

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

CÂMPUS DE JABOTICABAL

**NÍQUEL EM SOLO E PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM  
ÁREA TRATADA COM LODO DE ESGOTO DURANTE 15 ANOS  
CONSECUTIVOS**

**Suelen Cristina Nunes Alves**

Engenheira Agrônoma

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

CÂMPUS DE JABOTICABAL

**NÍQUEL EM SOLO E PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM  
ÁREA TRATADA COM LODO DE ESGOTO DURANTE 15 ANOS  
CONSECUTIVOS**

**Suelen Cristina Nunes Alves**

**Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo**

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

**2014**

Alves, Suelen Cristina Nunes  
A474n Níquel em solo e plantas de milho cultivadas em área tratada com lodo de esgoto durante 15 anos consecutivos / Suelen Cristina Nunes Alves. -- Jaboticabal, 2014  
xv, 53 p. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2014

Orientador: Wanderley José de Melo

Banca examinadora: Cassio Hamilton Abreu Junior, Luciana Maria Saran

Bibliografia

1. *Biossólido*. 2. Matéria orgânica. 3. Metal Pesado. 4. Freundlich. 5. Langmuir. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.41:633.15



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE JABOTICABAL

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS DE JABOTICABAL

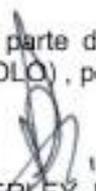
**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** NÍQUEL EM SOLO E PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM ÁREA TRATADA COM LODO DE ESGOTO DURANTE 15 ANOS CONSECUTIVOS

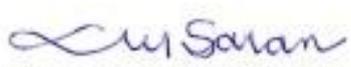
**AUTORA:** SUELEN CRISTINA NUNES ALVES

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

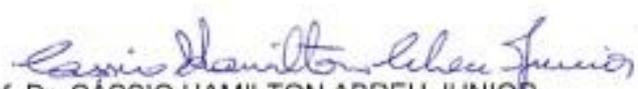
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE EM AGRONOMIA (CIÊNCIA DO SOLO), pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO

Departamento de Tecnologia / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal

  
Profa. Dra. LUCIANA MARIA SARAN

Departamento de Tecnologia / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal

  
Prof. Dr. CÁSSIO HAMILTON ABREU JUNIOR

Universidade de São Paulo / Piracicaba/SP

Data da realização: 26 de fevereiro de 2014.

## **DADOS CURRICULARES DO AUTOR**

**SUELEN CRISTINA NUNES ALVES** - nascida em Ananindeua – PA, no dia 27 de setembro de 1988, ingressou no curso de Engenharia Agrônômica na Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA), em Belém-PA, em fevereiro de 2007, obtendo o título de Engenheiro Agrônomo em agosto de 2011. Durante a graduação foi bolsista pelo Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC-UFRA) e bolsista da Fundação Amazônia Paraense de Amparo à Pesquisa (FAPESPA). Trabalha na área de uso de resíduos na agricultura, desde 2008. Em março de 2012 iniciou o curso de mestrado em Agronomia (Ciência do Solo) na Faculdade de Ciências Agrárias e veterinárias da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (FCAV/UNESP), em Jaboticabal – SP. Durante a graduação e mestrado participou de vários congressos e reuniões científicas nacionais e internacionais, sendo autor/co-autor de diversos trabalhos. Obteve título de mestre em Agronomia “Ciência do Solo” em fevereiro de 2014. Em março de 2014 inicia o curso de Doutorado em Agronomia (Ciência do Solo) na mesma instituição que cursou o mestrado.

“O mundo é como um espelho que devolve a cada pessoa o reflexo de seus próprios pensamentos.

A maneira como você encara a vida é que faz toda diferença.”

- Luís Fernando Veríssimo

"Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu."

- Eclesiastes 3'

A minha família, irmãos, pai e Maria do Rosário “mãe” sempre presente na minha vida.

A linda sobrinha Júlia que chegou na nossa vida para trazer uma felicidade e amor incondicional.

Aos avós paternos Marcionilo (Maxeco) e Eufrauzina(Fuluca) (in memorian) e avós maternos Agripino e Leoniria (in memorian).

Aos meus padrinhos Lúcia e Paulo

**DEDICO.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por estar comigo sempre, por nunca me deixar perder a fé em momentos difíceis.

A minha família por sempre apoiar os meus projetos, principalmente ao meu Pai José da Conceição Alves pelo incentivo, exemplo de paternidade, exemplo de homem, minha inspiração para sempre seguir em frente em busca dos meus sonhos.

Aos meus irmãos dos quais sempre senti muito a falta, e principalmente da minha irmã gêmea Sabrina Nunes Alves, que sempre me ajudou a persistir nos estudos, mesmo quando o desânimo se fez presente em mim.

A CAPES pelo fornecimento da bolsa para implementação do projeto de pesquisa.

Ao curso de Pós-Graduação em Agronomia “Ciência do Solo” da FCAV/UNESP, Campus de Jaboticabal, pela oportunidade e contribuição científica.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wanderley Jose de Melo, pela orientação sempre eficiente e construtiva, e contribuição na minha evolução como pesquisadora.

Aos membros da Banca Examinadora, pela atenção e, principalmente, pelas críticas e sugestões que contribuíram no enriquecimento deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Biogeoquímica do solo do departamento de tecnologia da FCAV/UNESP, Rodrigo, Danilo, Roberto Chelli e Suely, e Andrea pela ajuda constante na condução deste trabalho, pela amizade e companheirismo sempre presente.

Aos amigos estagiários do laboratório: Roberta, Ariadne e Everton pelo companheirismo, amizade e momentos alegres proporcionados.

Ao Grupo RIARTAS, por proporcionar o intercâmbio com Medellín-Colômbia. Assim como todas as pessoas que contribuíram para minha perfeita estadia na cidade, e na Universidad de Antioquia.

Aos amigos que fiz neste período de estudo acadêmico Renato Eleotério de Aquino, Jordana Flôres, Marilena Braga, Raquel Santos, Saulo Strazeio Cardoso e aos que assim como eu vieram fazer pós-graduação também nesta instituição, Laudecir Lemos e Naira Alencar.

A Doutoranda Iolanda Reis não só pela amizade e confiança, mas também pelas contribuições feitas neste trabalho, você é a prova viva de que este mundo dá voltas caríssima amiga.

Enfim, a todos que participaram direta ou indiretamente deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Obrigada!

## SUMÁRIO

|   | Página      |
|---|-------------|
| <b>LISTAS DE ABREVIATURAS.....</b>                    | <b>XIII</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS .....</b>                         | <b>XIV</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>                         | <b>XV</b>   |
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>                             | <b>1</b>    |
| <b>OBJETIVO GERAL.....</b>                            | <b>2</b>    |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                           | 2           |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                 | <b>4</b>    |
| 2.1 Lodo de Esgoto .....                              | 4           |
| 2.2 Matéria orgânica.....                             | 6           |
| 2.3 Adsorção.....                                     | 8           |
| 2.4 Níquel.....                                       | 9           |
| <b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>                    | <b>13</b>   |
| 3.1 Histórico da área experimental .....              | 13          |
| 3.2 Ano agrícola 2011/12.....                         | 14          |
| 3.2.1 Parte de campo - Condução do experimento. ....  | 14          |
| 3.2.2 Parte laboratorial – Análises químicas .....    | 17          |
| 3.2.2.1 Análises químicas nas amostras de solo.....   | 17          |
| 3.2.2.2 Análises químicas em amostras de planta. .... | 19          |
| 3.2 Análise estatística .....                         | 19          |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                 | <b>19</b>   |
| 4.1 Solo.....   | 19          |
| 4.2 Planta.....                                       | 25          |
| 4.3 Produtividade.....                                | 26          |
| <b>5. CONCLUSÕES.....</b>                             | <b>29</b>   |
| <b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>            | <b>30</b>   |

## NÍQUEL EM SOLO E PLANTAS DE MILHO CULTIVADAS EM ÁREA TRATADA COM LODO DE ESGOTO DURANTE 15 ANOS CONSECUTIVOS

**RESUMO** - A produção de resíduos sólidos urbano vem crescendo em virtude do constante aumento populacional. Um destes resíduos é o lodo de esgoto (LE). Este tem se mostrado uma boa alternativa para a fertilização de solos agricultáveis, visto que é um material rico em nutrientes às plantas e fonte potencial de matéria orgânica, por apresentar metais em sua constituição, organismos patogênicos e compostos orgânicos tóxicos. O LE deve ser manejado de maneira cautelosa, visando o uso ambientalmente sustentável. O objetivo deste trabalho foi quantificar o elemento traço níquel no teor pseudototal, disponível, nas frações da matéria orgânica (ácido húmico-AH e ácido fúlvico-AF). Adicionalmente a adsorção deste elemento no solo e também avaliou-se a absorção de níquel por plantas de milho. O experimento foi instalado em condições de campo na área experimental da FCAV/UNESP, Campus de Jaboticabal-SP, em delineamento experimental em blocos casualizados, com 4 tratamentos e 5 repetições. Os tratamentos foram de T0 – sem lodo, T5 – 5 t ha<sup>-1</sup> de LE, T10 – 10 t ha<sup>-1</sup> de LE e T20 – 20 t ha<sup>-1</sup> de LE. O lodo utilizado foi da estação de tratamento ETE-SABESP localizada em Monte Alto-SP. Na camada de 0,05 – 0,10 m de profundidade, o teor de Ni pseudototal aumentou de 75,9 a 107,3 mg kg<sup>-1</sup> em função das doses de lodo, embora o teor de Ni disponível não tenha sido alterado. Nas frações da matéria orgânica a camada superficial foi a que mostrou os maiores teores de Ni, tanto para AH quanto para AF, sendo significativo apenas na camada de 0,05 – 0,10 m. Os resultados da adsorção realizada melhor se ajustaram à isoterma de Freundlich com coeficientes de determinação maiores que 0,90. O Ni na folha diagnose variou de 0,093 (T10) – 0,611 mg kg<sup>-1</sup> (T5), o níquel em planta inteira e grão não foram detectados, sendo inferior ao limite de detecção para este elemento traço. A produtividade do milho em área que recebeu lodo de esgoto por 15 anos, variou em torno de 14,86 a 19,26 t ha<sup>-1</sup> corrigido à 13% de umidade não diferindo entre as doses.

**Palavras-chave-** Biossólido, matéria orgânica, metal pesado, freundlich, langmuir

## NICKEL IN SOIL AND CORN PLANTS CULTIVATED AREA IN TREATED SEWAGE SLUDGE FOR 15 YEARS CONSECUTIVE

**ABSTRACT** - The waste solid urban production waste is growing because the steady population has increase. One of these residues is the sewage sludge (SS). This residue has been shown to be a good alternative for fertilization of agricultural soils, because it is a material rich in nutrients for plants and potential source of organic matter. Sewage sludge must be managed with caution because it contains metals, pathogens and toxic organic compounds in their constitution, to aim the environmentally sustainable use. The objective of this study was to quantify the Ni element and the pseudo-total content available in organic matter fractions (humic acid, fulvic acid). In addition, we evaluated the soil Ni adsorption and evaluated the absorbed by corn plants. The experiment was conducted in field conditions at UNESP - Jaboticabal experimental area. The design was a complete randomized block with four treatments and five replications. The treatments were, T0 - no sludge, T5 - 5 t.ha<sup>-1</sup> of SS, T10 - 10 t.ha<sup>-1</sup> of SS and T20 - 20 t.ha<sup>-1</sup> of SS. The used sludge had its origin from the sewage treatment station, ETE-SABESP located in Monte Alto, SP. In the depth from 0.05 to 0.10 m, the pseudo-total content of Ni was increased from 75.9 to 107.3 mg.kg<sup>-1</sup> depending of sludge doses, while the available Ni content has not been changed. In organic matter fractions, the surface layer was the one that showed the highest levels of Ni, for both humic acid and fulvic acid, with significant at 0.05 - 0.10 m. The results of adsorption performed was adjusted to Freundlich's isotherm with coefficients of determination greater than 0.90. The Ni at the diagnosis leaf ranged between 0.093 (T10) - 0.611 mg.kg<sup>-1</sup> (T5). No amounts of Ni were detected on whole plant and grain. The maize grain yield on the area that received sewage sludge for 15 years, ranged around 14.86 to 19.26 t.ha<sup>-1</sup>, corrected to 13% of moisture and did not differ between doses.

