

4

Dinâmica de Metais Pesados em Latossolo Adubado com Lodo de Esgoto e em Plantas de Milho

Carlos Alberto Silva; Otacílio José Passos Rangel; Wagner Bettiol; Celso Vainer Manzatto; Rita Carla Boeira e José Flávio Dynia

Introdução

Uma das conseqüências do crescimento demográfico nas últimas décadas foi o aumento do volume de esgoto produzido, principalmente nas grandes cidades. O descarte desse resíduo em rios e em mananciais constituiu-se em um dos maiores problemas ambientais a serem enfrentados nesse início de século, uma vez que o destino inadequado do esgoto produzido nas cidades brasileiras tem resultado em degradação acelerada das reservas de água presentes no Brasil. Existe, contudo, a possibilidade do esgoto produzido ser tratado, gerando o lodo de esgoto, que se constitui em importante fonte de nutrientes e de matéria orgânica.

Nos EUA, estima-se que 3,5 milhões de Mg ano⁻¹ de lodo de esgoto, cerca de 54% do total produzido, são aplicados na agricultura. Na Alemanha, França e Grã-Bretanha esse valor atinge, respectivamente, 2,5 milhão de Mg ano⁻¹ (32% do total), 0,85 milhão de Mg ano⁻¹ (60% do total) e 1,08 milhão de Mg ano⁻¹ (55% do total) (Rogalla, 1998). No Brasil, ainda não existe uma estimativa confiável sobre a utilização do lodo de esgoto em áreas agrícolas, reflexo de um programa de saneamento público deficitário, em que apenas 30% de todo esgoto produzido nas cidades brasileiras é coletado e, desse total, cerca de 8% recebe algum tipo de tratamento. Tal situação leva ao descarte diário de 10 milhões de m³ de esgotos em rios e córregos, com perspectivas de aumento desses valores em função da inclusão de esgotos de mais de 70 milhões de habitantes nas redes de coleta até o ano de 2010 (Andreoli & Pegorini, 1998).

Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais da Agricultura

Em algumas cidades brasileiras onde o lodo esgoto é gerado, as Estações de Tratamento de Esgoto estão sendo implantadas e/ou ampliadas, o que demanda por conhecimentos científicos sobre as formas adequadas de disposição desse resíduo no ambiente. Entre as alternativas existentes, a que se destina ao uso desse resíduo em áreas agrícolas é a que se apresenta como a de menor custo e que causa menores danos ao ambiente (Carvalho & Barral, 1981), em função do uso de lodo promover melhorias na fertilidade do solo e na produtividade das culturas (Melo & Marques, 2000). O uso de resíduos orgânicos, em geral, traz benefícios em função da ciclagem e aumento da biodisponibilidade de alguns nutrientes de plantas, além de contribuir para a melhoria das condições físicas e biológicas do solo (Melo & Marques, 2000; Xin et al., 1992). Entretanto, por conter teores variáveis de metais pesados, o lodo pode poluir o solo e contaminar as plantas, o que poderia comprometer a saúde humana e animal. Em geral, as preocupações ambientais em relação aos metais pesados estão associadas à absorção e acúmulo desses elementos nos tecidos das plantas e na cadeia alimentar; aos processos de perdas desses elementos por lixiviação e erosão; e à possibilidade de liberação, ao longo do tempo, de metais pesados retidos nos constituintes orgânicos e minerais do solo.

Ao se considerar o uso agrônômico de lodo, e a possibilidade de contaminação do solo com metais pesados, torna-se necessário identificar, “a priori”, a origem desse resíduo, uma vez que as concentrações de metais pesados tendem a ser menores em lodos originados de esgotos residenciais, em relação àqueles em que os efluentes industriais predominam (Bettiol et al., 1983). Além da origem do lodo, é preciso considerar as quantidades desse resíduo adicionadas no solo ao longo do tempo, sendo essa a principal razão de os órgãos de controle ambiental estabelecerem cargas máximas de metais pesados a serem adicionadas ao solo (CETESB, 1999; USEPA, 1993).

As características da fonte contaminante também influenciam a disponibilidade dos metais pesados. Isso ocorre em razão da disponibilidade dos metais pesados adicionados como sal solúvel diferir daquela observada para metais adicionados ao solo via lodo de esgoto (Logan & Chaney, 1983). Os

outros componentes do lodo podem ter uma influência importante na disponibilidade do elemento contaminante, quer pela sua adsorção aos constituintes do lodo, quer pela interação com outros elementos e sais presentes no resíduo. Em geral, os constituintes inorgânicos do lodo de esgoto adsorvem especificamente os metais pesados, não sendo esperado um aumento da disponibilidade com o tempo, ao contrário, a tendência é de haver uma diminuição à medida que ocorre o processo de oclusão do metal nas superfícies dos precipitados (Brown et al., 1998). Além disso, atributos do solo, tais como pH, teor de matéria orgânica, textura e composição das argilas, potencial redox, competição entre metais pelos sítios de adsorção, reações de complexação, temperatura e atividade microbiana exercem influência sobre as taxas de decomposição dos resíduos orgânicos e, por conseguinte, sobre a solubilidade e mobilidade dos metais pesados no solo, e no transporte desses elementos até a superfície das raízes (Lindsay, 1979).

Na maioria das vezes, a contaminação por metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto é avaliada pela determinação dos teores totais desses elementos. Existem, todavia, uma série de outros fatores que regulam a disponibilidade dos metais no solo e o fluxo desses elementos até a etapa de absorção pelas plantas, sendo necessário, no que se refere à dinâmica de metais pesados adicionados ao solo via lodo de esgoto, o conhecimento das concentrações fitodisponíveis desses elementos. Para a avaliação da fitodisponibilidade, têm sido empregados diversos extratores químicos, cuja eficiência é atribuída em função da correlação entre as quantidades extraídas do solo e as quantidades acumuladas ou os teores dos elementos em órgãos das plantas (Abreu et al., 2002). Estudos de fitodisponibilidade em áreas que receberam lodo de esgoto têm utilizado extratores ácidos, principalmente Mehlich 1 e 3, e o complexante orgânico DTPA, sendo que alguns autores têm obtido boas correlações para determinados metais adotando essas técnicas de extração (Bertoncini, 1997; Anjos & Mattiazzo, 2001).

A simples adoção dos critérios estabelecidos nas legislações de outros países não torna segura, por tempo indeterminado, a utilização agrícola do lodo de esgoto nos solos brasileiros, sendo imprescindível, para nossas

condições de solo e lavouras, o monitoramento periódico de metais em áreas tratadas com lodo. Sob as condições de cultivo de solos brasileiros, torna-se necessário o estudo de critérios abrangentes para a definição da carga máxima cumulativa e das taxas de aplicação de lodo de esgoto, em nível regional, para que as doses máximas de lodo a serem aplicadas não contaminem o solo e os produtos colhidos.

Neste capítulo, são avaliados os efeitos de aplicações de doses crescentes de lodos de esgoto, oriundos das ETEs de Barueri e Franca, SP, sobre a dinâmica de metais pesados em Latossolo cultivado com milho durante três cultivos consecutivos, sendo discutidos os seguintes aspectos: 1) teor total de metais pesados no solo; 2) metais pesados nas folhas e grãos do milho; 3) teor extraível de metais pesados no solo; e 4) fitodisponibilidade de metais pesados. Como fonte principal de dados, são apresentados e discutidos alguns resultados obtidos na execução de ações de pesquisa do projeto Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto, conduzido em parceria com a Embrapa Solos e a Embrapa Meio Ambiente. Os detalhes do experimento são apresentados no capítulo 1.

Teor total de metais pesados em solo

O acúmulo de metais pesados em solo, em função de aplicações sucessivas de lodo de esgoto, é um dos aspectos que causa preocupação com relação à segurança ambiental necessária para a viabilização do uso desse resíduo na agricultura. A obtenção de dados sobre o acúmulo de metais pesados no solo, ao longo do tempo, é realizada por meio da determinação dos teores totais desses elementos. A quantidade total de um determinado elemento no solo representa a capacidade potencial do solo de fornecê-lo à planta e é função, principalmente, do material de origem do solo, bem como também da ação antrópica, como o descarte de resíduos agro-industriais por períodos relativamente prolongados no solo.

Na maioria dos estudos, a determinação dos teores totais de metais pesados é feita pela digestão do solo em ácido fluorídrico (HF) juntamente com

outros ácidos fortes, contudo, o uso de HF na rotina de laboratórios é pouco recomendado, por se tratar de reagente altamente corrosivo e de difícil manuseio. Por esse motivo, a preferência pelo uso de ácidos fortes, como HNO_3 ou mistura de ácidos, tais como ácidos nítrico e perclórico ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 - 5:1$) ou *água régia* ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} - 3:1$) é muito comum (Abreu et al., 1996). Atualmente a determinação dos teores totais de metais pesados tornou-se menos morosa pela introdução do método desenvolvido pela EPA (1986), que emprega água oxigenada + ácido nítrico + ácido clorídrico, e pela substituição dos blocos digestores pelo forno de microondas no processo de digestão. Com essas novas metodologias de determinação, a avaliação dos teores totais de metais pesados tornou-se mais freqüente na rotina dos laboratórios, principalmente nos Estados Unidos, onde estes teores são utilizados como referência para monitoramento ambiental, na avaliação das cargas de poluentes nos solos, especialmente nas situações em que os solos vêm recebendo aplicações constantes de resíduos urbanos e industriais (Abreu et al., 2001).

