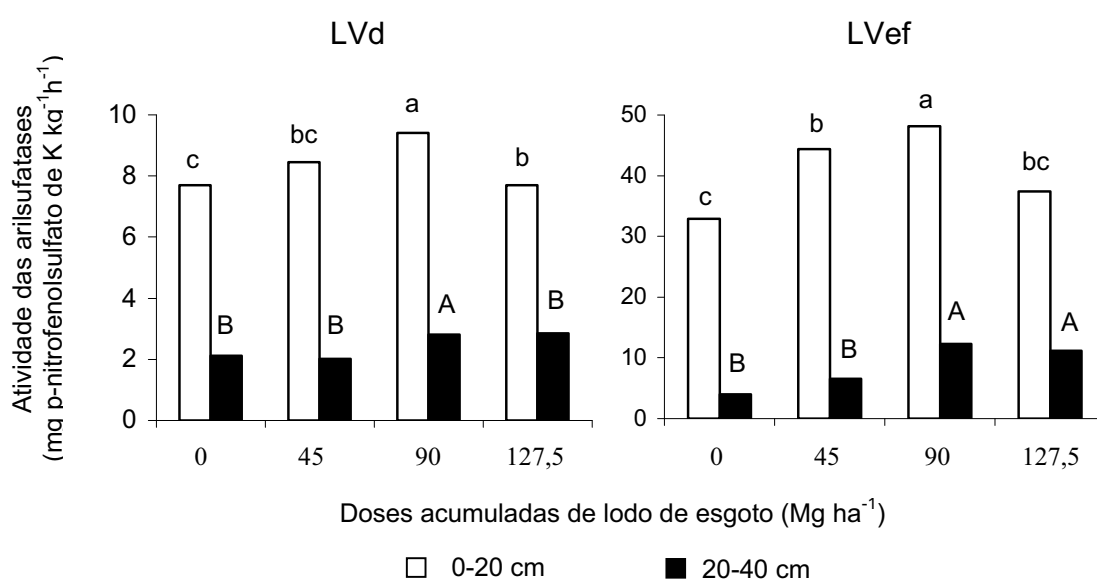


Figura 3. Atividade das arilsulfatases no LVd e no LVef que receberam doses acumuladas de lodo de esgoto durante nove anos de experimentação. Letras minúsculas comparam as médias das atividades das amilases na profundidade 0-20 cm e as letras minúsculas comparam as médias na profundidade 20-40 cm, ambas pelo Teste de Tukey ($P < 0,05$).

Em ambos os solos, o mesmo comportamento observado para as amilases foi encontrado para a atividade das arilsulfatases, isto é, a atividade das arilsulfatases foi crescente a partir da testemunha até o tratamento 90 Mg ha⁻¹, decrescendo no tratamento 127,5 Mg ha⁻¹. As maiores atividades destas enzimas foram observadas no

LVef em comparação ao LVd, embora, em ambos os solos, a testemunha tenha se diferenciado significativamente dos tratamentos que receberam lodo de esgoto. Apesar de Kuperman & Carreiro (1997) afirmar que a atividade das arilsulfatases é sensível ao pH do ambiente do solo, a diferença na atividade amiolítica deu-se mais em função das doses anuais aplicadas e das diferentes classes texturais do que pela diferença de pH dos solos, por exemplo.

Kunito et al. (2001) e Marschner et al. (2003), também estudando a atividades das arilsulfatases, mostraram o efeito positivo da aplicação de lodo de esgoto sobre a ação destas enzimas, bem como sua susceptibilidade ao efeito tóxico dos elementos-traço em doses superiores. Albiach et al. (2000), entretanto, não verificaram acréscimo na atividade da arilsulfatase em relação à testemunha e os tratamentos com o uso de lodo de esgoto. Baligar et al., (1988), citado por Nogueira & Melo (2003) sugeriram que a qualidade da matéria orgânica e o tipo de solo podem apresentar efeitos mais significativos sobre a atividade das arilsulfatases do que a presença de metais pesados em baixas concentrações. Esses diferentes resultados denotam que existem comportamentos distintos para cada enzima em função do solo e de sua fertilidade, seja esta natural ou promovida pela ação antropogênica. Independentemente do solo, observou-se, neste experimento, uma tendência de aumento a atividade enzimática com aumento da dose de lodo, o que corrobora com os resultados de vários outros autores (MYERS & McGARITY, 1968; TABATABAI, 1973; ZANTUA et al., 1977; ALBIACH ET AL. 2000; BALOTA ET AL., 2004; SILVA & MELO, 2004; MELO 2006).