**Keywords-** Biosolids, organic matter, heavy metal, Freundlich, Langmuir

## LISTAS DE ABREVIATURAS

### LISTA DE ABREVIATURAS

APMax - Area de Protecao Maxima

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTC – Capacidade de troca catiônica

CV – Coeficiente de variação

DAE – Dias após a emergência

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

LE – Lodo de esgoto

LVef – Latossolo Vermelho eutroférico

MOS – Matéria orgânica do solo

Ni - Níquel

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SB – Soma de bases

TFSA – Terra fina seca ao ar

USEPA – United States Environmental Protection Agency

V – Saturação por bases

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1. Lodos de esgoto ou produto derivado – Substâncias inorgânicas.....   | 5  |
| Tabela 2. Classes de lodos de esgoto ou produto derivado – Agentes patogênicos.  | 5  |
| Tabela 3. Características químicas de lodo de esgoto (base seca) oriundos de ETEs do estado de São Paulo.....  | 6  |
| Tabela 4. Conteúdo natural de elementos potencialmente tóxicos nos principais tipos de rochas e na solução do solo.....  | 11 |
| Tabela 5. Valores médios da composição granulométrica ( $\text{g kg}^{-1}$ ) em diferentes camadas de Latossolo Vermelho eutroférico, textura argilosa (LVef)..... | 14 |
| Tabela 6. Atributos químicos de Latossolo Vermelho eutroférico, textura argilosa (LVef), antes da instalação do experimento ano agrícola 2011/12.....              | 15 |
| Tabela 7. Teores de Ni pseudototal, disponível e em frações da matéria orgânica em Latossolo tratado com LE por 15 anos.....                                       | 21 |
| Tabela 8. Teor de carbono orgânico em Latossolo Vermelho eutroférico, textura argilosa (LVef), tratado com LE por 15 anos.....                                     | 22 |
| Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir de isotermas de freundlich e Langmuir.....   | 25 |
| Tabela 10. Concentração de Ni em folha diagnose, planta inteira e no grão de plantas de milho cultivadas em LVef tratado com LE por 15 anos.....                   | 26 |
| Tabela 11. Regressão na análise de variância na produtividade do milho cultivada em área tratada com lodo de esgoto durante 15 anos consecutivos.....              | 27 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Distribuição de níquel ligado aos diversos componentes dos biossólidos.....   | 12 |
| Figura 2. Isotermas de adsorção de Langmuir e freundlich para o metal níquel. Tratamento 0 (testemunha sem LE).....                       | 23 |
| Figura 3. Isotermas de adsorção de Langmuir e freundlich para o metal níquel. Tratamento 5 (5 t ha <sup>-1</sup> LE).....                 | 23 |
| Figura 4. Isotermas de adsorção de Langmuir e freundlich para o metal níquel. Tratamento 0 (10 t ha <sup>-1</sup> LE).....                | 24 |
| Figura 5. Isotermas de adsorção de Langmuir e freundlich para o metal níquel. Tratamento 0 (20 t ha <sup>-1</sup> LE ).....               | 24 |
| Figura 6. Produtividade de grãos de milho cultivado em LVef no seu décimo quinto ano de experimento com lodo de esgoto (CV = 22,69%)..... | 28 |

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos resíduos urbanos mais estudados para uso na agricultura atualmente é o lodo de esgoto (LE), que vem cada vez mais, sendo inserido ao solo como adubo orgânico. Este resíduo contém considerável percentual de matéria orgânica e de elementos essenciais às plantas, podendo substituir, ainda que parcialmente, os fertilizantes minerais, e desempenhar importante papel na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo (NASCIMENTO et al., 2004).

Uma das limitações ao uso de LE é a presença de elementos traço, visto que este resíduo pode contaminar solos e lençóis freáticos, assim como pode ocorrer à transferência ao homem através da absorção e translocação destes elementos nas plantas (GOMES et al., 2006). É constante a preocupação com a disponibilidade de metais no solo, em decorrência das sucessivas aplicações de LE e da transferência às plantas, por isso a importância de estudos com a adição de LE, principalmente na cultura do milho (RANGEL et al., 2006; NOGUEIRA et al., 2007; MARTINS et al., 2003).

O destino do material tratado (biossólido) tem sido bastante diversificado. Uma utilização muito prática é o seu uso na agricultura, pois é fonte de matéria orgânica e elementos essenciais às plantas. Da mesma forma que o biossólido é fonte potencial de nutrientes, também é fonte de metais pesados e organismos patogênicos, sendo necessário um estudo aprofundado para o seu uso eficientemente sustentável.

Um dos elementos-traço que se encontra presente no LE é o níquel, cuja concentração na crosta terrestre é de 0,008%, a maior fração ocorrendo em minerais de rochas metamórficas e ígneas e suas fontes naturais incluem atividade vulcânica e intemperismo de rochas (WHO, 2005). O níquel é um metal de transição, pertence ao grupo VIII da tabela periódica, apresenta coloração prateada clara, bom condutor de eletricidade e calor, apresentando caráter ferromagnético. Forma complexos, na forma de quelatos, com os compostos orgânicos do solo, sendo sua constante de estabilidade maior que a dos outros metais.

O níquel tem sido considerado micronutriente das plantas por alguns autores (MALAVOLTA, 2006). Em pequenas quantidades, este metal tem sido considerado

elemento importante ao desenvolvimento humano, porém em doses elevadas é tóxico.

A disponibilidade de níquel para as plantas é regulada, em grande parte, pelas reações de adsorção que ocorrem entre o elemento e as superfícies sólidas do solo, que podem ser influenciadas por diversos atributos do solo (MACÊDO; MORRIL, 2008). O solo é o meio de sustento da vida na terra, gerenciar o ambiente em que vivemos e torná-lo apto para o uso eficientemente sustentável é garantir um futuro às próximas gerações.

### **OBJETIVO GERAL**

Objetivou-se avaliar o potencial do lodo em fornecer nutrientes e o elemento traço níquel em plantas de milho, assim como quantificar e avaliar a interação do níquel em Latossolo Vermelho eutroférico, textura argilosa (LVef), tratados com lodo de esgoto por 15 anos consecutivos, visando a adição do referido metal no solo através da aplicação do lodo de esgoto.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Além de avaliar a capacidade nutricional do lodo de esgoto para plantas de milho, se objetivou:

- Quantificar o teor de níquel pseudototal;
- Quantificar o teor de níquel disponível do solo;
- Quantificar o teor de níquel nas frações da matéria orgânica (ácido húmico e ácido fúlvico);
- Quantificar o teor de carbono orgânico em Latossolo que recebeu doses crescentes de LE;
- Avaliar a capacidade de adsorção do Latossolo através de isotermas de adsorção;
- Avaliar a absorção do níquel em plantas de milho.
- Avaliar a produtividade da cultura do milho cultivada em Latossolo tratado com lodo de esgoto por 15 anos.

Para o estudo da dinâmica de metais no solo, em virtude da adição de LE e seus efeitos em plantas, se torna justificado o experimento de longa duração com LE em Latossolo com a cultura do milho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Lodo de Esgoto

O crescimento populacional apresenta como principais resultados, o crescimento desordenado das cidades, o aumento do consumo de produtos industrializados e conseqüentemente aumento na geração de resíduos urbanos. Um dos resíduos gerados é o lodo de esgoto, que é um resíduo originário do tratamento de águas servidas e que apresenta características influenciadas pelo método de tratamento, pelo grau de industrialização da região, variabilidade sazonal (SOMMERS et al., 1976), poder aquisitivo da população, características de consumo da população etc. De acordo com a norma da ABNT, NBR10004/1986, que define resíduos sólidos como quaisquer “Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam da comunidade e origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços de varrição”, o lodo de esgoto deve ser classificado como resíduo sólido. O resíduo vem sendo submetido a tratamento em estações de tratamentos de esgoto (ETEs).

Vem se investigando formas de destino para esse tipo de resíduo, haja visto que este material, está sendo incinerado, despejado em aterros sanitários, e usado na construção civil (MELLIS, 2006). Porém uma alternativa econômica, social e ambientalmente viável é a sua utilização na agricultura, pois este resíduo é rico em matéria orgânica e nutrientes para as plantas (REIS, 2002; CRIPPS; MATOCHA, 1991). De acordo com Barbosa e Filho (2006) o lodo de esgoto é rico em nitrogênio, fósforo e micronutrientes, apresenta teores de umidade variáveis e alta concentração de matéria orgânica. O lodo de esgoto encerra na sua composição, nutrientes e elementos benéficos necessários para o desenvolvimento e produção das plantas, os quais, por se encontrarem em sua grande parte na forma orgânica, são liberados gradativamente ao solo, por meio de processos oxidativos, aumentando a absorção pelas plantas e diminuindo os riscos de poluição ambiental (MELO; MARQUES, 2000).

Um dos entraves para o uso do lodo de esgoto na agricultura é a presença de elementos traço na sua constituição, podendo ocasionar riscos ao meio ambiente em virtude do aumento da adição do resíduo. Esses riscos dependem de

características do solo, tais como: conteúdo original do metal, textura, teor de matéria orgânica, tipo de argila, pH e CTC (NASCIMENTO et al., 2004). De certo, o uso de LE na agricultura traz efeitos benéficos para solos e plantas, porém seu uso tem que ser cautelosamente estudado, pois além de oferecer altas quantidades de C-orgânico e propiciar aumento da fertilidade do solo, é constituído de metais potencialmente tóxicos que podem contribuir para contaminação do solo e dos mananciais hídricos, assim como, apresentar quantidades consideráveis de organismos patogênicos como ovos viáveis de helmintos e *salmonella* e compostos orgânicos tóxicos. Para regulamentar esse tipo de uso do LE foi criada a resolução CONAMA n° 375, de 29 de agosto de 2006 que recomenda o uso do LE respeitando os limites máximos de concentração tanto para metais pesados como para agentes patogênicos, Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Concentrações máximas permitidas para metais pesados em lodo de esgoto ou produto derivado.

| Substâncias Inorgânicas | Concentração Max. Permitida no lodo de esgoto ou produto derivado (mg kg <sup>-1</sup> , base seca) |
|-------------------------|---|
| Arsênio                 | 41  |
| Bário                   | 1300  |
| Cádmio                  | 39  |
| Chumbo                  | 300   |
| Cobre                   | 1500  |
| Cromio                  | 1000  |
| Mercúrio                | 17  |
| Molibidênio             | 50  |
| Níquel                  | 420   |
| Selênio                 | 100   |
| Zinco                   | 2800  |

Fonte: CONAMA, 2006.

Tabela 2. Concentrações permitidas para agentes patogênicos em diferentes classes de lodo de esgoto ou derivado.

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

Fonte: CONAMA, 2006.

A concentração de metais em lodos pode variar de acordo com o grau de industrialização da região, por exemplo no estado de São Paulo em regiões pouco industrializadas as concentrações são bem mais baixas como mostra a Tabela 3, com valores de substâncias inorgânicas de algumas regiões do estado de SP.

Tabela 3. Concentrações de metais pesados em lodos de esgoto (base seca) oriundos de ETEs do estado de São Paulo.

| Elementos | Estação de Tratamento de lodo de esgoto |        |        |         |          |         |         |
|-----------|---|--------|--------|---------|----------|---------|---------|
|           | Barueri                                 | Franca | Suzano | Lavapés | Bertioga | Humaitá | Bichoró |
|           | -----mg kg <sup>-1</sup> -----          |        |        |         |          |         |         |
| Zn        | 1870                                    | 1560   | 2705   | 682     | 438      | 549     | 556     |
| Cu        | 348                                     | 160    | 543    | 120     | 136      | 130     | 231     |
| Cd        | 18                                      | 7      | 6      | 6       | 2,9      | 1,5     | 2,6     |
| Pb        | 189                                     | 31     | 245    | 151     | 65       | 65      | 74      |
| Ni        | 349                                     | 34     | 227    | 32      | 14       | 13      | 12      |

Fonte: adaptado de Tsutya (2001)

Então deve-se considerar, que o lodo de esgoto, principalmente dos grandes centros urbanos industrializados, tem grande potencial para conter metais pesados como resultado direto do desenvolvimento industrial e tecnológico destes centros. 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 (OLIVEIRA, 2008). 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.