Os teores totais de alguns metais pesados na camada superficial de solos são apresentados por Camargo et al. (2001). Em nível mundial, os valores mínimos e máximos de Cu, Ni, Pb e Zn encontrados são, respectivamente: 2-100; 5-500; 20-500; e 10-300 mg kg^{-1} . Para os solos do Estado de São Paulo, dos elementos citados, apenas o Cu e o Zn encontram-se em valores máximos acima dos níveis mundiais (340 e 315 mg kg^{-1} , respectivamente).

Na Figura 1, são apresentados os resultados relativos ao efeito da aplicação de lodo de esgoto sobre os teores totais de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo, durante três cultivos sucessivos de milho. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2001) estabelece os seguintes valores orientadores desses metais pesados em solos agrícolas: Cu, 100 mg kg^{-1} ; Ni, 50 mg kg^{-1} ; Pb, 200 mg kg^{-1} ; e Zn, 500 mg kg^{-1} . Segundo Kabata Pendias & Pendias (2001), a faixa ou valores críticos de metais pesados em solos são: Cu, 60-125 mg kg^{-1} ; Mn, 1500 mg kg^{-1} ; Ni, 100 mg kg^{-1} ; Pb, 100-400 mg kg^{-1} ; e Zn, 70-400 mg kg^{-1} . A escolha do critério para avaliação dos teores totais de metais pesados no solo, nesse estudo, foi baseada no princípio da precaução

e em critérios adotados para condições de clima tropical, sendo, portanto, adotado os valores orientadores estabelecidos pela CETESB (2001), exceção feita ao Mn, em razão de ter sido considerado o valor descrito em Kabata Pendias & Pendias (2001).

A aplicação do lodo oriundo de Barueri (LB) promoveu os maiores incrementos nos teores totais dos metais avaliados, sendo esse efeito mais pronunciado para Cu, Ni e Zn, cujos teores aumentaram nos três cultivos de milho. Esse mesmo efeito, quando da aplicação do lodo de Franca (LF), também foi observado para Cu, Ni e Zn, porém os teores totais de Cu e Ni no solo só aumentaram em dois cultivos de milho.

O acréscimo nos teores de Cu e Zn pode ser explicado pelas altas concentrações desses metais presentes nos lodos utilizados (LB: 1019 e 3176 mg kg⁻¹; LF: 279,9 e 1339 mg kg⁻¹, respectivamente para Cu e Zn, média das três remessas das duas fontes de lodo) sendo esse acréscimo, em geral, maior nas parcelas adubadas com o LB. Aumentos nos teores de Cu e Zn em solo, na profundidade de 0-20 cm, foram também verificados no estudo de Ligo et al. (1987), em que as doses de lodo de esgoto aplicadas atingiram até 72 Mg ha⁻¹ (base seca). Resultados similares foram obtidos por Berton et al. (1989), Pombo et al. (1989) e Simon et al. (1992). No estudo de Valadares et al. (1983), a aplicação de lodo de esgoto em doses superiores a 60 Mg ha⁻¹ (base seca) proporcionou uma redução na produção de alface, em função da toxidez de Zn que atingiu teores totais no solo acima de 415 mg kg⁻¹.

Do mesmo modo, os acentuados acréscimos nos teores totais de Ni no solo nos três ciclos de cultivo, em que se aplicou o LB, podem ser explicados pelo maior teor de Ni neste resíduo (535,7 mg kg⁻¹, média das três remessas do LB), comparado ao LF (67,3 mg kg⁻¹, média das três remessas do LF). As doses utilizadas do LF foram suficientes para aumentar de forma significativa os teores totais de Ni no 1º e 3º cultivos de milho.

Dinâmica de Metais Pesados em Latossolo Adubado com Lodo de Esgoto e em Plantas de Milho

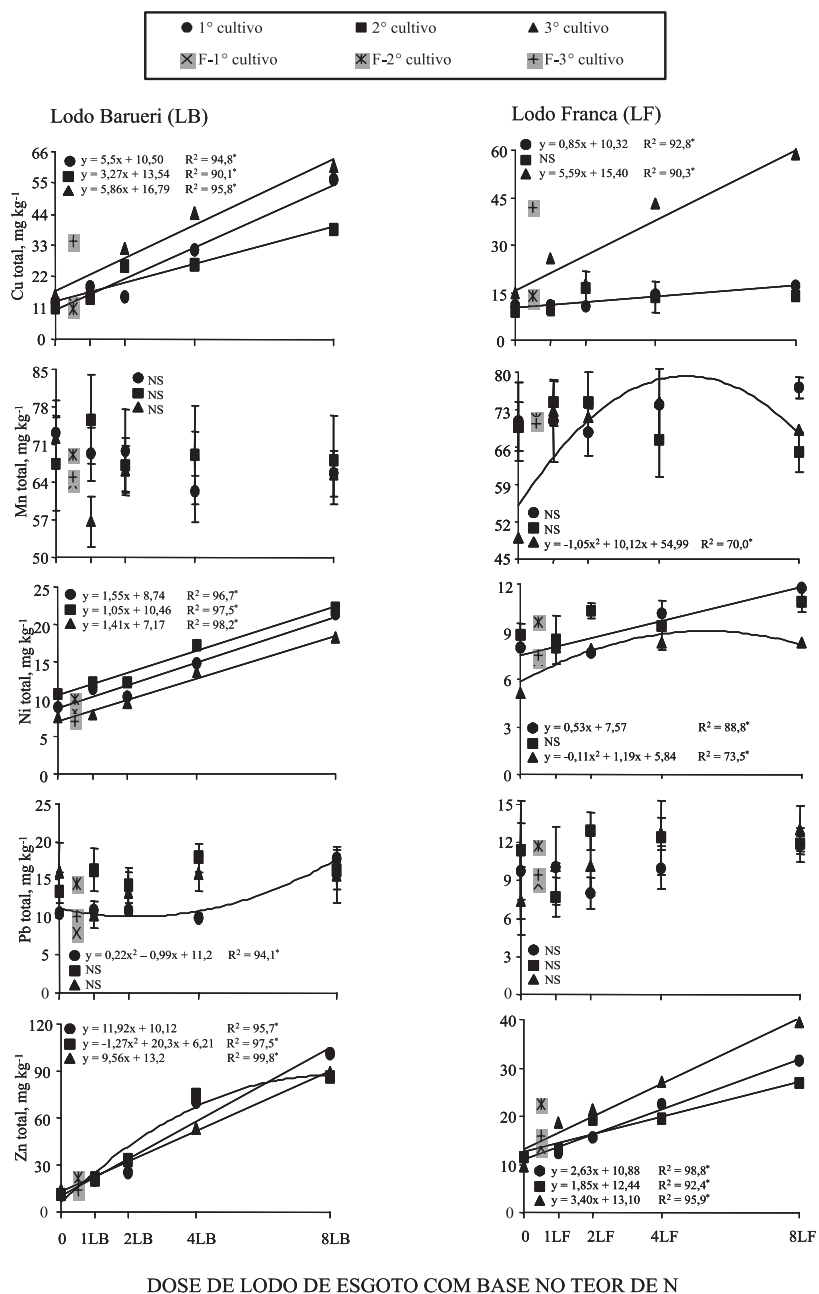


Fig. 1. Teores totais de metais pesados em Latossolo adubado com doses crescentes dos lodos de esgoto de Barueri (LB) e Franca (LF) durante três cultivos sucessivos de milho (*significativo a 5% de probabilidade; NS - não significativo). As doses de lodo foram calculadas tendo como base o teor de N nos mesmos, de forma a suprir a necessidade de N do milho em 1, 2, 4 e 8 vezes, além dos tratamentos testemunha, sem aplicação de lodo (0), e fertilização mineral (NPK) recomendada para o milho (F).

Os teores totais de Mn e Pb no solo sofreram pouca alteração em função da aplicação dos lodos de esgoto. No caso do Mn, apenas foram verificados incrementos nos teores totais desse elemento no 3º cultivo de milho na parcela adubada com o LF, porém esse incremento não apresentou uma resposta linear à aplicação do lodo e o coeficiente de determinação da regressão apresentou um valor baixo ($R^2 = 70,0\%$). Não foi observado aumento nos teores totais de Pb pela aplicação do LF, ocorrendo um aumento significativo, em relação à testemunha, apenas no 1º cultivo onde aplicou-se o LB.