A Tabela 17 mostra as produtividades da cultura do milho obtidas no LVd e no LVef em função das doses de lodo de esgoto aplicadas.

A adição de lodo de esgoto no LVd influenciou na produtividade somente dos tratamentos 90 Mg ha⁻¹ e 127,5 Mg ha⁻¹ e no LVef, não foi constatado efeito significativo da adição destes resíduos em nenhum dos tratamentos estudados. Além do efeito sucessivo da aplicação de lodo de esgoto na fertilidade do solo durante os nove anos de experimentação, a adubação de cobertura, realizada no tratamento testemunha em duas etapas e a complementação com potássio nos demais tratamentos, conforme descrito no item 2 (Material e Métodos) do Capítulo 3 desta tese, pode, segundo Anjos

& Mattiazzi (2000), ter contribuído para a redução das diferenças de produtividade entre os tratamentos. Esses mesmos autores também não encontraram diferenças entre a produtividade de milho dos tratamentos com lodo de esgoto e adubação convencional. Contudo, trabalhando com Latossolos do cerrado, Silva et al. (2002) reportaram uma maior produtividade de milho nos tratamentos que receberam lodo de esgoto quando comparado aos tratamentos que receberam fertilização mineral. No presente experimento, a menor capacidade de adsorção e retenção seletiva de cátions em função da classe textural mais arenosa do LVd pode ter contribuído para uma maior biodisponibilidade desses elementos, o que pode ter favorecido uma maior produtividade.

Tabela 17. Produtividade do milho no LVd e no LVef que receberam doses de lodo de esgoto no nono ano de experimentação.

Tratamentos (Mg ha ⁻¹)	Produtividade (Mg ha ⁻¹)	
	LVd	LVef
0	5,60 b	5,84 a
45	5,54 b	5,51 a
90	7,20 a	6,29 a
127,5	6,67 ab	6,06 a

Médias seguidas de mesma letra para um mesmo solo não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

A Tabela 18 apresenta os dados da correlação entre a atividade enzimática do solo nas duas profundidades estudadas e a produtividade do milho no LVd e no LVef.

Tabela 18. Coeficientes de correlação entre a atividade das amilases, proteases e arilsulfatases e as produtividades do milho, após a adição do lodo de esgoto no LVd e LVef, nas duas profundidades de amostragem dos solos.

Profundidade (cm)	LVd			LVef		
	Amilases	Proteases	Arilsulfatases	Amilases	Proteases	Arilsulfatases
0-20	0,94*	0,93*	0,54	0,82	0,83	0,55
20-40	0,87	0,91*	0,95*	-0,33	0,55	0,90*

* - Coeficiente de correlação significativo ao Teste T

No LVd, correlações positivas entre as atividades das proteases e a produtividade do milho foram observadas nas duas profundidades, na camada 0-20 cm para as amilases e na camada 0-40 cm para as arilsulfatases. No LVef, essas correlações só foram observadas na camada 20-40 cm para as arilsulfatases. Essas correlações reforçam o que propôs Melo (2006) ao afirmar a importância da protease na avaliação do impacto ambiental do lodo de esgoto em solos de classes texturais diferentes, como no caso no LVd e do LVef, tendo o primeiro, uma maior sensibilidade em relação à produtividade frente à atividade proteolítica. Por outro lado, a ausência de correlações significativas entre a atividade enzimática e a produtividade no LVef revela que os parâmetros avaliados não podem ser considerados como limitantes e, isoladamente, nem bons indicadores dos parâmetros de qualidade do solo para fins de produção.