## 2.2 Matéria orgânica

O crescimento das cidades, com a urbanização dos grandes centros, têm favorecido o aumento na produção de resíduos. Um destes resíduos é o lodo de esgoto, que é um resíduo originário do tratamento de águas servidas. É rico em material orgânico e fonte potencial de elementos essenciais às plantas, fazendo com que sua utilização na agricultura seja propícia. A matéria orgânica do solo (MOS) pode ser acrescentada no solo de diversas maneiras, uma delas é a adição de resíduos orgânicos ao solo, como lodo de esgoto, composto de lixo orgânico, lodo de curtume, vinhaça, entre outros. Todos estes tipos de resíduos apresentam alto teor de matéria orgânica.

Dentre os efeitos do lodo de esgoto sobre as propriedades físicas do solo, condicionadas principalmente pela presença de matéria orgânica, destacam-se a melhoria no estado de agregação das partículas do solo, com conseqüente diminuição da densidade e aumento na aeração e retenção de água (MELO; MARQUES, 2000). Com relação a aspectos químicos o lodo de esgoto tem contribuído para o aumento do fósforo, carbono orgânico, fração húmica, pH, condutividade elétrica e aumento da CTC (CAVALLARO et al., 1993; MELO et al., 1994; OLIVEIRA et al., 2002 SILVA et al., 2002).

A MOS é caracterizada por apresentar resíduos de plantas, animais e microorganismos parcialmente humificados em diversas fases de decomposição, é um material rico em nutrientes para o solo, já que a decomposição de resíduos devolve ao solo nutrientes utilizados por plantas e por microorganismos. O acúmulo de MOS traz muitos benefícios para o solo, dentre eles, estão: maior resistência à erosão e compactação, mais nutrientes para plantas, diminuição da resistência à penetração das raízes, maior formação e estabilização dos agregados, reduz a densidade e aumenta a aeração (TISDALL; OADES, 1982; SILVA et al., 1995; MARQUES, 2000; BRAÍDA et al., 2006; MELO).

A decomposição da matéria orgânica leva à formação do húmus, que por sua vez apresenta uma propriedade importante na biodisponibilidade de metais às plantas, pois é capaz de formar complexos e quelatos com íons metálicos presentes no solo, agindo então como uma barreira geoquímica. Esta propriedade é influenciada pela quantidade e qualidade do húmus, dependendo do material que a originou e das condições ambientais nas quais foi formada (STEVENSON, 1982; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1985;).

O húmus inclui as substâncias húmicas e as substâncias não-húmicas, (ácidos orgânicos de baixa massa molecular, proteínas, lipídeos e etc). As substâncias húmicas (SH) podem ser definidas como polímeros amorfo de coloração amarelo-marrom a preta, de massa molecular relativamente alta e formado por reações de síntese secundárias, bióticas ou abióticas (STEVENSON, 1994). As SH são a parte mais estável e compreendem a maior porção do húmus (SCHNITZER, 1991), apresenta três frações: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e húminas, que são definidas de acordo com a sua solubilidade em meio aquoso, em

meio ácido e básico (ácido fúlvico), meio básico (ácido húmico) e insolúvel (humina), esta última fração permanece ligada a fase mineral do solo (BENITES et al., 2003).

Stevenson (1982) mostrou que a adição de material orgânico ao solo pode estimular a decomposição do húmus devido ao aumento demasiado da população microbiana, que produz as enzimas que atacam a matéria orgânica nativa do solo, ocasionando perdas de carbono. Entretanto, o autor observa que sucessivas aplicações poderiam recuperar e inclusive aumentar o teor de matéria orgânica do solo.

### **2.3 Adsorção**

Um dos processos que controla a biodisponibilidade de metais é a adsorção, que pode ser influenciada por diversos atributos do solo. A adsorção pode ser definida como o acúmulo de substância ou material na interface entre a superfície sólida e a solução (SPOSITO, 1989).

O processo de adsorção determina a quantidade de nutrientes, metais, pesticidas e outros compostos orgânicos que são retidos na superfície do solo e, portanto, é um dos processos primários que afetam o transporte de nutrientes e contaminantes do solo (SPARKS, 1995). Para Alloway (1990) a adsorção é o processo químico mais importante que afeta o comportamento e a biodisponibilidade de metais no solo, por este motivo a importância dada ao estudo da adsorção. Enfatizando este ponto Ford et al. (2001) afirmam que embora vários processos possam ocorrer simultaneamente (adsorção, dessorção, precipitação, complexação, oxi-redução, dissolução, etc.) são os mecanismos de adsorção que controlam a disponibilidade e solubilidade dos metais no solo. Segundo Linhares et al. (2010) a complexidade das reações envolvidas nesse processo deve-se às diversas propriedades do solo, como por exemplo, pH, textura, potencial redox, composição das argilas, matéria orgânica, capacidade de troca catiônica (CTC), dentre outras. De acordo com Camargo et al. (2001) diversos mecanismos estão envolvidos na adsorção dos elementos, destacando-se a troca iônica, a adsorção específica e a complexação com material orgânico do solo.

O processo de adsorção ocorre nos grupamentos funcionais que se localizam nas superfícies externas da fase sólida do solo. Os principais grupos existentes nos compostos orgânicos são: carboxila (-COOH), carbonila (=C=O), amino (-NH<sub>2</sub>),

sulfidril (-SH), hidroxila fenólica (anel aromático-OH) e a hidroxila alcóolica (-OH), que são justamente os sítios, que podem adsorver os metais em solução (MOREIRA et al., 2012). Os principais grupos funcionais existentes nas superfícies externas dos minerais de argila e dos óxidos e hidróxidos são: o aluminol (Al-OH), o silanol (Si-OH) e os sítios de Lewis, que se formam pela união entre uma molécula de água com qualquer cátion metálico existente na superfície desses compostos. Todos esses grupos podem atrair ou liberar prótons (ERNANI, 2008). As forças envolvidas no processo de adsorção podem ser fracas, caracterizadas por interações físicas, envolvendo forças de *van der waals* e mecanismos eletrostáticos ou altamente estáveis, principalmente quando reações químicas de alta energia estão envolvidas (SPARKS, 1995).

Foi observado por Egreja Filho (2000) em estudos de adsorção de metais à superfície de minerais sintetizados, uma forte afinidade de Ni com a goethita e a gibsitita, além da ocorrência de difusão do metal no interior do primeiro mineral, devido a falhas ou poros na sua superfície. Esses poros podem ser selados pelas precipitações de  $Fe^{3+}$ , reduzindo ainda mais a disponibilidade do metal (SHWERTMANN et al., 1985). Fazendo com que os metais ligados às formas oxídicas tornem-se cada vez menos disponíveis e que os solos ricos nesses minerais como os Latossolos sejam bons adsorventes de metal (REIS, 2002). No solo, o soluto pode ser adsorvido de forma rápida ou lenta nas superfícies mais próximas à medida que se difunde através dos microporos, alcançando superfícies mais distantes ou sítios intracristalinos (HARTER; NAIDU, 2001).

Para a relação matemática entre a concentração do metal pesado na fase líquida e a concentração do metal na fase sólida, em uma situação de equilíbrio definida pela equivalência dos potenciais químicos de ambas as fases é dado o nome de isoterma (BRADL, 2004). Segundo Soares (2004) para a relação gráfica entre a concentração do metal adsorvido pela fase sólida e aquela da solução do solo dá-se o nome de isoterma de adsorção, as mais usuais são as isotermas de Langmuir e Freundlich.

## **2.4 Níquel**

Um dos elementos traço presente no lodo de esgoto é o níquel, que geralmente se apresenta em grande quantidade em resíduo originário de regiões

mais industrializadas. O níquel tem como principal origem geoquímica as rochas magmáticas (máficas e ultramáficas ver TABELA 4) que podem conter até 3600 mg kg<sup>-1</sup> do elemento. Sua concentração na crosta terrestre é em média 0,018% (MATIAZZO-PREZOTTO, 1994). O Ni é tóxico para diversas plantas, mas sua toxicidade pode ser atenuada na presença de Ca<sup>2+</sup> ou até agravada pela presença de Mg<sup>2+</sup> (PROCTOR; BAKER,1994). Visto que, o pH do solo pode afetar a disponibilidade de metais para as plantas de forma inversamente proporcional, portanto quanto maior o pH menor será a disponibilidade (WU et al., 2006). O magnésio, assim como o cálcio apresentam propriedades químicas próximas, como raio iônico, valência, grau de hidratação e mobilidade, fazendo com que haja competição pelos sítios de adsorção no solo, e na absorção pelas raízes, como consequência, a presença de um pode prejudicar os processos de adsorção e absorção do outro (ORLANDO FILHO et al., 1996). O referido metal também pode ser incorporado ao solo através do uso de calcários e de fertilizantes fosfatados, que podem conter até 300 mg kg<sup>-1</sup> do metal (REIS, 2002).

Em biossólidos a presença de níquel se deve aos esgotos de indústrias, que o utilizam em ligas metálicas, em baterias e componentes eletrônicos, cosméticos e catalisadores (MACGRANTH, 1995; BERTONCINI, 2002). Assim como, em tintas, hidrogenação de óleos, recobrimento de superfícies metálicas por eletrólise e substâncias orgânicas (ASTDR, 2005). O níquel é encontrado na solução do solo principalmente na forma do aquacomplexo Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> (MELLIS, 2006).

O Níquel satisfaz os critérios de essencialidade o que o caracteriza como micronutriente, apesar do seu potencial tóxico (MALAVOLTA, 1994), portanto a sua concentração é que nos dirá se o níquel está sendo tóxico ou não no ambiente. O níquel (Ni) é constituinte da metaloenzima urease que desdobra a ureia [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] hidroliticamente em amônia (NH<sub>3</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), além de participar do processo de fixação biológica de nitrogênio (RODAK et al. 2013).

Oliveira (1995) ressalta que o Ni é um dos metais que vêm ocorrendo em altas concentrações nos biossólidos brasileiros. A fitodisponibilidade do Ni é influenciada por diversos fatores entre eles estão pH e teor de carbono orgânico (MATIAZZO-PREZOTTO, 1994; MELLIS, 2006). Os cátions metálicos, incluindo Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, tendem à formação de ligações

químicas do tipo covalente para a formação de complexos e precipitados insolúveis, por exemplo, com ligantes inorgânicos como o Cr e S<sup>2-</sup>, e com sítios de superfície dos minerais que podem formar ligações covalentes (SOARES, 2004).

De acordo com McGrath (1995), a reação do solo exerce grande influência na retenção do Ni, que se precipita facilmente na superfície dos óxidos. O elemento encontra-se ligado ao sulfato em solos ácidos e na forma de carbonatos e complexos orgânicos em solos com pH até 8,0 (REIS, 2002).

O Ni apresenta grande afinidade por materiais orgânicos, principalmente quando esses são adicionados aos solos (SENESI et al., 1989; EGREJA FILHO, 2000). Dentre os complexos formados, os mais encontrados são: NiSO<sub>4</sub>, NiOH<sup>+</sup>, organo-complexos com ácido fúlvico e com ácido cítrico, também podendo ser encontrado complexado com óxidos de Fe e Al (UREN, 1992).