Ao final do experimento foram observados acréscimos nos teores totais de Cu em solo, em relação à testemunha, variando da menor para a maior dose de lodo, de 55, 56 e 295%, e 311, 235 e 289% para os lodos de Franca e Barueri, respectivamente, nos três cultivos sucessivos de milho. No caso do Zn, esses acréscimos foram de 172, 131 e 306%, e 774, 652, e 536% para os mesmos lodos citados anteriormente, nos três cultivos de milho. Dessa forma, pela comparação desses valores, verifica-se o potencial de acúmulo dos metais no solo em aplicações sucessivas de doses de lodo de esgoto. Há que se considerar, nesse sentido, as quantidades de metais exportadas via colheita, bem como as quantidades temporariamente imobilizadas na biomassa do milho que fica no campo na forma de resíduo cultural.

A comparação dos valores críticos estabelecidos pela CETESB (2001) e por Kabata-Pendias & Pendias (2001) (apenas para o Mn) com os dados apresentados na Figura 1 revela ainda que nenhum dos metais ultrapassou o teor máximo permitido no solo, em função das aplicações sucessivas dos lodos. Deve ser ressaltado que, com exceção do Ni, onde os menores teores totais foram observados no 3º cultivo, houve um incremento nos teores dos metais no solo com a seqüência dos cultivos, o que deixa claro a necessidade de continuação nos estudos a campo para avaliar a dinâmica dos teores totais desses elementos.

Quando se consideram os aspectos relacionados ao acúmulo de metais pesados, avaliados por meio dos teores totais desses elementos no solo durante alguns anos de aplicação de lodo de esgoto, e os critérios que normatizam o uso agrícola desse resíduo, as normas estabelecidas pela CETESB (2001), as quais foram parcialmente compiladas da USEPA (1993), são mais permissivas

em relação às normas estabelecidas em países da Comunidade Européia (Hall, 1998). Wallace & Wallace (1994) e McBride (1995) chamam a atenção para alguns fatores que não foram considerados pela USEPA na elaboração das normas sobre a utilização agrícola do lodo de esgoto, destacando, entre outros, aspectos relacionados com a possibilidade de interação fitotóxica entre os metais pesados, a falta de pesquisa em longo prazo no sentido de se comprovar a segurança dos limites estabelecidos e o desconhecimento do destino desses elementos no solo após os limites máximos de acúmulo serem alcançados.

Metais pesados em folhas e grãos de milho

Nem sempre a presença de elevados teores de metais pesados em solos implica em maior absorção desses elementos pelas plantas. Isso ocorre em razão do teor total não ser um índice de alta eficiência agrônômica no sentido de predizer fitodisponibilidade do metal (Oliveira et al., 2002). Além disso, segundo a “teoria do platô” formulada por Corey et al. (1987), as concentrações de metais em tecidos vegetais tendem a alcançar um limite, mesmo após sucessivas aplicações do resíduo no solo. O aumento do teor de matéria orgânica do solo, pelo uso de lodo, controla parcialmente a fitodisponibilidade dos metais pesados, em razão do aumento da adsorção desses metais em solos mais ricos em ligantes orgânicos (McBride, 1995). Entretanto, tão logo a matéria orgânica seja decomposta, é bastante provável, segundo a “teoria da bomba relógio”, formulada por McBride (1995), que ocorra uma maior liberação de metais na solução do solo, o que aumenta a chance de as plantas acumularem em seus tecidos níveis mais elevados de metais pesados. Logan et al. (1997) citam que, mesmo o lodo apresentando 50 a 60% de matéria orgânica em peso, alguns dos metais co-precipitados na matriz orgânica podem não ser diretamente afetados pela decomposição da matéria orgânica, podendo ser liberados dessa matriz caso haja uma diminuição do pH da solução do solo.

Dentre os principais fatores do solo responsáveis pela fitodisponibilidade dos metais pesados, podem ser citados: (i) o pH do solo; (ii)

o teor de matéria orgânica; e (iii) a capacidade do solo de reter cátions (Chang et al., 1987; McBride, 1995). O padrão de acúmulo de metais em plantas cultivadas em solos adubados com lodo de esgoto inclui respostas negativas, positivas ou ausência de resposta ao acréscimo dos teores de metais em solo (Page et al., 1987). Nos estudos de Oliveira & Mattiazzo (2001) e Martins et al. (2003) os efeitos de doses crescentes de lodo de esgoto sobre os teores de metais em cana-de-açúcar e milho apresentaram diferentes tipos de respostas, incluindo ajustes do tipo linear, assintótico, efeitos negativos ou inexistentes, em relação ao aumento dos teores de Cu, Fe, Mn e Zn no solo.

Um ponto importante a ser discutido em relação à absorção de metais pelas plantas é o associado ao fato de a capacidade de acúmulo de metais nos tecidos vegetais variar de uma espécie para outra. Em geral, a seqüência decrescente de acúmulo de metais em planta é: Ni > Zn > Pb > Mn > Cu (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). As diferentes partes da planta comportam-se de modo distinto, de acordo com o elemento considerado e, em se tratando de lodo de esgoto, das fontes e doses utilizadas. No estudo de Pierrisnard (1996), o Zn acumulou-se preferencialmente nos sabugos e folhas; o Pb, em sabugos e colmos; o Cr, nos sabugos e grãos; o Cd, nos sabugos, grãos e colmos e o Ni e o Cu nos sabugos, grãos e raízes. Segundo Jing & Logan (1992), os frutos, em relação às partes vegetativas das plantas, acumulam menores quantidades de metais pesados, daí o uso de lodo ser mais adequado nos casos onde são colhidos os frutos e não utilizadas a parte aérea das plantas na alimentação animal (Gardiner et al., 1995).

Na Figura 2 são apresentados os teores de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn (obtidos por digestão nítrico-perclórica e determinados por espectrometria de emissão atômica com indução de plasma) em folhas de milho, após a adição de doses crescentes dos lodos de Barueri e Franca a um Latossolo Vermelho Distroférico, durante três cultivos consecutivos.

Os resultados obtidos após o terceiro cultivo do milho indicam que a aplicação das doses crescentes das duas fontes de lodo não promoveu alterações expressivas nos teores foliares de Cu, Ni e Pb, embora tenha ocorrido efeito significativo dessas aplicações em alguns cultivos. Como foi observado

por Pierrisnard (1996), os maiores acúmulos de Ni são verificados nos sabugos, grãos e raiz, e de Pb, nos sabugos e colmos de plantas de milho. A baixa resposta do milho ao Cu adicionado pelas duas fontes de lodo de esgoto também foi observada por Martins et al. (2003), sendo esse resultado atribuído a forte complexação que esse metal sofre pela matéria orgânica. Além disso, a absorção de Cu é inibida pelo maior teor de Zn no solo (Faquin, 2001), o que pode explicar, em parte, os menores teores de Cu nos tecidos foliares de milho, em razão do maior aporte de Zn pelos lodos, em relação ao Cu. Outro fator a ser considerado é que o Cu tende a acumular mais nas raízes, em relação às folhas, indicando que a menor reposta às adições de lodo de esgoto, em termos de teores de Cu nas folhas, pode estar relacionada também à baixa translocação desse nutriente nas plantas (Garcia et al., 1979).

A maior influência das adubações com lodo foi verificada para os teores foliares de Mn e Zn. Avaliando-se o comportamento do Mn nas folhas, por meio da análise de regressão, verifica-se que as adições de doses crescentes dos lodos de Franca e Barueri resultaram em aumentos nos teores de Mn nas folhas de milho. Houve uma tendência de aumento nos teores de foliares de Mn no segundo e terceiro cultivos, em relação ao primeiro. Nos dois últimos cultivos, para uma mesma dose de lodo, os teores de Mn em folhas de milho foram maiores na área adubada com o lodo de Franca, em relação à que recebeu o lodo de Barueri. A maior presença de Fe no LB pode ser uma das explicações para o menor teor foliar de Mn nas parcelas adubadas com esta fonte de lodo, pois ocorre inibição competitiva pelos sítios de absorção da raiz entre Fe^{+2} e Mn^{+2} (Faquin, 2001), havendo, nesse caso, maior absorção e acúmulo foliar de Fe^{+2} .

Os teores de Zn nas folhas de milho aumentaram linearmente em função da aplicação das duas fontes de lodo de esgoto (LB e LF), o que está de acordo com os resultados obtidos por Bidwell & Dowdy (1987) e Martins et al. (2003). Em geral, os teores de Zn determinados neste estudo estão dentro da faixa considerada adequada para a cultura, que é de 15 a 100 mg kg⁻¹ (Cantarella et al., 1997). Entretanto, os altos teores de Zn verificados nas duas fontes de lodo e o aumento nos teores em folha desse nutriente com o acréscimo das doses aplicadas, nos três cultivos, causam preocupação, em razão do uso

continuado de lodo poder contaminar o solo e as plantas. Desse modo, seria razoável identificar, no entorno das duas Estações de Tratamento de Esgoto, as possíveis fontes de contaminação do lodo com Zn, no sentido de reduzir o teor desse nutriente nos resíduos.

Em relação à concentração foliar dos metais pesados no milho, os níveis, ou faixas de teores considerados fitotóxicos são em mg kg^{-1} : Mn, 100-150; Ni, 50-100; Cu, 3-20; Zn, 500-1500 (Webber et al., 1984); e Pb, 56 (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Nesse sentido, pode-se verificar que os teores dos metais pesados nas folhas de milho (Figura 2) estiveram abaixo das faixas consideradas fitotóxicas.