CONCLUSÕES

1. A atividade enzimática do solo na camada 0-20 cm foi crescente com a adição de lodo de esgoto, reduzindo-se a partir do tratamento 90 Mg ha⁻¹ em ambos os solos, à exceção das proteases no LVef, que demonstraram atividade crescente conforme aumentaram as doses de lodo de esgoto;
2. A ausência de correlações significativas entre a produtividade do milho e a atividade enzimática, à exceção das proteases no LVd, a não permite considerar estes indicadores como bons referenciais de avaliação da qualidade do solo,

REFERÊNCIAS

- ALBIACH, R.; CANET, R.; POMARES, F.; INGELMO, F. Microbial biomass content and enzymatic activities after the application of organic amendments to a horticultural soil. **Bioresource Technology**, v.75, p.43-48. 2000.
- ANDRIOLI, I.; CENTURION, J.F. Levantamento detalhado de solos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 27, Brasília. **Resumos**. Brasília: SBCS, 1999.
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com biossólido. **Scientia Agricola**, v. 57, p. 769 – 776. 2000.
- BALOTA, E.L.; KANASHIRO, M.; COLOZZI FILHO, A.; ANDRADE, D.S.; DICK, R.P. Soil enzyme activities under long-term tillage and crop rotation systems in subtropical agro-ecosystems. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 35, p. 300-306, 2004.
- BRITO, O.R. **Efeitos da manipueira nas atividades química, biológica e bioquímica do solo e em plantas de milho**. Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 1999. 125 p. (Tese de Doutorado).
- CONTE, E.; ANGHINONI, I. & RHEINHEIMER, D.S. Fósforo da biomassa microbiana e atividade de fosfatase ácida após aplicação de fosfato em solo no sistema plantio direto. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 26, p. 925-930. 2002.
- CRECCHIO, C.; CURCI, M.; PIZZIGALLO, M.D.R.; RICCIUTI, P.; RUGGIERO, P. Effects of municipal solid waste compost amendments on soil enzyme activities and bacterial genetic diversity. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 36, p. 1595-1605. 2004.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Cultura do milho**. Brasília: Embrapa, 2007. Disponível em: <<http://www.cnpms.embrapa.br/milho/index.html>>. Capturado em 02 de novembro de 2007.

FERREIRA, D. F. **SISVAR - Sistema de Análise de Variância**: versão 5.0. Lavras, 2007. Disponível em < www.dex.ufla.br/~danielff/softwares.htm>. Acesso em 01/02/2007.

GARCÍA, C.; MORENO, J.L.; HERNÁNDEZ, T.; COSTA, F.; POLO, A. Effect of composting on sewage sludges contaminated with heavy metals. **Bioresource Technology**, v. 53, p. 13-19. 1995.

GUPTA, V.V.S.R. & GERMIDA, J.J. Distribution of microbial biomass and its activity in different soil aggregation size classes as affected by cultivation. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 20, p. 777-786. 1988.

KUNITO, T; SAEKI, K.; GOTO, S.; HAYASHI, H.; OYAIZU, H.; MATSUMOTO, S. Copper and zinc fractions affecting microorganisms in long-term sludge-amended soils. **Bioresource Technology**, v. 29, p. 135-146. 2001.

KUPERMAN, R.G.; CARREIRO, M.M. SOIL, HEAVY METAL Concentrations, microbial biomass and enzyme activities in a contaminated grassland ecosystem. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 29, p. 179-190. 1997.

LADD, J.N.; BUTLER, J.H.A. Short-term assays of soil proteolytic enzyme activities using protein and dipeptide derivates as substrate. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 4, p. 19-30, 1972.

MARSCHNER, P.; KANDELER, E.; MARSCHNER, B. Structure and function of the soil microbial community in a long-term fertilizer experiment. **Soil Biology and Biochemistry**, v.35, p. 453-461. 2003.

MELO, V.P. **Carbono, nitrogênio e atividade biológica em Latossolos cultivados com milho, no sexto ano de aplicação de lodo de esgoto**. Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2006. 93 p. (Tese de doutorado).

MELO, W.J. Enzimas no solo. In: MONIZ, A.C.; FURLANI, A.M.C.; FURLANI, P.R.; FREITAS, S.S. (coord.). **A responsabilidade social da Ciência do Solo**. Campinas: SBCS, p. 365 – 378.1988.

MELO, W.J.; PIZAURO, J.M.; SARTORI, J.L. KANESIRO, M.A.B. Amilase em solos do município de Jaboticabal (SP). **Rev. Bras. Ci. Solo**, v.7, p. 213-215. 1983.