O níquel na forma solúvel é prontamente absorvido pelas raízes e apresenta grande mobilidade na planta. Isso irá depender da espécie vegetal (SAUERBECK; HEIN, 1991), assim como, das propriedades do solo como o pH (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Tabela 4. Teor natural de elementos potencialmente tóxicos nos principais tipos de rochas e na solução do solo.

| Elemento | Crosta                         | Rochas Ígneas |        |            | Rochas Sedimentares |         |          | Soluçã<br>o do<br>solo |
|----------|--------------------------------|---------------|--------|------------|---------------------|---------|----------|------------------------|
|          | Terrestre                      | Ultramáfica   | Máfica | Graníticas | Carbonato           | Arenito | Folhelho |                        |
|          | e                              | s             | s      |            | s                   | s       | s        |                        |
|          | -----mg kg <sup>-1</sup> ----- |               |        |            |                     |         |          | mmol L <sup>-1</sup>   |
| As       | 1,5                            | 1             | 1,5    | 1,5        | 1                   | 1       | 13       | 0,01                   |
| Cd       | 0,1                            | 0,12          | 0,13   | 0,009      | 0,028               | 0,05    | 0,22     | 0,04                   |
| Co       | 20                             | 110           | 35     | 1          | 0,1                 | 0,3     | 19       | 0,08                   |
| Cr       | 100                            | 2980          | 200    | 4          | 11                  | 35      | 90       | 0,01                   |
| Cu       | 50                             | 42            | 90     | 13         | 5,5                 | 30      | 39       | 1                      |
| Hg       | 0,05                           | 0,004         | 0,01   | 0,08       | 0,16                | 0,29    | 0,18     | 0,0005                 |
| Ni       | 80                             | 2000          | 150    | 0,5        | 7                   | 9       | 68       | 0,17                   |
| Pb       | 14                             | 14            | 3      | 24         | 5,7                 | 10      | 23       | 0,005                  |
| Se       | 0,05                           | 0,05          | 0,13   | 0,05       | 0,03                | 0,01    | 0,5      | 0,06                   |
| Zn       | 75                             | 58            | 100    | 52         | 20                  | 30      | 120      | 0,08                   |

Fonte: Soares (2004), adaptado de Alloway (1995) e Wolt (1994)

Reis (2002), em estudo de distribuição e biodisponibilidade do Ni aplicado ao solo como  $\text{NiCl}_2$  e bio-sólido, verificou que o Ni se concentrou na fração residual (Figura 1), mostrando que o Ni se encontra predominantemente na fração residual, seguida pelas frações: óxido, matéria orgânica e carbonatos. Apesar deste metal ser encontrado preferencialmente na fração residual (MCGRATH; CEGARRA, 1992; GOMES, 1996; PIERRISMAR, 1996), deve-se considerar a ineficiência de extratores utilizados no procedimento para extrair por completo o níquel presente na fração orgânica e/ou óxidos.

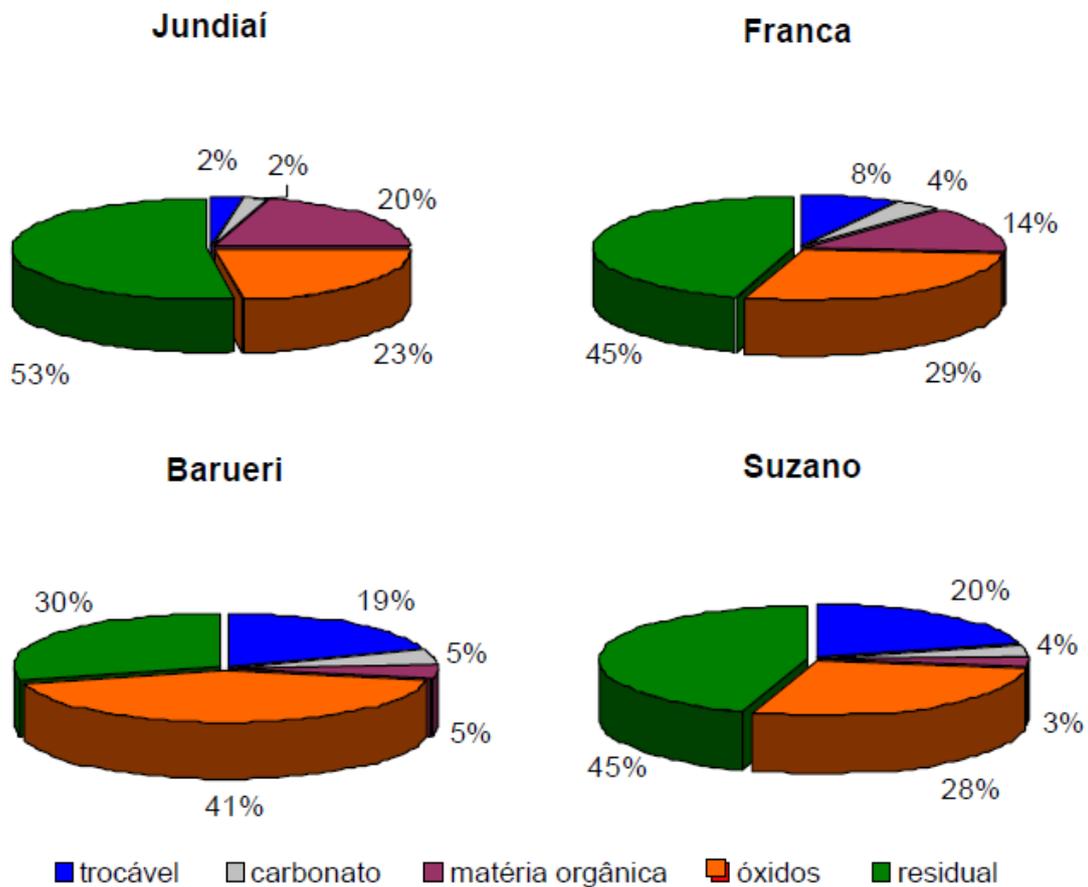


Figura 1. Ni ligado às diversas frações extraíveis de bio-sólidos de diversas regiões.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Histórico da área experimental

O experimento foi instalado em área experimental que localiza-se na Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP - Câmpus de Jaboticabal – SP, sendo instalado em novembro de 1997, adotou-se o delineamento experimental em blocos casualizados (DBC), com quatro tratamentos e cinco repetições, totalizando 20 unidades experimentais de 60 m<sup>2</sup> (6 m x 10 m) cada, com área útil de 32 m<sup>2</sup>. A área experimental recebeu calcário dolomítico para elevação da saturação por bases para 70% (RAIJ; CANTARELLA, 1997), no primeiro ano de experimentação em todas as parcelas e a partir do nono ano apenas nas parcelas do tratamento que não recebeu lodo de esgoto.

O solo na área do experimento é um Latossolo Vermelho eutroférico típico (LVef), textura argilosa, A moderado caulínico-oxídico, localizado a 550 m acima do nível do mar, nas seguintes coordenadas geográficas: latitude 21° 14' 46,81" S e longitude 48° 17' 07,85" W (MELO et al., 2004; EMBRAPA, 2006), na qual foi determinada no quinto ano de experimento a composição granulométrica do LVef especificados na Tabela 5. O clima na região é classificado, segundo Köppen, como subtropical de inverno seco (Aw) (VOLPE; CUNHA, 2008).

Em 1997 os tratamentos adotados foram: 0,0 (testemunha, sem aplicação de LE e fertilizantes minerais); 2,5; 5,0 e 10 t ha<sup>-1</sup> de LE (base seca). A partir do segundo ano de experimentação, optou-se por adubar o tratamento testemunha de acordo com a análise de fertilidade do solo e as recomendações de adubação contidas em Raij e Cantarella (1997).

A partir do quarto ano, com base nos resultados até então obtidos, optou-se por alterar a dose 2,5 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto para 20 t ha<sup>-1</sup> pela falta de resposta da menor dose em relação as demais doses utilizadas no experimento. Se tornando então, no ano de 2000 os tratamentos: T0 = testemunha, com adubação mineral; T5 = 5 t ha<sup>-1</sup> de LE, T10 = 10 t ha<sup>-1</sup> de LE e T20 = 20 t ha<sup>-1</sup> de LE (base seca). Estes tratamentos foram estabelecidos de modo que o LE fornecesse 0 (T0), 100 (T5), 200 (T10) e 400% (T20) do nitrogênio exigido pela cultura do milho, na época

admitindo-se que 1/3 do nitrogênio contido no LE se encontrava disponível para as plantas.

Tabela 5. Valores médios da composição granulométrica ( $\text{g kg}^{-1}$ ) em diferentes camadas de Latossolo Vermelho eutrófico, textura argilosa (LVef).

| Fração       | 0 – 10         | 10 - 20 |
|--------------|----------------|---------|
|              | ------(m)----- |         |
| Argila       | 485            | 508     |
| Silte        | 297            | 281     |
| Areia Total  | 219            | 212     |
| Areia grossa | 90             | 86      |
| Areia fina   | 129            | 126     |

Fonte: MELO et al. 2004.

O milho (*Zea mays* L.) foi à cultura utilizada nos seis primeiros anos agrícolas, sendo que no 7º e 8º anos utilizou-se, respectivamente, o girassol (*Helianthus annuus* L.) e a crotalária (*Crotalaria juncea* L.), visando à rotação de cultura. A partir do 9º ano agrícola a cultura foi novamente o milho, permanecendo até o décimo quinto ano.

### 3.2 Ano agrícola 2011/12

#### 3.2.1 Parte de campo - Condução do experimento.

Inicialmente, ou seja, antes da instalação do experimento foram coletadas, na profundidade de 0,0 a 0,20 m amostras simples de solo de cada parcela, as quais foram usadas para obtenção de amostras compostas para fins de caracterização dos atributos químicos (TABELA 6). As amostras foram secas ao ar e à sombra, destorroadas, tamisadas em peneira de malha 2 mm (TFSA) e acondicionadas em sacos plásticos. As análises químicas de fertilidade foram realizadas, pelo Departamento de Solos e Adubos, FCAV/UNESP, Câmpus de Jaboticabal, o qual está ligado ao Programa de Qualidade de Análise de Solo do Sistema IAC – Instituto Agrônômico de Campinas, segundo os métodos de Raij et al. (2001). Com base nos

resultados obtidos (Tabela 6), foi feito o cálculo da fertilização mineral do tratamento que não recebeu lodo de esgoto de acordo com Rajj e Cantarella (1997).

Tabela 6. Atributos químicos do Latossolo Vermelho eutroférico textura argilosa (LVef), antes da instalação do experimento no ano agrícola 2011/12.

| Lodo de Esgoto <sup>(1)</sup> | pH em CaCl <sub>2</sub> | MO<br>g dm <sup>3</sup> | P <sub>resina</sub><br>mg dm <sup>3</sup> | K   | Ca | Mg | H+Al<br>-----Mmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> ----- | SB   | T    | V<br>% |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|---|-----|----|----|---|------|------|--------|
| 0 <sup>(2)</sup>              | 5,4                     | 26                      | 100                                       | 4,0 | 40 | 17 | 34  | 61   | 95   | 64     |
| 5                             | 5,1                     | 22                      | 34  | 2,6 | 23 | 15 | 38  | 40,6 | 78,6 | 52     |
| 10                            | 5,2                     | 26                      | 86  | 3,1 | 28 | 16 | 38  | 47,1 | 85,1 | 55     |
| 20                            | 4,7                     | 26                      | 88  | 2,3 | 21 | 13 | 52  | 36,3 | 88,3 | 41     |

(1) Doses utilizadas em cada tratamento (t ha<sup>-1</sup>), após 14 anos de experimento.

(2) Fertilização mineral. MO = matéria orgânica; SB = soma de bases; CTC = capacidade de troca de cátions; V = saturação por bases.

O lodo que foi utilizado no experimento foi obtido junto a estação de tratamento da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), localizada em Monte Alto, SP. O material foi submetido a caracterização química, em amostras compostas formadas por seis amostras simples, coletadas em diferentes pontos da massa do resíduo (ABNT, 2004), assim como determinação de nitrogênio, fósforo, potássio que foi determinada pelo método de Kjeldahl (MELO, 1974), por espectrofotometria (MALAVOLTA et al., 1997) e fotometria de chama (SARRUGE; HAAG, 1974), respectivamente. Os demais elementos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica no extrato da digestão com HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HCl, segundo método 3050b (USEPA, 1996).

O lodo foi aplicado superficialmente, sendo distribuído uniformemente na área total do experimento e incorporado por meio de gradagem leve (0,0-0,10 m de profundidade). Após este procedimento, as parcelas foram sulcadas em espaçamento de 0,90 m e então aplicada a fertilização mineral de acordo com a análise química do solo, e caracterização química do lodo (ano agrícola 2011/2012 obteve-se: NPK; Mo=0,0079; B=0,25; Pb=0,105; Cd=1,62; Mn=0,074; Ni=0,019; Cu=0,191; Zn=0,57; Mg=1,89; Ca=1,49; Cr=0,053), foi aplicada no sulco de semeadura, utilizando-se, no tratamento que não recebeu lodo de esgoto, N e K, sendo utilizados como fontes desses nutrientes o sulfato de amônio (20% N) e o

cloreto de potássio (60% K<sub>2</sub>O). Nas parcelas que receberam as doses 5, 10 e 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto, foram aplicados somente K<sub>2</sub>O.