Na Fig. 3, encontram-se os teores de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nas amostras de grãos de milho (digestão nítrico-perclórica), após dois anos de cultivo com aplicação das doses dos lodos de Barueri e de Franca. Os resultados referentes aos teores de metais pesados em grãos de milho, no 1º cultivo, não serão apresentados, pois estiveram abaixo do limite de determinação do protocolo analítico utilizado.

O efeito da adição das diferentes fontes e doses de lodo de esgoto nos teores dos metais pesados nos grãos foi semelhante ao observado para as folhas, ou seja, incrementos significativos com o maior uso de lodo de esgoto foram observados para Mn e Zn.

Os teores de Mn nos grãos aumentaram com o acréscimo das doses do LF, nos dois cultivos avaliados, sendo esse padrão de resposta verificado para o LB somente no 3º cultivo de milho. Os teores de Mn em grãos de milho variaram de $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (2º cultivo) a $5,9 \text{ mg kg}^{-1}$ (3º cultivo) quando se aplicou o LF, e de $7,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (2º cultivo) a $5,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (3º cultivo) quando o LB foi adicionado ao solo. Os menores teores foliares de Mn observados no 3º cultivo, para as duas fontes de lodo, podem estar associados ao efeito da calagem realizada antes desse cultivo. Com a calagem, há um aumento do pH do solo, resultando em diminuição na disponibilidade de Mn no solo e, por conseguinte, ocorre redução da absorção de Mn pelo milho.

Em relação ao Zn, os teores em grãos variaram nas doses mais elevadas dos lodos (64760 kg ha^{-1} e 30128 kg ha^{-1} , respectivamente para LB e

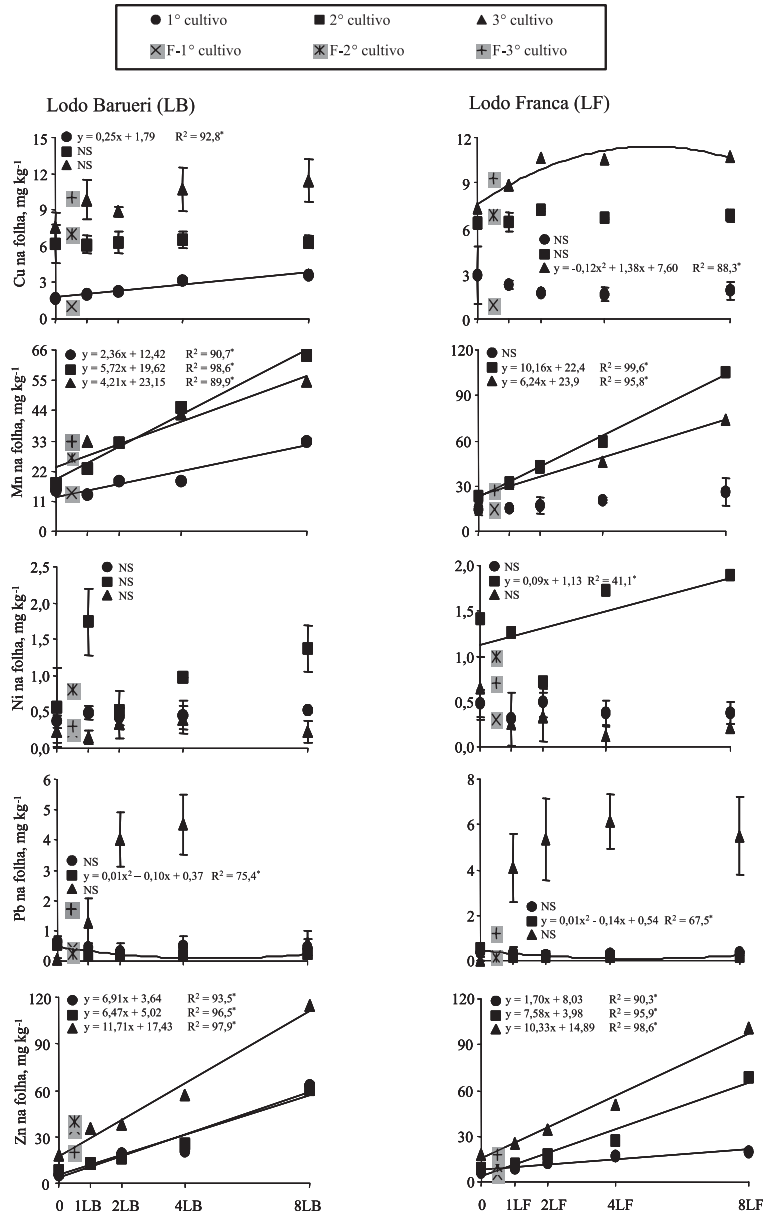
LF) de 29,9 mg kg⁻¹ a 35,4 mg kg⁻¹ no 2º cultivo (respectivamente para LB e LF) e, no 3º cultivo, de 32,2 mg kg⁻¹ a 23,6 mg kg⁻¹ (respectivamente para LB e LF), com os teores mais altos para as parcelas adubadas com o LB. No 2º cultivo, os maiores teores de Zn em grãos ocorreram nas parcelas adubadas com o LF.

A Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação - ABIA (ABIA, 1985), estabelece como limites máximos de Cu, Ni, Pb e Zn permitidos em grãos (matéria seca) de cereais, respectivamente, os seguintes valores: 30; 5,0; 8,0 e 50 mg kg⁻¹, respectivamente. Kabata-Pendias & Pendias (2001) estabeleceram como faixa crítica de Mn em grãos produzidos em locais contaminados com esse metal, os teores entre 15 a 80 mg kg⁻¹. Considerando as fontes de lodo, as doses aplicadas e os cultivos avaliados, não foram observados em grãos de milho teores dos metais pesados analisados acima dos limites estabelecidos na literatura.

A análise dos teores de metais pesados observados na planta de milho mostra que as diferentes partes das plantas comportam-se de forma distinta, pois há uma maior concentração dos metais nas folhas, em relação aos grãos de milho, resultados também observados por Martins et al. (2003). As maiores diferenças foram observadas para o Mn, com teores em folha 816% (2º cultivo) e 729% (3º cultivo) superiores em relação aos determinados em grãos, nas parcelas adubadas com o LF.

Esses resultados são de grande relevância uma vez que, não sendo verificados efeitos tóxicos às plantas, os grãos são, entre os produtos derivados do milho, a matéria-prima de maior uso na indústria. Por outro lado, esses maiores teores na folha de milho causam preocupação, uma vez que existe sempre a possibilidade de se utilizar toda a parte aérea do milho no arraçamento de animais e no preparo de silagem. Mesmo não sendo verificados teores de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nas folhas e grãos acima dos limites estabelecidos na literatura, verificou-se uma tendência de aumento nos teores desses metais com a seqüência dos cultivos, o que evidencia a importância da continuidade dos estudos no campo por um maior período de tempo no intuito de averiguar se esses teores manterão essa tendência de aumento, ou se haverá uma estabilização a partir de determinado teor nas plantas ou de doses de lodo aplicadas ao solo.

Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais da Agricultura



DOSE DE LODO DE ESGOTO COM BASE NO TEOR DE N

Fig. 2. Teores de metais pesados em folhas de milho cultivado em Latossolo adubado com doses crescentes dos lodos de esgoto de Barueri (LB) e Franca (LF) durante três cultivos sucessivos (*significativo a 5% de probabilidade; NS - não significativo). As doses de lodo foram calculadas tendo como base o teor de N nos mesmos, de forma a suprir a necessidade de N do milho em 1, 2, 4 e 8 vezes, além dos tratamentos testemunha, sem aplicação de lodo (O), e fertilização mineral (NPK) recomendada para o milho (F).