MENDES, I.C.; CARNEIRO, R.G.; CARVALHO, A.M.; VIVALDI, L. & VARGAS, M.A.T. **Biomassa e atividade microbiana em solos de Cerrado sob plantio direto e plantio convencional**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 1999. 5 p. (EMBRAPA Cerrados, Pesquisa em Andamento, 5)

MYERS, M.G. & McGARITY, J.W. The urease activity in profiles of five great soil groups from northern New South Wales. **Plant and Soil**, v.28, p. 25-37. 1968.

NOGUEIRA, M.A.; MELO, W.J. Enxofre disponível para a soja e atividade de arilsulfatase em solo tratado com gesso agrícola. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v. 27, p. 655-663. 2003.

PINTO, C.R.O.; NAHAS, E. Atividade e população microbiana envolvida nas transformações do enxofre em solos com diferentes vegetações. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 37, p.1751-1756. 2002.

RAIJ, B. VAN.; CANTARELA, H. Milho. In: RAIJ, B. VAN.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2ª ed. Campinas: Instituto Agrônômico, p. 56 – 59. 1997. (Boletim Técnico 100).

RAIJ, B. VAN.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A. (eds.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. 1ª ed. Campinas: IAC, 2001. 285 p.

ROSS, D.J. A seasonal study of oxygen uptake ok some pasture soils and activies of enzymes hydrolysing sucrose and starch. **J. Soil Sci.**, v. 16, p. 73 – 85. 1965.

ROST, U.; JOERGENSEN, R.G.; CHANDER, K. Effects of Zn enriched sewage sludge on microbial activities and biomass in soil. **Soil Biology and Biochemistry**. v.33, p. 633-638. 2001.

SILVA, E.T.; MELO, W.J. Atividade de proteases e disponibilidade de nitrogênio para laranja cultivada em Latossolo Vermelho distrófico. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 28, p. 833 – 841, 2004.

SILVA, J.E., RESCK, D.V. S., SHARMA, R.D. **Alternativa agronômica para o biossólido produzido no Distrito Federal: Efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo no Cerrado**. R. Bras. Ci. Solo, v. 26, p. 487-495. 2002.

STUCZYNSKI, T.; SIEBIELEC, G.; DANIELS, W.L.; McCARTY, G.; CHANEY, R.L. Biological Aspects of Metal Waste Reclamation with Biosolids **J. Environ. Qual.**, v. 36, p. 1154-1162. 2007.

STROO, H.F. JENCKES, E.M. Effects os sewage sludge on microbial activity in a old abandoned mine soil. **J. Environ. Qual.**, v.14, p. 301 – 304. 1985.

TABATABAI, M.A. Michaelis constants of urease in soils and soils fractions. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v.37, n.5, p.707-710. 1973.

TEJADA, M.; HERNANDEZ, M.T.; GARCIA, C. Application of Two Organic Amendments on Soil Restoration: Effects on the Soil Biological Properties. **J. Environ. Qual.**, v. 35, p. 1010 - 1017. 2006.

TABATABAI, M.A., BREMNER, J.M. Arilsuphatase activity of soils. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 34, p. 225-229. 1970.

ZANTUA, M.I.; BREMNER, J.M. Stability of urease in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v.9, p.135-140. 1977.

APÊNDICE

Tabela 1A. Resumo das análises de variância para os teores de metais pesados pelo método 3050B da USEPA (1995) no LVd e no LVef na camada 0-20 cm¹.

FV	GL	Quadrados Médios					
		Cr	Cu	Zn ²	Cd	Pb	Ni
----- LVd -----							
Tratamentos	3	112,193695	276,120690	11,442044	0,042253	9,330577	57,935232
Erros	12	23,697747	12,243146	2,205034	0,006571	1,656874	4,525233
CV (%)		17,36	19,57	19,30	15,57	13,02	19,68
----- LVef -----							
Tratamentos	3	3,375019	15,682731	0,809894	0,002705	10,962161	0,970254
Erros	12	3,123376	1,862799	0,006242	0,000747	1,363728	0,237198
CV (%)		8,28	18,26	2,98	13,87	13,70	10,89

1 – Análise de variância feita segundo o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância; 2 – Dados transformados em $x^{0,5}$; FV – Fontes de variação; GL – Graus de liberdade; CV – Coeficiente de variação

Tabela 1B. Resumo das análises de variância para os teores de metais pesados pelo método 3050B da USEPA (1995) no LVd e no LVef na camada 20-40 cm¹.