Aos 60 dias após a emergência (DAE) das plantas foi feita a amostragem do solo nas profundidades de 0,0-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m para análise química. Foram coletadas 10 amostras simples por parcela (5 ao lado da linha de semeadura e 5 nas entrelinhas), as quais foram juntadas e homogeneizadas, formando uma amostra composta representativa da parcela. As amostras foram secas ao ar e na sombra, destorroadas, passadas em peneira com 2 mm de abertura de malha e armazenadas em câmara seca.

A cultura escolhida para implantação no experimento foi novamente o milho (*Zea mais* L.) utilizando-se o híbrido BT Impacto Viptera. Semeado após a fertilização mineral, realizando-se o desbaste quando as plântulas apresentaram cerca de 0,20 m de altura deixando 5 - 7 plantas m<sup>-1</sup>. Aos 25 e aos 40 dias após a semeadura, foi realizada a adubação de cobertura com N e K.

Na adubação de cobertura, foram aplicados N e K<sub>2</sub>O nas parcelas dos tratamentos testemunha, e somente K<sub>2</sub>O nas parcelas do tratamento com 5 t ha<sup>-1</sup>; 10 t ha<sup>-1</sup> e 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto. As fontes de nutrientes utilizadas nas coberturas foram sulfato de amônio (20% N) e cloreto de potássio (60% K<sub>2</sub>O).

Aos 60 DAE, foram coletadas amostras de folhas para fins de diagnose foliar. Em cada parcela, foram colhidas a folha abaixo e oposta à primeira espiga (MALAVOLTA et al., 1997) de 20 plantas aleatórias das linhas centrais do experimento, excluindo-se a bordadura.

A amostragem de plantas inteiras (parte aérea) foi realizada aos 90 DAE das plantas, sendo retiradas, aleatoriamente, 5 plantas por parcela. Foi retirada a planta sem sistema radicular.

As amostras de folhas e de plantas inteiras foram lavadas. Após a lavagem, as amostras foram acondicionadas em sacos de papel perfurados e colocadas para secar em estufa com circulação forçada de ar e mantidas a 60-70°C até obtenção de massa constante. Depois de secas, foram pesadas, moídas em moinho tipo Willey equipado com facas de inox e peneira de 40 mesh, também em inox, acondicionadas em sacos de polietileno devidamente identificados e armazenadas em freezer até a realização das análises.

Os grãos foram amostrados aos 125 DAE das plantas, coletando-se as espigas das plantas, em 3 m lineares na linha central de cada parcela excluindo-se as bordaduras. As espigas foram debulhadas e os grãos foram secos em estufa com circulação forçada de ar (60-70 °C) até obtenção de massa constante, pesados, moídos e armazenados da mesma forma que demais partes vegetais.

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

### **3.2.2 Parte laboratorial – Análises químicas**

#### **3.2.2.1 Análises químicas nas amostras de solo**

Para a determinação dos teores de Níquel pseudototal (denominado pseudototal, já que o método de digestão utilizado não promove a dissolução da fração mineral do solo) as amostras de solo foram submetidas à digestão com HNO<sub>3</sub>. Utilizou-se 0,5 g de solo, adicionando 10 mL de HNO<sub>3</sub> e posto à digestão em forno microondas por 1h. Após esse processo diluiu-se a amostra com água deionizada e filtrou-se, para leitura em espectrofotômetro de absorção atômica segundo método 3051a (USEPA, 2007).

O teor disponível de Níquel no solo foi quantificado, utilizando-se solução de DTPA como descrito por Lindsay e Norvell (1978), utilizando-se 5 g de solo, adicionando 25 mL da solução de DTPA, e colocado a agitar por 2 horas, após isso foi realizado filtragem e leitura em espectrofotômetro de absorção atômica.

A extração e fracionamento da matéria orgânica para a distribuição do Níquel nas frações da matéria orgânica do solo foram realizadas por uma modificação do método de Dabin (1971), de acordo com Duarte (1994), que consiste na extração com água deionizada da fração solúvel e extração das substâncias húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina) das amostras do solo por uma solução alcalina (0,1 mol L<sup>-1</sup> em NaOH), seguindo-se o fracionamento do extrato obtido em ácidos fúlvicos e húmicos, acidificando o extrato alcalino com o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado até pH 1. Considerando que a solubilidade das frações são: básico, ácido/básico e insolúvel para ácido húmico, ácido fúlvico e humina respectivamente. Extraída a substância

húmica tomou-se uma alíquota e adicionou-se dicromato de potássio a 2% e sulfato de prata, em seguida aqueceu-se em chapa a 200°C, após esse processo completou-se o volume para 75 mL, adicionaram-se 2,5 de ácido ortofosfórico e 1 mL de difenilamina, e então titulou-se com sulfato ferroso amoniacal, anotando-se os valores gastos.

Para a determinação de Níquel em cada fração da matéria orgânica foi empregada a metodologia 3050b proposta pela Usepa (1996), que consiste na digestão em  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$  de 10 mL (úmido) de cada fração, sendo a leitura das concentrações dos metais realizada por espectrofotometria de absorção atômica.

Para estudos de adsorção de níquel foram pesados 2,0 g de terra fina seca ao ar (TFSA) e foram adicionados 20 mL de solução eletrolítica suporte 0,01 mol L<sup>-1</sup> de  $\text{NaNO}_3$  (relação 1:10), que continham 0; 12,5; 25; 50; 200; 400 e 800 mg L<sup>-1</sup> de Ni, na forma de Nitrato de Níquel ( $\text{NiNO}_3$ ), em soluções preparadas com água deionizada. O conjunto foi acondicionado em frasco e colocado sob agitação em agitador horizontal (12,57 rad s<sup>-1</sup>) por 24 h.

Após a agitação e subsequente repouso, uma alíquota de 8 mL foi tomada e levada a outro recipiente para centrifugação a 15.000 rpm por 15 min. A suspensão foi filtrada, e a concentração de Níquel remanescente no sobrenadante foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. Realizadas a partir do protocolo experimental de Harter e Naidu (2001).

Para o estudo da adequação dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais foi utilizado o software Statistic versão 7.0 que ajusta equações não lineares aos dados de adsorção, seguindo a metodologia dos mínimos quadrados. As equações dos modelos de Langmuir (1) e de Freundlich (2) são:

$$q = k b C_{eq} / 1 + k C_{eq} \quad (1)$$

$$q = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

em que:

q: quantidade de metal adsorvido ( $\mu\text{g g}^{-1}$  de solo);  $C_{eq}$ : concentração do metal na solução no equilíbrio ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ); b: capacidade máxima de adsorção ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); k:

constante relacionada com a energia de ligação do metal no solo ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ );  $K_F$  coeficiente de adsorção de Freundlich que pode sugerir a adsorção do metal no solo e “n” indica qualitativamente a reatividade dos sítios de ligação do solo (SODRÉ, 2001).

### **3.2.2.2 Análises químicas em amostras de planta.**

As plantas (folhas diagnose, planta inteira e grãos) foram submetidas a digestão com  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ , utilizando-se 2g de amostra de planta para 10mL de solução, posta para aquecer em bloco aquecedor. Realizando a leitura do elemento traço níquel em espectrofotômetro de absorção atômica. Em virtude dos teores de níquel na planta e em grãos se apresentar em valores baixos, foi necessário realizar uma digestão mais concentrada das amostras.

### **3.2 Análise estatística**

Com o programa Assistat (SILVA; AZEVEDO, 2006), os dados foram submetidos à análise de variância; quando o teste F foi significativo, houve comparação das médias utilizando o teste de Tukey em nível de significância ( $>0,05$ ).

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Solo**

No solo, as maiores concentrações de níquel pseudototal foram encontrados nas amostras que não recebeu lodo de esgoto, nas profundidades 0,05-0,10 e 0,10 a 0,20 m, para as quais tais concentrações correspondem a 107,3 e 89,16  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Enquanto que na profundidade de 0,00 a 0,05 m o tratamento submetido à maior dose de lodo de esgoto, apresentou a maior concentração de níquel pseudototal (85,86  $\text{mg kg}^{-1}$ ) conforme apresentado na Tabela 7.

As concentrações de níquel disponível para a planta permaneceu em valores baixos, não apresentando diferença significativa com o aumento da dose, Oliveira (2008) em experimento semelhante, também obteve resultados crescentes de acordo com o aumento na dose de lodo de esgoto utilizada.

Já que o potencial fitotóxico de níquel do solo pode ser afetado por vários fatores, Sauerbeck e Hein (1991) recomendam o uso do níquel disponível em lugar do níquel total, para fixar limites reguladores de níquel no solo, visto que o níquel total não indica a quantidade do metal que está disponível para ser absorvido pelas plantas. O solo é formado por diversos componentes (minerais, argilas, óxidos, matéria orgânica, etc), então o Ni total ou pseudototal poderá estar disperso e distribuído entre tais componentes e ligado a eles de diversos modos. O tipo de ligação do níquel com esses componentes do solo poderá contribuir ou não para disponibilidade à planta ou liberação deste elemento na solução do solo. Neste trabalho se evidencia que a fração disponível de níquel está em baixas concentrações.

Nas frações da matéria orgânica a camada superficial foi a que mostrou os maiores teores de níquel, tanto para ácido húmico (AH) quanto para ácido fúlvico (AF), apresentando diferença significativa somente para AH na profundidade de 0,05-0,10 m. Melo et al. (2007), estudando aplicação de LE por seis anos consecutivos em um Latossolo Vermelho distrófico, verificaram que a maior parte do Ni encontrava-se presente na fração humina, sendo observada a seguinte sequência: humina > ácido fúlvico > ácido húmico. O Níquel assim como outros metais pesados forma complexos com vários constituintes orgânicos dos solos. No entanto, estes complexos podem ocorrer em grande parte com os ácidos fúlvicos e húmicos, presentes em grandes quantidades na matéria orgânica, formando combinações insolúveis com o ácido húmico e solúveis com o ácido fúlvico (STEVENSON, 1991).

Tabela 7. Teores de Ni pseudototal, disponível e em frações da matéria orgânica em Latossolo tratado com LE.

| Tratamentos                | Ni pseudototal | Ni Disp | Ni AH   | Ni AF  |
|----------------------------|----------------|---------|---------|--------|
| Profundidade 0,00 – 0,05 m |                |         |         |        |
| T0                         | 78,76 a        | 1,09 a  | 2,12 a  | 5,99 a |
| T5                         | 71,37 a        | 1,18 a  | 1,69 a  | 2,85 a |
| T10                        | 79,23 a        | 2,03 a  | 1,22 a  | 3,24 a |
| T20                        | 85,86 a        | 2,69 a  | 2,39 a  | 3,39 a |
| DMS (5%)                   | 28,64          | 1,65    | 1,8     | 3,55   |
| Profundidade 0,05 – 0,10 m |                |         |         |        |
| T0                         | 107,3 a        | 1,14 a  | 1,89 a  | 4,37 a |
| T5                         | 75,29 b        | 1,19 a  | 1,46 ab | 3,24 a |
| T10                        | 78,74 ab       | 2,12 a  | 1,2 b   | 3,78 a |
| T20                        | 78,95 ab       | 2,72 a  | 1,56 ab | 2,72 a |
| DMS (5%)                   | 28,64          | 1,65    | 0,56    | 2,86   |
| Profundidade 0,10 – 0,20 m |                |         |         |        |
| T0                         | 89,16 a        | 1,05 a  | 2,26 a  | 3,87 a |
| T5                         | 67,62 a        | 1,11 a  | 1,59 a  | 2,75 a |
| T10                        | 77,96 a        | 2,03 a  | 1,2 a   | 3,39 a |
| T20                        | 78,49 a        | 2,25 a  | 1,57 a  | 3,6 a  |
| DMS (5%)                   | 28,64          | 1,65    | 1,32    | 4,1    |

Valores em  $\text{mg kg}^{-1}$ , **T 0** = testemunha, com fertilização química convencional; **T 5** = 5 t  $\text{ha}^{-1}$  de LE, **T 10** = 10 t  $\text{ha}^{-1}$  de LE, **T 20** = 20 t  $\text{ha}^{-1}$  de LE (base seca).