Dinâmica de Metais Pesados em Latossolo Adubado com Lodo de Esgoto e em Plantas de Milho

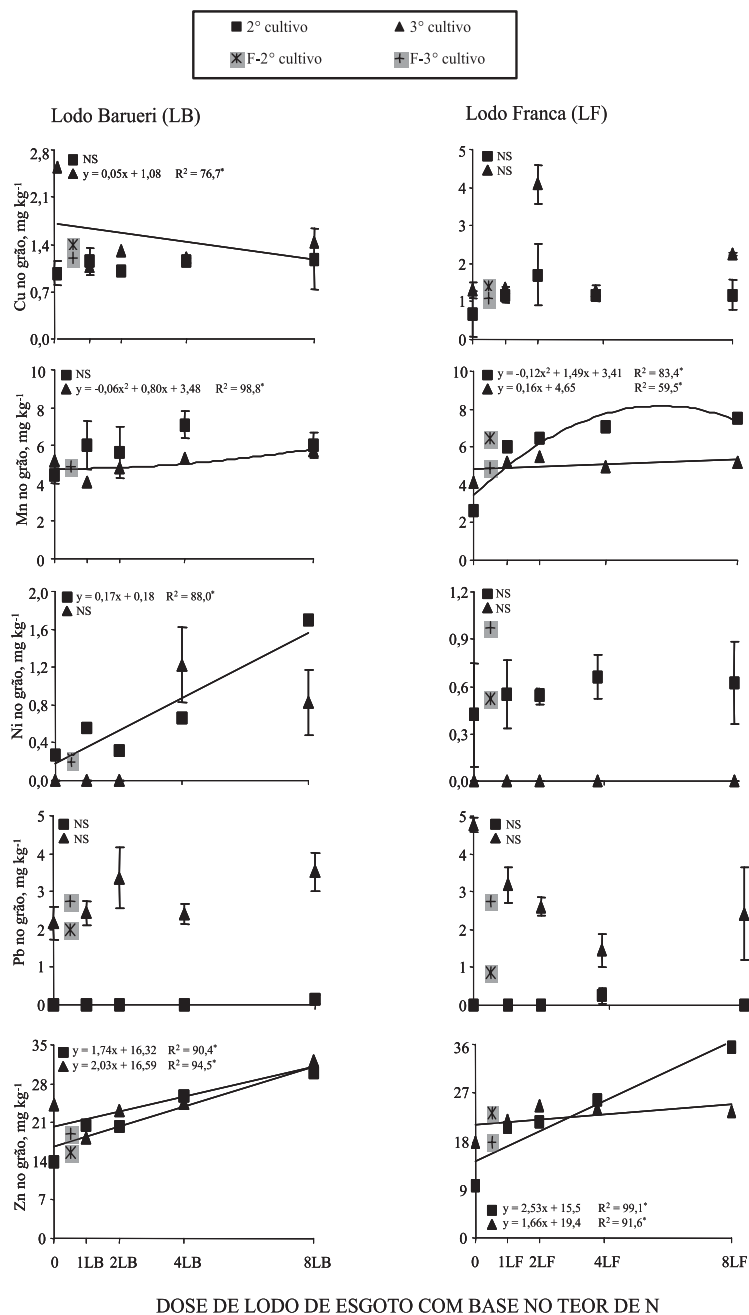


Fig. 3. Teores de metais pesados em grãos de milho cultivado em Latossolo adubado com doses crescentes dos lodos de esgoto de Barueri (LB) e Franca (LF) durante dois cultivos sucessivos (*significativo a 5% de probabilidade; NS - não significativo). As doses de lodo foram calculadas tendo como base o teor de N nos mesmos, de forma a suprir a necessidade de N do milho em 1, 2, 4 e 8 vezes, além dos tratamentos testemunha, sem aplicação de lodo (0), e fertilização mineral (NPK) recomendada para o milho (F).

Teor extraível de metais pesados

A disponibilidade de um metal pesado refere-se à quantidade do mesmo que pode ser utilizada pelas plantas. Essa fração do nutriente que o solo consegue suprir às plantas depende e é resultante da inter-relação dos fatores intensidade, quantidade e capacidade-tampão do solo (Abreu et al., 2002). Para que as quantidades de metais pesados prontamente disponíveis às plantas, ou extraíveis, sejam avaliadas corretamente, há necessidade de se utilizar um bom extrator, que segundo McLaughlin et al. (2000), deve ter as seguintes características: i) ser relativamente simples e de baixo custo; ii) ser calibrado sobre condições de campo em diferentes tipos de solos; iii) considerar o maior número de fatores do ambiente que reconhecidamente influenciam o acúmulo de metais nas culturas; e iv) ser preditivo - além de avaliar a disponibilidade atual dos metais, ele deverá prever a disponibilidade ao longo do desenvolvimento da cultura.

Segundo Lake et al. (1984), apesar da natureza não específica dos métodos de extração química, sua simplicidade e rapidez operacional fazem com que esses sejam os mais adequados para avaliação de teores extraíveis de metais sob condições de campo. Os extratores químicos que mais se destacam na avaliação de teores extraíveis em áreas que receberam lodo de esgoto são as soluções ácidas, tais como HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3 e o ligante orgânico ou complexante DTPA (Bertoncini, 1997; Anjos & Mattiazzo, 2001).

O extrator Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) foi desenvolvido para a extração de P (Mehlich, 1953), sendo o seu uso estendido para cátions trocáveis de solos ácidos. Geralmente, são utilizadas duas relações solo:solução, 1:4, método original (Mehlich, 1953), e 1:10, comumente empregada no Brasil (Galvão & Souza, 1985). As quantidades de metais absorvidas pelas plantas, muitas vezes, correlacionam-se com aquelas determinadas nessa solução, embora, em algumas situações, possam ser extraídas quantidades próximas do total aplicado ao solo.

O emprego de substâncias complexantes como extratores químicos decorre basicamente da sua capacidade em extrair metais pesados

complexados com a matéria orgânica (Oliveira, 2000). Dentre esses métodos, o proposto por Lindsay & Norvell (1978), empregando-se o DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,3, é o mais difundido. O princípio desse método é fundamentado na capacidade dos agentes quelantes do DTPA se combinarem com o íon metálico em solução, formando complexos solúveis e diminuindo sua atividade iônica na solução do solo. O DTPA é mais usado com o objetivo de extrair maiores quantidades dos teores lábeis dos metais pesados, porém sem dissolver as formas não-lábeis (Abreu et al., 2002). Atualmente, os laboratórios de análise de solo do Estado de São Paulo têm utilizado esse extrator como método oficial para a determinação de Fe, Cu, Mn e Zn (Cantarella et al., 1995). Em diversos trabalhos, esta solução também tem sido utilizada para determinar outros metais como Ni e Pb em solos (Abreu et al., 1995; Borges, 2000).

A capacidade de extração dos metais Cu, Mn, Ni, Pb e Zn pelas soluções de DTPA e Mehlich-1, em função da aplicação de doses crescentes dos lodos de Barueri e Franca é ilustrada nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Os aumentos nas doses do LB proporcionaram incrementos nos teores extraíveis de todos os metais avaliados, em pelos menos um cultivo de milho, quando a solução extratora foi o DTPA. Exceção feita ao Pb, o mesmo foi observado quando a extração foi realizada pelo extrator Mehlich-1. No presente estudo, os elementos Cu, Ni e Zn tiveram seus teores extraíveis em solo aumentados, de forma significativa, quando a fonte de lodo foi o LF e o extrator o DTPA, nos três cultivos de milho. No caso do Mn, não houve efeito da aplicação do LF no 3º cultivo. Ainda com relação a esse lodo, quando a extração foi realizada com o extrator Mehlich-1, verificou-se um aumento nos teores extraíveis de Cu, Mn, Ni e Zn em todos os cultivos de milho.

Os teores de Ni extraídos pelos dois métodos de extração avaliados apresentaram diferença significativa nos três cultivos de milho e para as duas fontes de lodo. Contudo, os maiores incrementos foram observados nas parcelas onde o LB foi aplicado, sendo esse resultado possivelmente explicado em razão dessa fonte de lodo apresentar cerca de cinco vezes mais Ni que o LF.

Na determinação dos teores extraíveis de Pb, verificou-se uma ausência de efeito da aplicação dos dois lodos nos teores desse elemento extraído

pela solução Mehlich-1. Com o uso do DTPA, os aumentos nos teores de Pb extraído pela aplicação do LB foram verificados em todos os cultivos de milho. Dos metais pesados estudados, o Pb é aquele que apresenta maior afinidade pelos complexos orgânicos do solo. O DTPA, por atuar como agente complexante, compete com os compostos orgânicos pelo Pb, extraindo, em razão desse comportamento, maiores teores desse elemento do solo, em relação à solução Mehlich-1 (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Em estudo realizado em 31 solos não contaminados do Estado de São Paulo, Abreu et al. (1995) verificaram que os teores extraíveis de Ni variaram entre 0,09-0,9 e 0,13-0,62 mg kg⁻¹, respectivamente, para os extratores DTPA e Mehlich-1. Os teores de Pb extraídos pelos mesmos extratores variaram de 0,6-5,9 mg kg⁻¹ (DTPA) e 1,1-2,6 mg kg⁻¹ (Mehlich-1). Em 26 solos do Estado do Rio de Janeiro, Bataglia & Rajj (1989) observaram que os teores extraíveis de Cu, Mn e Zn variaram de 0,2-12,5 e 0,2-14,1; 1-144 e 2-90; 0,4-4,4 e 0,5-7,1 mg kg⁻¹ para os extratores DTPA e Mehlich-1, respectivamente.

Os teores extraíveis de Cu, Mn e Pb, pelas duas soluções extratoras, no solo presente nas parcelas adubadas com o LF e LB, e de Ni extraídos das parcelas adubadas com o LF, mesmo após a terceira adubação, estão dentro da faixa de teores obtidas por Bataglia & Rajj (1989) e Abreu et al. (1995).