FV	GL	Quadrados Médios					
		Cr	Cu	Zn ²	Cd	Pb	Ni
----- LVd -----							
Tratamentos	3	22,447279	125,367596	3,134798	0,021753	6.803090	57,496099
Erros	12	2,473885	63,583291	1,391130	0,003552	0,914337	4,643328
CV (%)		6,46	9,58	9,57	6,63	9,03	6,83
----- LVef -----							
Tratamentos	3	4,809873	136,171160	0,317636	0,004446	2,586608	12,736033
Erros	12	3,186971	43,446239	0,297715	0,001260	1,222952	2,313388
CV (%)		11,52	13,14	8,06	5,43	11,72	11,12

1 – Análise de variância feita segundo o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância; 2 – Dados transformados em $x^{0,5}$; FV – Fontes de variação; GL – Graus de liberdade; CV – Coeficiente de variação

Tabela 2A. Resumo das análises de variância para os teores de metais pesados pelo método 3050B da USEPA (1995) nas diferentes partes das plantas de milho no LVd¹.

FV	GL	Quadrados Médios					
		Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
----- Raiz -----							
Tratamentos	3	13,153898	93,442900	802,953165	0,004338	2,677365	4,450440
Erros	12	0,118573	0,482263	5,315907	0,000172	0,078027	0,058886
CV (%)		5,82	8,67	10,95	10,36	10,26	8,44
----- Colmos -----							
Tratamentos	3	-	106,974093	53,811793	-	-	0,028298
Erros	12	-	0,807327	1,010132	-	-	0,006111
CV (%)		-	10,29	8,69	-	-	19,92
----- Folhas -----							
Tratamentos	3	0,334138	-	49,534413	-	0,121085	-
Erros	12	0,071447	-	0,459088	-	0,004014	-
CV (%)		9,99	-	6,58	-	6,41	-
----- Palhas -----							
Tratamentos	3	-	1,972938	52,515027	-	-	-
Erros	12	-	0,105280	1,153931	-	-	-
CV (%)		-	23,83	11,82	-	-	-
----- Grãos -----							
Tratamentos	3	-	0,003058	28,005552	0,000378	0,007133	0,031500
Erros	12	-	0,005146	2,889547	0,000208	0,008829	0,002488
CV (%)		-	10,24	10,01	12,05	9,14	10,24
----- Sabugo -----							
Tratamentos	3	-	0,005513	19,456200	-	-	-
Erros	12	-	0,006313	1,599333	-	-	-
CV (%)		-	13,96	10,61	-	-	-

1 – Análise de variância feita segundo o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância; FV – Fontes de variação; GL – Graus de liberdade; CV – Coeficiente de variação

Tabela 2B. Resumo das análises de variância para os teores de metais pesados pelo método 3050B da USEPA (1995) nas diferentes partes das plantas de milho no LVef¹.

FV	GL	Quadrados Médios					
		Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
----- Raiz -----							
Tratamentos	3	28,706	56,611293	637,338007	0,037000	6,271100	2,874698
Erros	12	0,167249	1,715985	4,288152	0,000854	0,155483	0,314319
CV (%)		9,33	5,51	8,98	8,65	10,74	10,14
----- Colmos -----							
Tratamentos	3	-	2,521578	35,727160	-	-	0,0261113
Erros	12	-	0,208837	0,572539	-	-	0,002376
CV (%)		-	8,75	7,14	-	-	17,47
----- Folhas -----							
Tratamentos	3	0,122173	-	22,266387	-	0,140275	-
Erros	12	0,088032	-	0,329328	-	0,008296	-
CV (%)		8,64	-	5,03	-	9,50	-
----- Palhas -----							
Tratamentos	3	-	0,115427	11,007107	-	-	-
Erros	12	-	0,042464	1,348603	-	-	-
CV (%)		-	19,70	17,29	-	-	-
----- Grãos -----							
Tratamentos	3	-	0,008353	16,251100	0,000565	0,010018	0,012733
Erros	12	-	0,039505	6,792871	0,000403	0,006264	0,003479
CV (%)			14,73	13,66	28,06	23,31	22,86
----- Sabugo -----							
Tratamentos	3	-	0,006218	3,350618	-	-	-
Erros	12	-	0,003452	0,974314	-	-	-
CV (%)		-	11,37	10,91	-	-	-