O aumento nas doses de lodo de esgoto acarretou um aumento na quantidade de carbono orgânico, sendo significativo no tratamento de 10 t  $\text{ha}^{-1}$  de LE (Tabela 8), o lodo de esgoto acrescenta ao solo quantidades consideráveis de matéria orgânica, conseqüentemente aumentando os teores de carbono orgânico. Oliveira et al. (2002) em experimento envolvendo sucessivas aplicações de lodo de esgoto em Latossolo Amarelo distrófico, cultivado com cana-de-açúcar obteve aumentos lineares nos teores de C-orgânico do solo, com as aplicações de doses crescentes de lodo de esgoto, houve um aumento na quantidade de matéria orgânica adicionada ao solo, fazendo com que haja mais reações na solução do solo, por exemplo, aumento na formação de complexos com óxidos de Fe e Al, causando uma adsorção específica (caracterizadas por apresentar ligações fortes). Além do que os solos do estado de São Paulo são caracterizados pelo imenso processo de intemperismo e dessilicização, resultando no acúmulo de óxidos de

Fe e Al, fazendo com que nesses solos haja predominância de cargas variáveis. Os sítios de carga superficial negativa dos óxidos de Fe e Al podem atrair eletrostaticamente cátions metálicos, imobilizando esses metais (ALLEONI e CAMARGO, 1995).

Tabela 8. Teor de carbono orgânico em Latossolo Vermelho eutrófico, textura argilosa (LVef), tratado com LE por 15 anos.

| Profundidade (m) | 0,05                           | 0,05 – 10 | 0,10 -20 |
|------------------|--------------------------------|-----------|----------|
|                  | -----mg kg <sup>-1</sup> ----- |           |          |
| T0               | 1,88 b                         | 1,73 b    | 1,62 a   |
| T5               | 2,83 b                         | 2,79 ab   | 2,91 a   |
| T10              | 3,8 a                          | 3,42 a    | 3,16 a   |
| T20              | 2,11 b                         | 2,32 ab   | 1,65 a   |
| CV%              | 19,86                          | 34,74     | 38,63    |

Houve um bom ajuste das equações das isotermas aos dados experimentais. Estudos de adsorção e dessorção feitos por Mellis (2006) mostram que o Ni se ajusta bem aos dois modelos utilizados.

Os parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção (Figura 2, 3, 4 e 5) de Freundlich e Langmuir não mostram diferença significativa entre as doses de LE utilizadas no experimento. O  $K_F$  variou de 0,27 a 0,42 nos Tratamentos 4 e 2 respectivamente, Alcântara e Camargo (2001) explicam que este coeficiente pode ser entendido como uma medida do equilíbrio de distribuição entre as fases sólida e líquida de um solo. Assim sendo, quanto maior a capacidade adsorptiva, maior será o  $K_F$ . A reatividade dos sítios de troca ( $n$ ) situou-se entre 0,19 e 0,29 em T5 e T20 respectivamente. Já nos parâmetros de Langmuir a adsorção máxima oscilou entre 1,33 (T2) e 1,75 (T1) e a energia de ligação ao solo ( $K_L$ ) apresentou valores de 0,07 e 0,17 para os tratamentos T0 e T5 nesta ordem (Tabela 9).

A isoterma de Freundlich apresentou coeficientes de determinação maiores que 0,90 (Tabela 9), para a de Langmuir apenas o tratamento 2 (5 t de lodo ha<sup>-1</sup>) obteve coeficiente de determinação maior que 0,90, indicando que os dados se adequam melhor à isoterma de Freundlich. Soares (2004) estudando em vários solos a retenção de metais pesados, entre esses Cd, Cu, Ni e Zn, obteve excelente ajuste dos resultados experimentais para o modelo de Freundlich, confirmando os resultados obtidos neste trabalho.

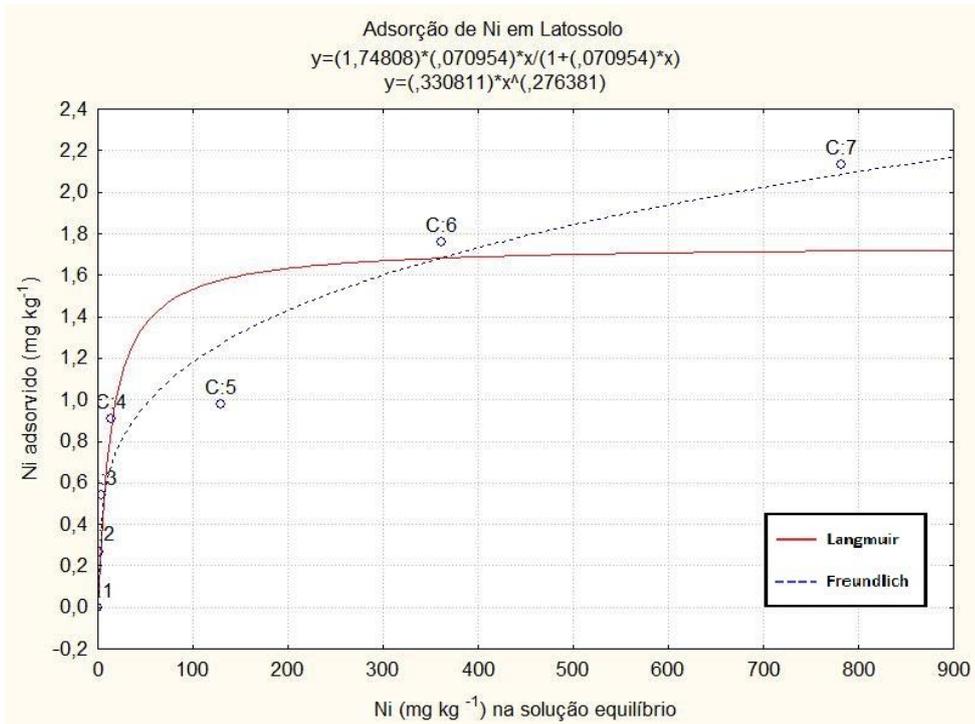


Figura 2. Isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o metal níquel. Tratamento 0 (testemunha sem LE).

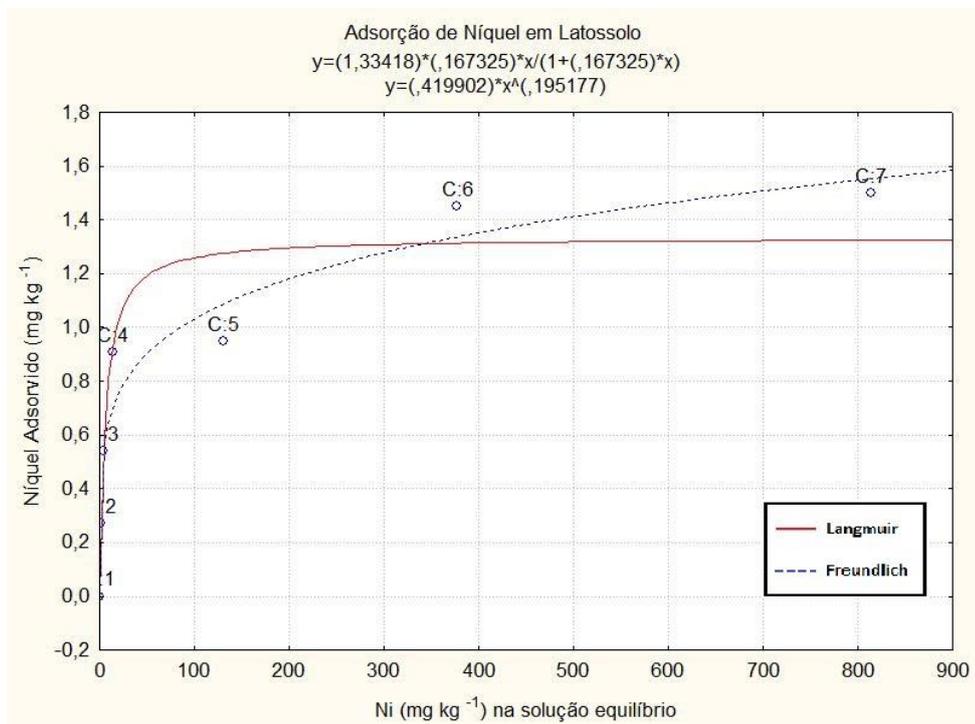


Figura 3. Isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o metal níquel. tratamento 5 (5 t ha<sup>-1</sup> de LE).

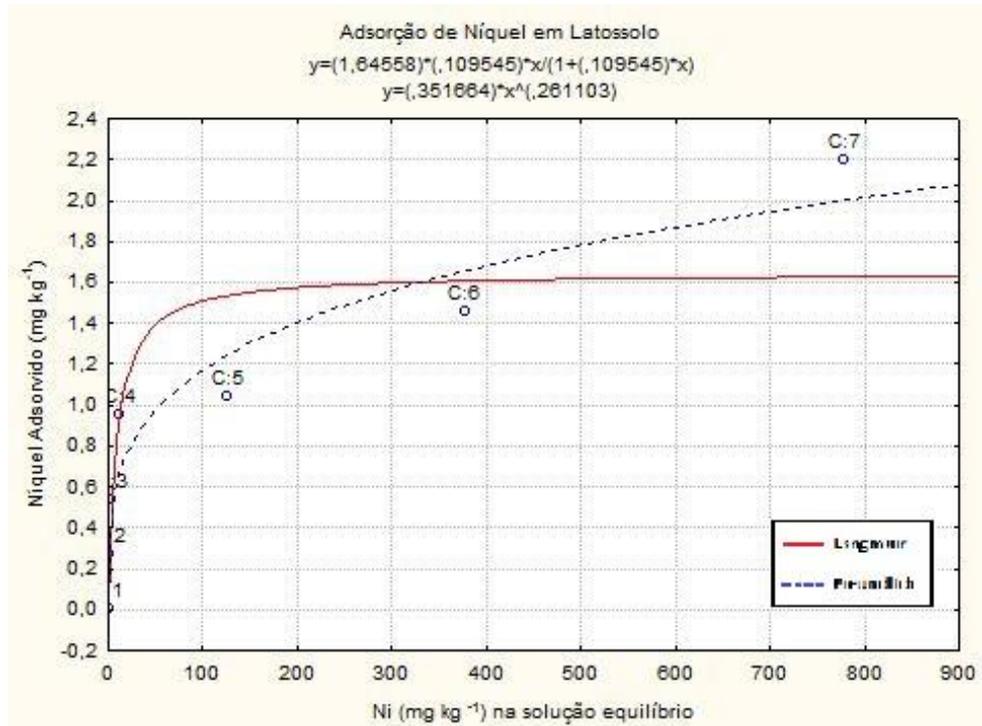


Figura 4. Isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o metal níquel. Tratamento 10 ( $10 \text{ t ha}^{-1}$  de LE)

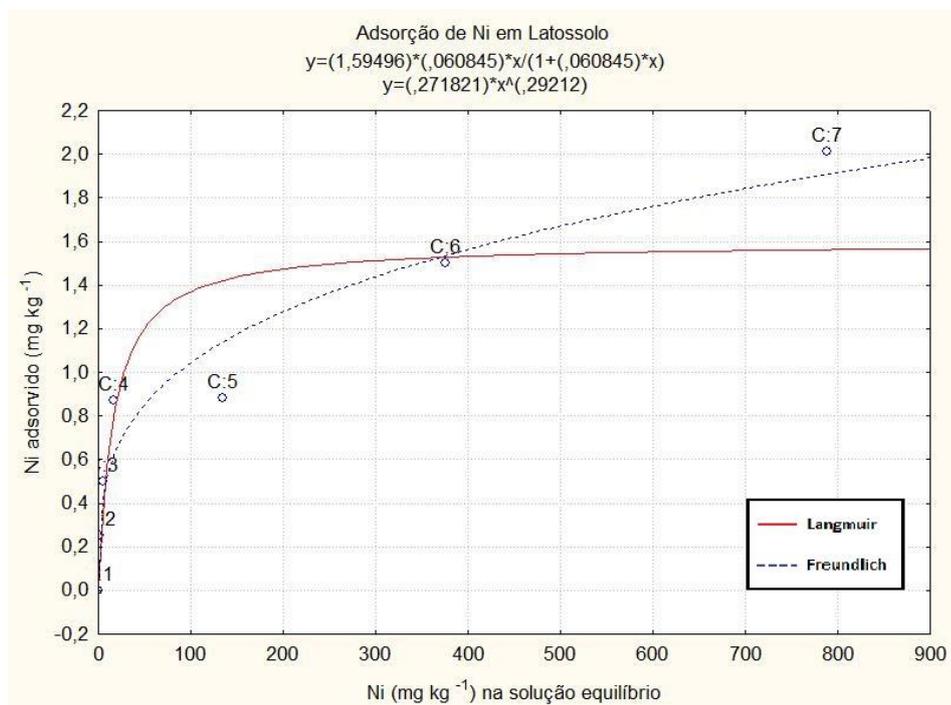


Figura 5. Isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o metal níquel. Tratamento 20 ( $20 \text{ t ha}^{-1}$  de LE).

Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir de isotermas de Freundlich e Langmuir.

|     | Kf                   | n      | R <sup>2</sup> | Ads. Máx.          | K <sub>L</sub> | R <sup>2</sup> |
|-----|----------------------|--------|----------------|--------------------|----------------|----------------|
|     | -----Freundlich----- |        |                | -----Langmuir----- |                |                |
| T0  | 0,33 a               | 0,27 a | 0,96 a         | 1,75 a             | 0,07 a         | 0,84 b         |
| T5  | 0,42 a               | 0,19 a | 0,95 a         | 1,33 a             | 0,17 a         | 0,91 a         |
| T10 | 0,35 a               | 0,26 a | 0,94 a         | 1,64 a             | 0,11 a         | 0,82 b         |
| T20 | 0,27 a               | 0,29 a | 0,95 a         | 1,59 a             | 0,06 a         | 0,83 b         |
| CV% | 83,18                | 51,98  | 47,89          | 34,96              | 38,92          | 45,03          |

Egreja Filho (2000) em experimentos com adsorção de metais à superfície de minerais sintetizados, observou uma forte afinidade do níquel com a goethita e a gibbsita, além da ocorrência de difusão do metal para o interior do primeiro, devido às falhas ou poros na sua superfície. Esses poros podem ser selados pelas precipitações de Fe<sup>+3</sup>, reduzindo ainda mais a disponibilidade do metal (SHWERTMANN et al., 1985). Diante de tal comportamento, é de se esperar que, com o tempo, os metais ligados às formas oxídicas tornem-se cada vez menos disponíveis e que os solos ricos nesses minerais, como os latossolos, sejam bons adsorventes de metal (REIS, 2002).

O comportamento do níquel no solo quando adicionado na forma de lodo de esgoto, ainda é pouco conhecida, tendo em vista o elevado teor deste elemento no lodo de esgoto, principalmente de regiões mais industrializadas, é de grande relevância o estudo envolvendo este metal, visto que, o níquel participa de um processo importantíssimo para a planta que é a fixação biológica do nitrogênio.

## 4.2 Planta

Os resultados de teores de níquel em folhas diagnose, não apresentaram diferença. Apesar dos teores de Ni pseudototal se apresentarem em valores que indicam nível de intervenção segundo CETESB (2005) na faixa de 70 a 130 mg.kg<sup>-1</sup>, não foi detectado Ni em grãos e planta de milho (planta inteira sem raiz) sendo o valor obtido abaixo do limite de detecção que para esse metal nestas partes da planta de 0,23 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 10). Mesmo concentrando as amostras não foi

possível obter teores detectáveis de Ni nestas partes da planta. A absorção de Ni é relativamente fácil, quando fornecido na forma iônica, mas diminui, quando o metal se apresenta na forma de quelato, forma considerada muito estável e, portanto, menos disponível às plantas (Silva et al., 1995).

Oliveira (2008) em experimento de longa duração em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) que recebeu lodo de esgoto por nove anos consecutivos, obteve resultados de níquel em folhas, palhas e sabugos inferiores ao limite de detecção para esse elemento traço.

Estudando o efeito do lodo de esgoto em cana-de-açúcar, Oliveira e Mattiazzo (2001) também não quantificaram 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. Melo (2012), em experimento com lodo de esgoto por 3 anos, observou que o níquel apresentou maior acúmulo nas folhas obtendo a seguinte distribuição na planta: folha>caule>palha e sabugo>grão viabilizando o consumo do milho por animais e pelo homem e confirmando os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 10. Concentração de Ni em folha diagnose, planta inteira e no grão de plantas de milho cultivadas em LVef tratado com lodo de esgoto por quinze anos.

| Tratamentos t ha <sup>-1</sup> LE | Folhas                         | Planta | Grão  |
|-----------------------------------|--------------------------------|--------|-------|
|                                   | -----mg kg <sup>-1</sup> ----- |        |       |
| 0                                 | 0,274 a                        | <0,23* | <0,23 |
| 5                                 | 0,611 a                        | <0,23  | <0,23 |
| 10                                | 0,093 a                        | <0,23  | <0,23 |
| 20                                | 0,141 a                        | <0,23  | <0,23 |
| CV%                               | 146,38                         | -      | -     |

\*Valores em mg kg<sup>-1</sup>. LE = lodo de esgoto, base seca. \* limite de detecção do método analítico. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P=0,05).

### 4.3 Produtividade

A produtividade das plantas de milho foi avaliada pela massa dos grãos, corrigindo-se a umidade para 13 %. A produtividade de grãos no Latossolo não apresentou diferenças significativas na análise de variância, seja pela aplicação de doses de LE, seja pela fertilização mineral no tratamento - testemunha.

A utilização do lodo de esgoto como fertilizante para a cultura do milho proporcionou produtividade variando entre 14,86 – 15,94 t ha<sup>-1</sup> para tratamentos que se utilizaram lodo de esgoto. Obtendo-se no tratamento testemunha com a fertilização mineral produtividade de 19,26 t ha<sup>-1</sup>. Não houve diferença significativa, de produtividade de grãos no Latossolo em teste de regressão na análise de variância, apresentando coeficiente de variação de 22,69% (Tabela 11), seja pela aplicação de doses de LE, seja pela fertilização mineral no tratamento que não recebeu lodo de esgoto (Figura 6).

A produtividade alcançada em todos os tratamentos, inclusive o que recebeu apenas fertilização mineral, superou a produtividade média nacional (5,9 t ha<sup>-1</sup>) no mesmo ano agrícola (CONAB, 2012), chegando a ser quase três vezes maior, quando considerou-se o tratamento em que foi adicionado LE, indicando a potencialidade fertilizante do resíduo como insumo para o milho. As doses de LE aplicadas durante quinze anos consecutivos, não influenciaram a produtividade do milho. Isto pode ser atribuído a um nível razoável de fertilidade já existente no solo, em virtude das aplicações consecutivas de lodo de esgoto. Neste sentido, Melo e Marques (2000) relataram a importância do lodo na ciclagem de nutrientes de plantas e o aumento da biodisponibilidade destes elementos, promovendo com isso, melhoria na fertilidade do solo e aumento na produtividade das culturas.

Tabela 11. Regressão na análise de variância da produtividade do milho cultivada em área tratada com lodo de esgoto durante 15 anos consecutivos.

| FV              | GL | SQ       | QM       | F         |
|-----------------|----|----------|----------|-----------|
| Reg. Linear     | 1  | 41,9515  | 41,9515  | 3,0498 ns |
| Reg. Quadrática | 1  | 17,6532  | 17,65322 | 1,2833 ns |
| Reg. Cúbica     | 1  | 0,1289   | 0,1288   | 0,0094 ns |
| Tratamentos     | 3  | 59,7336  | 19,9112  | 1,4475 -- |
| Resíduo         | 16 | 220,0904 | 13,7556  | -         |
| Total           | 19 | 279,824  | -        | -         |

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade ( $p < .01$ )

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $.01 \leq p < .05$ )

ns não significativo ( $p \geq .05$ )

A maior disponibilidade de nutrientes no solo decorrente da aplicação de lodo de esgoto pode levar a um melhor desenvolvimento da planta e conseqüentemente maior produtividade das culturas. Entretanto, em função da composição do lodo, nem sempre é mantido o equilíbrio adequado entre os diferentes nutrientes, de

modo que, mesmo havendo aumento na disponibilidade de alguns nutrientes, a planta poderá não responder (MELO; MARQUES, 2000).

Em experimento com doses crescentes (32, 64 e 96 t ha<sup>-1</sup> em base úmida), Favaretto et al. (1997) concluíram que a adubação mineral recomendada para o milho foi responsável pela maior produção de grãos, mas não houve diferença em relação aos tratamentos que utilizaram o lodo. Deschamps e Favaretto (1997) obtiveram os mesmo resultados para o tratamento com adubação mineral, em cultura do girassol e do feijão.

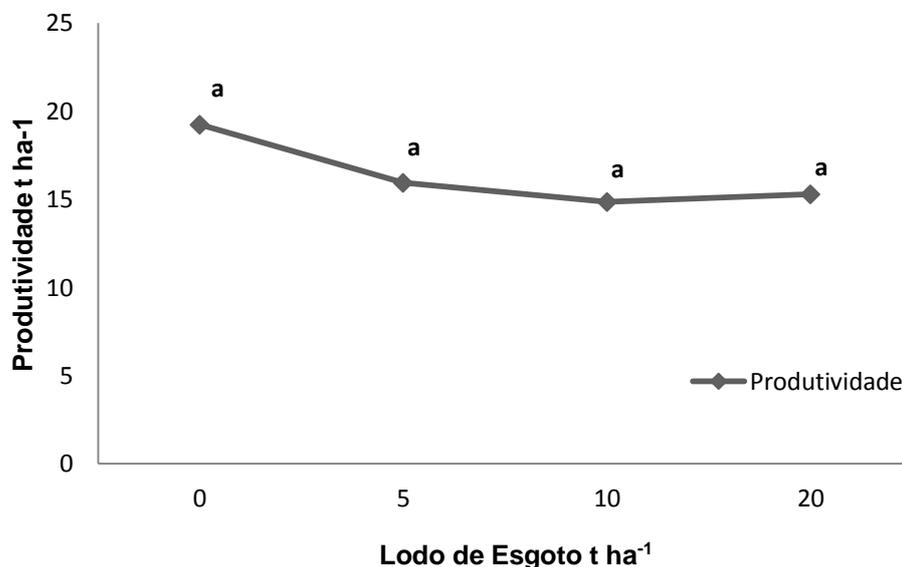


Figura 6. Produtividade de grãos de milho cultivado em LVEf no seu décimo quinto ano de experimento com lodo de esgoto (CV = 22,69%).

O LE não pode ser considerado um fertilizante orgânico substituto da adubação convencional, visto que é um resíduo que apresenta déficit de K, porém este deve ser visto como complemento desta adubação, no sentido de reduzir o uso de fertilizantes químicos, para então reduzir os custos com insumos.

## 5. CONCLUSÕES

- Os teores de Ni pseudototal, disponível, em ácido húmico e em ácido fúlvico não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos com doses crescentes de lodo de esgoto.
- Houve um aumento no aporte de carbono orgânico, com o aumento das doses de lodo de esgoto.
- Os dados experimentais se adequaram melhor à isoterma de Freundlich, apresentando coeficientes de determinação  $R^2 > 0,90$ .
- O Ni somente foi detectado nas folhas diagnose de plantas de milho cultivadas em LVeF tratado com lodo de esgoto.
- A produtividade obtida em todos os tratamentos foi superior à produtividade média nacional no mesmo ano agrícola.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004: resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 1987. 63p.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007: Resíduos sólidos** – Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 21p.