A aplicação do LB proporcionou teores de Ni extraíveis pelas soluções de Mehlich-1 e DTPA acima dos valores citados por Abreu et al. (1995), principalmente nas maiores doses de lodo, correspondentes aos tratamentos 4N e 8N, nos três cultivos de milho. Entre os metais avaliados, o Zn foi aquele que apresentou seus teores no solo acima dos limites observados no estudo de Bataglia & Rajj (1989), para as duas soluções extratoras, os dois lodos e nos três cultivos de milho. De modo similar ao Ni, esse tipo de padrão de resposta de teores de Zn no solo foi observado principalmente nos tratamentos correspondentes às doses 4N e 8N de lodo, ou seja, nos tratamentos onde as doses dos lodos de esgoto foram calculadas para suprir de quatro a oito vezes a necessidade de N do milho.

Os dados apresentados nas Figuras 4 e 5 mostram uma tendência de diminuição dos teores extraíveis dos metais pesados no terceiro cultivo de milho. A explicação para esse fato pode estar: (i) na movimentação dos metais para camadas abaixo de 20 cm, o que pode ocorrer na forma original ou co-precipitado; (ii) na incorporação dos metais ao complexo coloidal do solo, explicado pelo aumento da CTC a pH 7,0 (Rangel, 2003); e (iii) no acúmulo dos metais na biomassa microbiana, sendo essas mesmas hipóteses descritas por Silva (1995), para explicar a redução dos teores extraíveis de Cu, Zn, Mn e Fe em amostras de solo adubadas com lodo de esgoto. Outro fator a ser considerado na explicação da diminuição dos teores extraíveis dos metais no solo, com a sucessão dos cultivos, é que a solubilidade dos mesmos diminui com o tempo, pela passagem de formas químicas lábeis para frações mais estáveis e de menor solubilidade e biodisponibilidade, podendo ocorrer a formação de complexos de elevada estabilidade (McBride, 1989; Amaral Sobrinho et al., 1997). O aumento do pH do solo (0-0,9 unidade de pH) verificado nas parcelas experimentais após a realização de calagem antes do 3º cultivo pode, do mesmo modo, explicar os menores teores de metais extraídos do solo pelas duas soluções testadas, com a seqüência de cultivos, pois a correção da acidez proporcionada pelo uso de calcário reduz os teores solúveis e extraíveis (DTPA) de metais pesados presentes no lodo de esgoto (Fang & Wong, 1999), e provoca um decréscimo nas concentrações tóxicas de metais pesados presentes na solução do solo (Kreutzer, 1995; Derome & Saarsalmi, 1999).

A análise dos dados também revela que, apesar das diferenças verificadas nos teores extraíveis pelos dois métodos analisados, as tendências das curvas foram muito similar para Cu, Mn, Ni, e Zn, o que indica que as soluções de DTPA e de Mehlich-1 apresentam comportamento similar em relação à capacidade de extração de metais com a seqüência dos cultivos, para as duas fontes e doses de lodo aplicadas.

Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais da Agricultura

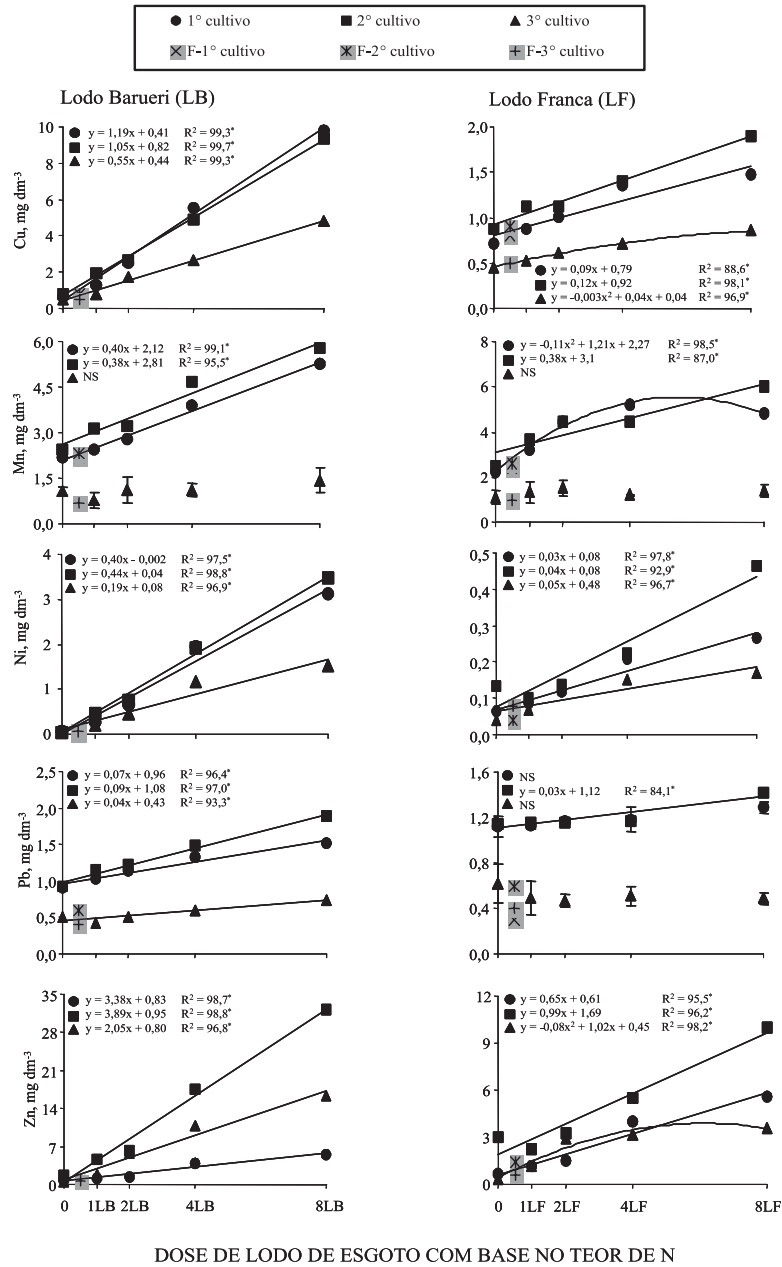


Fig. 4. Teor extraível de metais pesados, obtido pelo extrator DTPA, em Latossolo adubado com doses crescentes dos lodos de esgoto de Barueri (LB) e Franca (LF) durante três cultivos sucessivos de milho (*significativo a 5% de probabilidade; NS - não significativo). As doses de lodo foram calculadas tendo como base o teor de N nos mesmos, de forma a suprir a necessidade de N do milho em 1, 2, 4 e 8 vezes, além dos tratamentos testemunha, sem aplicação de lodo (0), e fertilização mineral (NPK) recomendada para o milho (F).

Dinâmica de Metais Pesados em Latossolo Adubado com Lodo de Esgoto e em Plantas de Milho

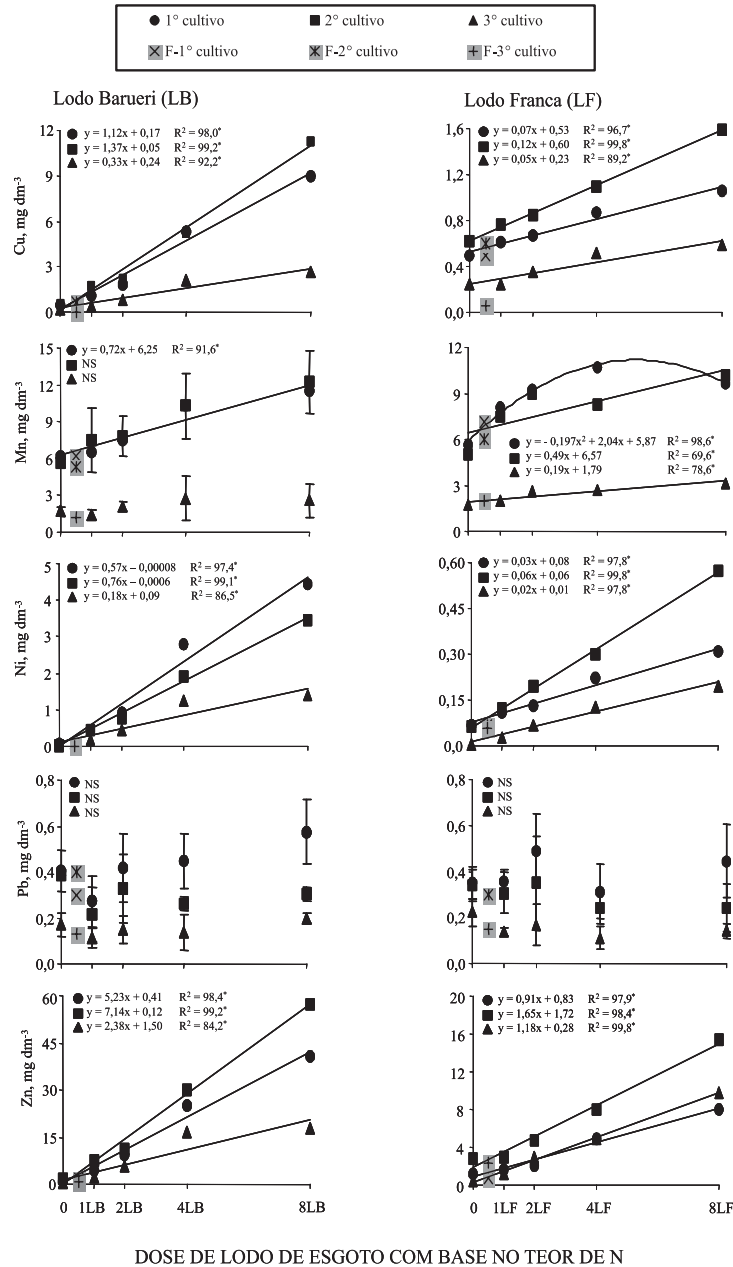


Fig. 5. Teor extraível de metais pesados, obtido pelo extrator Mehlich-1, em Latossolo adubado com doses crescentes dos lodos de esgoto de Barueri (LB) e Franca (LF) durante três cultivos sucessivos de milho (*significativo a 5% de probabilidade; NS - não significativo). As doses de lodo foram calculadas tendo como base o teor de N nos mesmos, de forma a suprir a necessidade de N do milho em 1, 2, 4 e 8 vezes, além dos tratamentos testemunha, sem aplicação de lodo (0), e fertilização mineral (NPK) recomendada para o milho (F).