1 – Análise de variância feita segundo o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância; FV – Fontes de variação; GL – Graus de liberdade; CV – Coeficiente de variação

Tabela 3A. Resumo das análises de variância para os teores de metais pesados extraídos por DTPA e Mehlich – 1 no LVd¹.

FV	GL	Quadrados Médios					
		Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
----- DTPA -----							
Tratamentos	3	-	7,414536	103,065171	-	-	3,835895
Erros	12	-	0,105541	0,302271	-	-	0,022084
CV (%)		-	12,15	7,52	-	-	17,80
----- Mehlich – 1 -----							
Tratamentos	3	0,398698	85,030467	7,755180	-	1,086573	16,908640
Erros	12	0,000878	0,512862	0,032751	-	0,029619	0,032944
CV (%)		6,56	10,17	8,31	-	9,44	8,07

1 – Análise de variância feita segundo o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância; FV – Fontes de variação; GL – Graus de liberdade; CV – Coeficiente de variação

Tabela 3B. Resumo das análises de variância para os teores de metais pesados extraídos por DTPA e Mehlich – 1 no LVef¹.

FV	GL	Quadrados Médios					
		Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
----- DTPA -----							
Tratamentos	3	-	474,518938	30,440131	-	-	0,222586
Erros	12	-	6,746809	0,518881	-	-	0,002938
CV (%)		-	12,14	10,56	-	-	11.91
----- Mehlich – 1 -----							
Tratamentos	3	42,482207	43,031060	28,815298	-	0,047640	16,184938
Erros	12	0,223203	3,246110	0,176094	-	0,002407	0,110550
CV (%)		10,11	10,66	7,84	-	8,29	13,53

1 – Análise de variância feita segundo o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância; FV – Fontes de variação; GL – Graus de liberdade; CV – Coeficiente de variação

Tabela 4A. Resumo das análises de variância para atividade bioquímica no LVd nas camadas 0-20 e 20-40 cm¹.

FV	GL	Quadrados Médios		
		Arilsulfatases	Amilases	Proteases
		0 – 20 cm		
Tratamentos	3	3,272551	23,457705	1724,090395
Erros	12	1,601214	0,940784	18,892435
CV (%)		15,22	10,77	8,11
		20 – 40 cm		
Tratamentos	3	0,977910	1,031868	58,517732
Erros	12	0,269169	0,019057	4,296939
CV (%)		21,19	7,05	7,07

1 – Análise de variância feita segundo o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância; FV – Fontes de variação; GL – Graus de liberdade; CV – Coeficiente de variação

Tabela 4B. Resumo das análises de variância para atividade bioquímica no LVeF nas camadas 0-20 e 20-40 cm¹.

FV	GL	Quadrados Médios		
		Arilsulfatases	Amilases	Proteases
		0 – 20 cm		
Tratamentos	3	233,556293	60,599537	3435,331589
Erros	12	30,224155	1,699647	13,741851
CV (%)		13,50	15,88	6,09
		20 – 40 cm		
Tratamentos	3	75,416836	60,599537	98,883872
Erros	12	1,645311	1,699647	8,622594
CV (%)		15,07	15,88	13,17

1 – Análise de variância feita segundo o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância; FV – Fontes de variação; GL – Graus de liberdade; CV – Coeficiente de variação

Tabela 5A. Resumo das análises de variância para as produtividades do milho no LVd e no LVef¹.

FV	GL	Quadrados Médios	
		LVd	LVef
Tratamentos	3	3,379672	0,546298
Erros	12	0,819955	0,433761
CV (%)		14,41	11,19

1 – Análise de variância feita segundo o Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância; FV – Fontes de variação; GL – Graus de liberdade; CV – Coeficiente de variação