Agency for Toxic Substances and Disease Control (ATSDR). Toxicological Profile Information Sheet (<http://www.atsdr.cdc.gov/>). acessado em set/2013.

ALCÂNTARA, M.A.K. de; CAMARGO, O.A. de;. Isotermas de adsorção de freundlich para o crômio (iii) em latossolos. **Scientia Agricola**, v.58, n.3, p.567-572, jul./set. 2001.

ALLOWAY, B. J. Soil processes and the behaviour of metals In: Alloway, B. J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. Londres: Blackie Academic e Professional, 1995. 368p.

ALLOWAY, B.J. The originals of heavy metals in soils. In: Alloway, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. New York, John Wiley, 1990. P.29-39.

BARBOSA, G. M. DE C.; TAVARES FILHO, J. Uso agrícola do lodo de esgoto: influência nas propriedades químicas e físicas do solo, produtividade e recuperação de áreas degradadas. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 27, n. 4, p. 565-580, out./dez. 2006.

BENITES, V.M.; MADARI, B.; MACHADO, P.L.O. de A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo**. Comunicado Técnico 16, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, Rio de Janeiro. ISSN 1517-5685. Out/2003.

BERTOCINI, E. I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni, e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólido: extração seqüencial, fitodisponibilidade e caracteriç o de substâncias húmicas**. 2002. 195p. Tese (Doutorado na área de concentração em solos e nutrição de plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and constituents. **Journal of Colloid and interface Science**, v.277, v. , p.1-18, 2004).

BRAIDA, J. A.; REICHERT, J. M.; VEIGA, M.; REINERT, D. J. Resíduos vegetais na superfície e carbono orgânico do solo e suas relações com a densidade máxima

obtida no ensaio Proctor. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.30, n.4, p.605-614, 2006.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. Van; ABREU, C. A. (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. Cap 5, p. 89-124.

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

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de diretoria Nº195-2005-E, de 23 de novembro de 2005**. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf). acesso em 05 maio de 2013.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de grãos (safra 2011/2012). Sétimo levantamento. Abril de 2012. Disponível em: [http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12\\_04\\_11\\_15\\_04\\_18\\_boletim\\_abril\\_2012.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_04_11_15_04_18_boletim_abril_2012.pdf) acesso em 27 de dez/13.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>, acesso em 05 maio de 2013.

CRIPPS, R. W. ; MATOCHA, J. E. Effects of sewage application to ameliorate iron deficiency of grain sorghum. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 22, p. 1931-1940, 1991.

DABIN, B. Étude d'une méthode d'extraction de la matière humique du sol. **Science du Sol**, v.1, p. 47-63, 1971.

DESCHAMPS, C.; FAVARETTO, N. Efeito do lodo de esgoto complementado com fertilidade mineral na produtividade e desenvolvimento da cultura de feijoeiro e do girassol. **Sanare**, Curitiba, v.8, n.8, p.33-38, 1997.

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

EGREJA FILHO, F. B. **Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do modelo.** Viçosa, 2000. 287p. Tese (doutorado) Universidade Federal de Viçosa.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.

ERNANI, P.R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes.** Lages, 2008. 230p.

FAVARETTO, N.; DESCHAMPS, C.; DAROS, E.; PISSAIA, A. Efeito do lodo de esgoto na fertilidade do solo e no crescimento e produtividade de milho (*Zea mays* L.). **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, Curitiba, v.40, n.4, p.837-848, 1997.

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

GOMES, P.C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentração de metais em Latossolo Vermelho amarelo.** Viçosa, 1996. 161p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa.

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**, Santa Maria, v. 36, n. 6, p. 1689-1695, nov./dez. 2006.

HARTER, R. D.; NAIDU, R. Na assessment of environmental and solution parameter impacto n trace-metal sortion by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.65, n.3, p.597-612, 2001.

KABATA-PENDIAS, A. e PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** 3. ed. Boca Raton : CRC. 1985.

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

LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; BELLIS, V.M.; SANTOS, E.A.; IANHEZ, R. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. **Acta Agronomica**, v. 59, n. 3, p 303-315, 2010.

LUDUVICE, M. **Gestão de biossólidos e o MERCOSUL**. In: **Seminário sobre gerenciamento de biossólidos do MERCOSUL**. 1., Curitiba, 1998. Palestras. Curitiba: SENEPAR/ABES, 1998. P.9-10.

MACÊDO, L.S. E MORRIL, W.B.B.; Origem e comportamento dos metais fitotóxicos: revisão da literatura; **Tecnologia & Ciência Agropecuária**, João Pessoa, v.2, n.2, p. 29-38, 2008.

MALAVOLTA, E. Elementos benéficos e tóxicos. In: **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006. cap. 5, p. 418-511.

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

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

MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C.; CAMARGO, O.A. Copper, nickel and zinc phytoavailability in an oxisol amended with sewage sludge and liming. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 4, p. 747-754, oct./dec. 2003a.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. **Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionado a solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. 1994. 197p. (Tese de livre Docência) Escola superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

Mc GRATH, S. P. CEGARRA, J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term application of sewage sludge. **Journal of Soil Science**, v.43, p.313-321, 1992.

Mc GRATH, S. P. Chromium and nickel In: Alloway, B.J (Ed.) **Heavy metals in soils**. London: Blackie Academic and Professional Publishers, 1995. p. 152-178.

MELLIS, E. V. **Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em solo tratado com lodo de esgoto**. 2006. 174p. (Tese de Doutorado) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2006.

MELO, V.P.; BEUTLER, A.N.; SOUZA, Z.M.; CENTURION, J.F.; MELO, W.J. Atributos físicos de latossolos adubados durante cinco anos com biossólido. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 1, p. 67-72, jan. 2004a.

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 do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p.109-141

MELO, W.J. **Varição do N-amoniaco e N-nítrico em um Latossolo Roxo cultivado com milho (*Zea mays* L.) e com labe-labe (*Dolichos lab lab* L.)**. 1974. 104f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Universidade de São Paulo, Piracicaba.

MELO, W.J.; AGUIAR, P.S.; MELO, G.M.P.; MELO, V.P. Nickel in a tropical soil treated with sewage sludge and cropped with maize in a long-term field study. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 39, n. 6, p. 1341–1347, jun. 2007.

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

MOREIRA, D.A.; SOUZA, J.R.de; REIS, E.; GARIGLIO, H.A.; REIS, C. Estudo da adsorção simultânea de cobre, níquel e zinco por vermicomposto utilizando planejamento fatorial. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v.9; n.2; p.216-227, 2012.

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

NOGUEIRA, T.A.R.; SAMPAIO, R.A.; FONSECA, I.M.; FERREIRA, C.S.; SANTOS, S.E.; FERREIRA, L.C.; GOMES, E.; FERNANDES, L.A. Metais pesados e patogenos em milho e feijao caupi consorciados, adubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 11, n. 3, p. 331-338, maio/jun. 2007.

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

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

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

ORLANDO FILHO, J.O.; BITTERN COURT, V.C.; CARMELLO, Q.A.C. BEAUCLAIR, E. G. F.; Relações K, Ca e Mg de solo areia quartzosa e produtividade da Cana-de-açúcar. STAB: **Açúcar, álcool e subprodutos**. Piracicaba v. 14, n.5, p.13-17, 1996.

PIERRISNARD, F. **Intact de l' amendement des boues residuaires de la ville de Marseille sur de sols a vocation agricole: comportement du Cd, Cr, Ni, Pb e Zn des hydrocarures et des composés polares**. Marseille, 1996. 408p. These (Docteus Géosciences de l' Environnement) – Université de Droit d' Economie et des Science d' AIX-MARSEILLE.

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

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

RANGEL, O.J.P.; SILVA, C.A.; BETTIOL, W.; DYNIA, J.F. Efeito de aplicacoes de lodo de esgoto sobre os teores de metais pesados em folhas e graos de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Vicosa, v. 30, n. 3, p. 583-594, maio/jun. 2006.

REIS, T. C. **Distribuição e biodisponibilidade do níquel aplicado ao solo como NiCl<sub>2</sub> e biossólido**. 2002. 105p. (Tese de Doutorado) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

RODAK, B. W.; MORAES, M. F. ; PASCOALINO, J. A. L. ; ALVES, S. J. F. ; CASTRO, C. ; OLIVEIRA JUNIOR, A. . **Níquel: atividade da enzima urease em soja cultivada em solos de texturas contrastantes**. In: III REUNIÃO PARANAENSE DE CIÊNCIAS DO SOLO, 2013, Londrina. Resumos: III Reunião Paranaense de Ciências do Solo, 2013.

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

SAUERBECK D.R.; HEIN, A. The nickel uptake from different soils and prediction by chemical extractions. Water, **Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 57/58, p. 861-871,

SCHWERTMANN, U.; CAMBIER, P.; MURAD, E. Properties of goethites of varying crystallinity. **Clays and Clay Minerals**, v.33, p.369-378, 1985.

SENESE, N. SPOSITO, G. HOLTZCLAW, K. M. BRADFORD, G. R. Chemical properties of metal-humic fractions of a sewage sludge-amended aridisol. **Journal of Environmental Quality**, v.18, p. 186-194, 1989.

SILVA, F. DE A. S. E. & AZEVEDO, C. A. V. de. **A New Version of The Assistat-Statistical Assistance Software**. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 4, Orlando-FL-USA: Anais... Orlando: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2006. p.393-396.

SILVA, F.C.; BOARETTO, A. E.; BERTON, R. S. **Características agrotecnológicas, teores de nutrientes e de metais pesados em cana-de-açúcar (soqueira), cultivada em solo adubado com o lodo de esgoto**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 25., 1995, Viçosa. *Anais...Viçosa: SBCS/UFV, 1995. p.2279-2287.*

SILVA, J.E.; RESCK, D.V.S. & SHARMA, R.D. Alternativa agrônômica para o biossólido produzido no Distrito Federal. I – Efeito na produção de milho e adição de metais pesados em Latossolo no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa,, v. 26, p. 487-495, 2002.

SOARES, M.R. **Coeficiente de distribuição (KD) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2004. 202p (Doutorado na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba – SP, 2004.

SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n.3, p.324-330, 2001.

SOMMERS, L. E.; NELSON, D. W.; YOST, K. J. Variable nature of chemical composition of sewage sludges. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 5, p. 303-306, 1976.

SPARKS, D.L. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: SPARKS, D.L. **Soil physical chemistry**. 2.ed. New York, CRC Press, 1999.p.135-192.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 276p.

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

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: Genesis, composition, reactions**. New York : Wiley.1982.

STEVENSON, F.J. Organic matter-micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAM, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.) **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, 1991. p.145-186.

TISDALL, J. M; OADES, J. M. Organic matter and water-stable aggregates in soils. **Journal of Soil Science**, , v.33, n.2, p.141-163, 1982.

TSUTIYA, M. T. Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M. T. COMPARINI, J. B. ; ALEM, P. S. ; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J. MELO, W. J. ; MARQUES, M. O. **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: SABESP, 2001. P. 89-131.

UREN, N. Forms, reactions, and availability of Ni in soils. **Advanced in Agronomy**, v. 48. P. 141-195, 1992.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Acid digestion of sediments,sludges and soils**. Method 3050b. Washington, EPA, 1996. 12p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 15/05/2012.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Method 3050a. Revision 1. Washington, EPA, 2007. 12p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 26/07/2012.

VOLPE, C. A.; CUNHA, A. R. **Dados meteorológicos de Jaboticabal no período de 1971-2000**. In: fórum de estudos dos problemas referentes às mudanças mesoclimáticas no município de jaboticabal, 1., Jaboticabal, 2008. Relatório final. Jaboticabal, Comissão de Assuntos Relevantes da Câmara Municipal de Jaboticabal, 2008. CD-ROM.

WHO, World Health Organization. **Nickel in drinking Water.Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**. 2005.

WOLT, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques. In: Klute, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Part 1- Physical and mineralogical methods. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1986. Cap.12, p.331-382.

WU, J., NORVELL, W. A.; ELCH, R.M. Kringing on highly skewed data for DTPA-extractable soil Zn with auxiliary information for pH and organic carbon. **Geoderma**, Amsterdam, v.134, p.187-199, 2006.