Fitodisponibilidade de metais pesados

A escolha de extratores químicos para avaliar a fitodisponibilidade de metais em solo é uma tarefa complexa, uma vez que se pressupõe, para o extrator de maior eficiência, o caráter multielementar e, ao mesmo tempo, uma elevada capacidade de diagnosticar a disponibilidade desses elementos para várias espécies vegetais cultivadas em diferentes tipos de solos e situações de cultivo (Mulchi et al., 1991; Roca & Pomares, 1991; Oliveira et al., 2002). Isso ocorre em função da quantidade de metal fitodisponível se mostrar influenciada pelas características do solo, da planta, do metal, de outros elementos presentes no solo e dos extratores ou processos químicos empregados na avaliação dos níveis do elemento químico no solo (Abreu et al., 2002). Além disso, em solos contaminados com metais pesados e adubados com resíduos orgânicos, a possibilidade da absorção desses elementos pelas plantas pode não aumentar linearmente com o aumento das quantidades totais de metais aplicadas ou presentes nos solos, sendo esse mais um fenômeno natural a ser simulado por um extrator artificial, o que sem dúvida, se constitui em mais uma dificuldade na escolha do protocolo analítico.

A fitodisponibilidade do Cu, Mn, Ni, Pb e Zn foi avaliada por meio de correlação entre os teores desses metais em folhas e grãos de milho com os teores desses elementos químicos determinados no solo pelos extratores Mehlich-1 e DTPA. Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os coeficientes de correlação obtidos nos três cultivos de milho. Os coeficientes de correlação para o Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, em grãos no 1º cultivo, nos tratamentos com LF e LB, não foram apresentados em razão dos teores dos metais extraídos pelo método utilizado (digestão nítrico-perclórica) estarem abaixo dos limites de detecção do espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido. O mesmo ocorreu para os teores de Pb em grãos de milho no 2º cultivo e para os teores de Ni em grãos no 3º cultivo, quando o lodo usado foi o de Franca.

Os teores de Cu determinados no solo apenas correlacionaram-se, em alguns tratamentos, de forma positiva e significativa com os teores do mesmo na folha. Em geral, os coeficientes de correlação entre Cu-solo e Cu-

folha foram muito similares, ou seja, os dois extratores testados apresentaram alta capacidade em predizer os teores de Cu fitodisponíveis para o milho, principalmente quando a fonte de lodo foi a de Barueri (LB).

A parte da planta a ser amostrada e a época de coleta da amostra vegetal são pontos importantes nos estudos de seleção de métodos químicos. Na cultura do milho, as melhores correlações entre Cu no solo, usando os extratores HCl, DTPA, EDTA pH 4,65, EDTA pH 8,6 e AB-DTPA, foram obtidas com as folhas (Roca & Pomares, 1991), não havendo correlação significativa com o teor de Cu nos grãos, para todos os extratores estudados.

Nos 2^o e 3^o cultivos de milho, foram verificadas correlações significativas entre os teores de Mn-folha e Mn-solo avaliado pela solução de Mehlich-1, nas parcelas adubadas com o LF, o que concorda com os resultados obtidos por Defelipo et al. (1991), que avaliaram os efeitos da aplicação de lodo de esgoto em um Latossolo e observaram correlação significativa entre o teor de Mn extraído pelo Mehlich-1 com os níveis desse nutriente na parte aérea de sorgo. Os dados apresentados na Tabela 2 revelam correlações positivas e significativas entre os teores de Mn-grão e Mn-solo, obtidas pelos extratores DTPA e Mehlich-1, em diferentes cultivos, nas duas fontes de lodo de esgoto (LB e LF).

Para o Ni, o teor na folha não se constituiu um bom índice para avaliação da fitodisponibilidade desse nutriente pelas duas soluções extratoras usadas no estudo. Provavelmente este fato esteja relacionado ao comportamento assintótico observado para as concentrações do elemento nessas amostras, em que foi, inclusive, verificada ausência de resposta às aplicações das doses dos lodos de esgoto (Fig. 2). Por outro lado, quando foram consideradas as amostras de grãos, nos dois ciclos de cultivo, foram obtidas correlações significativas e positivas com o extrator DTPA, nas parcelas adubadas com o LB. Esse comportamento do Ni nos grãos, principalmente onde o LB foi aplicado, pode ser explicado pelo comportamento linear crescente apresentado pelo elemento no grão, em decorrência dos acréscimos do metal no solo. Outro fator a ser considerado é a presença do Ni em quantidades quase cinco vezes maior no LB, o que contribuiu para aumentar os teores do mesmo presente nos grãos de milho.

Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais da Agricultura

Tabela 1. Coeficientes das correlações estatísticas entre os teores de metais pesados nas folhas de milho e os teores no solo extraídos pelas soluções de Mehlich-1 e de DTPA, em função da aplicação dos lodos de Franca e Barueri/SP.

Metal pesado	Mehlich-1			DTPA		
	1º cultivo	2º cultivo	3º cultivo	1º cultivo	2º cultivo	3º cultivo
Lodo Franca						
Cu	-0,69 ^{ns}	0,36 ^{ns}	0,78 ^{ns}	-0,77 ^{ns}	0,31 ^{ns}	0,83 [*]
Mn	0,68 ^{ns}	0,82 [*]	0,96 [†]	0,75 ^{ns}	0,93 [†]	0,64 ^{ns}
Ni	-0,43 ^{ns}	0,62 ^{ns}	-0,68 ^{ns}	-0,40 ^{ns}	0,71 ^{ns}	-0,78 ^{ns}
Pb	-0,70 ^{ns}	0,41 ^{ns}	-0,88 [*]	-0,14 ^{ns}	0,22 ^{ns}	-0,91 [*]
Zn	0,94 [*]	1,00 [*]	0,96 [†]	0,96 [*]	0,99 [†]	0,79 ^{ns}
Lodo Barueri						
Cu	0,98 [*]	0,50 ^{ns}	0,87 [†]	0,98 [*]	0,53 ^{ns}	0,82 [*]
Mn	-0,40 ^{ns}	-0,33 ^{ns}	0,73 ^{ns}	0,56 ^{ns}	0,18 ^{ns}	-0,34 ^{ns}
Ni	0,74 ^{ns}	0,34 ^{ns}	0,16 ^{ns}	0,73 ^{ns}	0,34 ^{ns}	0,64 ^{ns}
Pb	0,07 ^{ns}	0,74 ^{ns}	-0,43 ^{ns}	-0,21 ^{ns}	-0,59 ^{ns}	-0,06 ^{ns}
Zn	0,93 [*]	0,98 [*]	0,14 ^{ns}	0,95 [*]	0,98 [†]	-0,07 ^{ns}

*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste de Student (t); ns não significativo.

Tabela 2. Coeficientes das correlações estatísticas entre os teores de metais pesados nos grãos de milho e os teores no solo extraídos pelas soluções de Mehlich-1 e de DTPA, em função da aplicação dos lodos de Franca e Barueri/SP.

Metal pesado	Mehlich-1			DTPA		
	1º cultivo	2º cultivo	3º cultivo	1º cultivo	2º cultivo	3º cultivo
Lodo Franca						
Cu	nd	-0,55 ^{ns}	0,08 ^{ns}	nd	0,65 ^{ns}	0,19 ^{ns}
Mn	nd	0,94 [*]	0,68 ^{ns}	nd	0,90 [*]	0,70 ^{ns}
Ni	nd	0,70 ^{ns}	nd	nd	0,54 ^{ns}	Nd
Pb	nd	Nd	0,91 [*]	nd	nd	0,77 ^{ns}
Zn	nd	0,90 [*]	0,29 ^{ns}	nd	0,84 [*]	0,89 [*]
Lodo Barueri						
Cu	nd	0,34 ^{ns}	-0,37 ^{ns}	nd	0,35 ^{ns}	-0,32 ^{ns}
Mn	nd	0,70 ^{ns}	0,77 ^{ns}	nd	0,65 ^{ns}	0,92 [*]
Ni	nd	0,93 [*]	0,33 ^{ns}	nd	0,93 [*]	0,88 [*]
Pb	nd	0,02 ^{ns}	0,50 ^{ns}	nd	0,83 [*]	0,55 ^{ns}
Zn	nd	0,93 [*]	0,73 ^{ns}	nd	0,93 [*]	0,82 [*]

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste de Student (t); ns - não significativo; nd - não determinado.

De modo similar ao Ni, nenhuma solução extratora foi eficiente na avaliação da disponibilidade de Pb ao milho, quando se empregou nas correlações os teores determinados nas folhas, resultados também obtidos por Roca & Pomares (1991) e Abreu et al. (1995). Os coeficientes de correlação significativos e negativos observados entre Pb-solo e Pb-folha indicam haver uma relação inversa entre aumento dos teores extraíveis e teor foliar, o que pode ser atribuído a: (i) efeito de diluição dos teores desse metal na folha, em virtude do maior crescimento proporcionado pelas maiores taxas de nitrogênio aplicadas; (ii) acúmulo de Pb nas raízes ou outros órgãos das plantas ou; (iii) a falta de resposta dos teores na folha aos acréscimos de Pb no solo. Já nos grãos, os extratores foram mais eficientes na predição da fitodisponibilidade de Pb, devido à ocorrência de efeito significativo e positivo das correlações entre Pb-grão e Pb-solo, para o LB e o LF.

A análise de correlação entre os teores de Zn extraídos do solo com os teores desse nutriente nas folhas e grãos de milho mostra que as duas soluções extratoras foram eficientes na avaliação de sua fitodisponibilidade, independentemente da fonte de lodo de esgoto. Em geral, os coeficientes de correlação entre Zn-planta (folha e grão) e Zn-solo foram superiores aos obtidos para o Cu, o que indica maior eficiência dos métodos químicos na avaliação da fitodisponibilidade de Zn para o milho, o que está de acordo com os dados levantados por Abreu et al. (2002), em revisão que avaliou as correlações estatísticas entre Zn e Cu-planta e Zn e Cu-solo, obtidos por diferentes extratores químicos, para diferentes culturas.

Berton et al. (1997) encontraram alta correlação entre as quantidades de Zn e de Cu extraídas pelo DTPA com as quantidades acumuladas na parte aérea do milho, em três solos do Estado de São Paulo que receberam doses crescentes de lodo de esgoto. Os mesmos autores relataram que a eficiência dos extratores depende do tipo de solo e da espécie vegetal empregada, e que a incorporação de algumas características do solo, como pH, nas análises múltiplas de regressão tem aumentado o coeficiente de determinação para esses extratores. Entretanto, deve ser ressaltado que embora os resultados obtidos por Berton et al. (1997) sejam semelhantes aos

descritos neste trabalho, principalmente para o Zn, os autores supracitados correlacionaram os teores extraíveis em solo com o “acumulado” na planta, não sendo os valores sujeitos ao efeito de diluição pela maior produção de matéria seca das plantas. Os dados contidos nas Tabelas 1 e 2 representam a correlação entre teores em solo com “teores” nas folhas e no grãos de milho, ou seja, valores que podem ser alterados em função da produção de matéria seca pelas plantas.

Os resultados obtidos permitiram verificar que os maiores teores de Zn foram extraídos do solo quando a solução extratora empregada foi o Mehlich-1, nos três cultivos de milho. No entanto, as duas soluções (Mehlich-1 e DTPA) se mostraram eficientes na avaliação dos teores fitodisponíveis de Zn para o milho, o que deixa claro o fato de que o método que extrai maiores teores do elemento do solo, não é, necessariamente, o mais eficiente em predizer a sua fitodisponibilidade.

Considerações Finais

Com base nos resultados obtidos, até o terceiro cultivo de milho, ficou evidente que a fonte de lodo interfere na dinâmica dos metais adicionados ao solo. Esse fato foi observado para os teores totais de metais pesados em solo, onde os maiores incrementos ocorreram nas parcelas onde o lodo de Barueri foi aplicado. Mesmo com o acréscimo nos teores totais de Cu, Ni e Zn em solo, pela aplicação das duas fontes de lodo, os teores desses metais não ultrapassaram os limites estabelecidos pela CETESB (2001) para solos agrícolas.

Quanto aos métodos de extração, o estudo evidenciou que o grau de associação do teor de metal no solo com o absorvido pelas plantas de milho (concentração) mostrou-se dependente da solução extratora empregada, da origem do lodo de esgoto, do elemento químico avaliado e da seqüência de cultivo, sendo improdutivo utilizar, em diferentes situações de manejo do solo, uma única marcha analítica. A aplicação do LB resultou em acréscimos nos teores extraíveis dos metais no solo, principalmente quando o DTPA foi utilizado. Entretanto, mesmo havendo diferenças entre os teores dos metais extraídos

Dinâmica de Metais Pesados em Latossolo Adubado com Lodo de Esgoto e em Plantas de Milho

pelas duas soluções testadas, isso não refletiu em maior capacidade de prever a fitodisponibilidade de metais para o milho. De maneira geral, as soluções de Mehlich-1 e de DTPA se mostraram eficientes em prever a fitodisponibilidade de Zn para o milho, quando as folhas e grãos foram analisados. Das partes da planta analisadas, as folhas se caracterizaram como o melhor indicador para avaliar a fitodisponibilidade de metais para a cultura do milho.

Houve uma tendência de aumento nos teores de Cu, Mn e Zn nas folhas, e de Mn, Ni e Zn nos grãos de milho, com a seqüência de aplicação de lodo de esgoto, mas não foram verificados teores nesses órgãos acima dos limites estabelecidos na literatura. Como os maiores teores de metais pesados foram observados nas folhas, isso implica em maior possibilidade de transferência de metais para a cadeia alimentar, caso essa parte da planta seja consumida.

Considerando que a produção de lodo de esgoto tende a aumentar na medida em que se aumenta a preocupação por parte da sociedade dos riscos causados pela disposição indiscriminada do esgoto gerado no ambiente, a realização de pesquisas a campo por longo tempo adquire importância, principalmente, quando se busca estudar a dinâmica dos metais pesados adicionados em função do uso de doses elevadas de lodo. Estudos dessa natureza permitem avaliar o potencial de acúmulo de metais pesados em solo e planta, e fornecem subsídios para a elaboração de normas que padronizem o uso do lodo de esgoto em solos brasileiros, uma vez que esses estudos são escassos nas condições de clima e solos do Brasil, onde existe um grande potencial para se utilizar o lodo de esgoto em áreas agrícolas, em razão de nossos solos apresentarem baixa reserva de nutrientes e reação ácida.

Referências

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. **Tópicos em Ciência do Solo**, v.2, p.645-692, 2002.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; RAIJ, B. van; SANTOS, W. R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.19, n.3, p.463-468, set./dez. 1995.
- ABREU, C. A.; RAIJ, B. van; TANAKA, R. T. Fontes de manganês para soja e seus efeitos na análise de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.20, n.1, p.91-97, 1996.
- ABREU, C.A.; FERREIRA, M.E.; BORKERT, C.M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: zinco e cobre. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.da; RAIJ, B.van; ABREU, C.A.de (Eds.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 123-150.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, n.1, p.9-16, jan./mar. 1997.
- ANDREOLI, C. V.; PEGORINI, E. S. Gestão de bio-sólidos: situação e perspectivas. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., 1998, Curitiba. **Anais. . .** Curitiba: SANEPAR/ABES, 1998. p.11-18.
- ANJOS, A. R. M. dos; MATTIAZZO, M. E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com bio-sólido e cultivado com milho. **Scientia Agricola**, v. 58, n.2, p.337-344, abr./jun. 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDUSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO. **Compêndio da legislação dos alimentos**. São Paulo: ABIA, 1985. n. p.
- BATAGLIA, O. C.; RAIJ, B. van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.13, n.2, p.205-212, maio/ago. 1989.
- BERTON, R. S.; CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto em cinco solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.13, n.2, p.187-192, maio/ago. 1989.
- BERTON, R. S.; VALADARES, J. M. A. S.; CAMARGO, O. A. de; BATAGLIA, O. C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO₃ na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, n.4, p.685-691, out./dez. 1997.

BERTONCINI, E. I. **Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**. 1997. 90p. Dissertação (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

BETTIOL, W.; CARVALHO, P. C. T.; FRANCO, B. J. D. C. Utilização do lodo de esgoto como fertilizante. **O Solo**, v.75, n.1, p.44-54, jan./jun. 1983.

BIDWELL, A.M.; DOWDY, R.H.. Cadmium and zinc availability to corn following termination of sewage sludge applications. **Journal of Environmental Quality**, v.16, p. 438-442, 1987.

BORGES, M. R. **Distribuição e disponibilidade de metais pesados no solo após a aplicação de lodo de esgoto**. 2000. 140p. Dissertação (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Campus de Jaboticabal, SP.

BROWN, S. L.; CHANEY, R. L.; ANGLE, J. S.; RYAN, J. A. The phytoavailability of cadmium to lettuce in long-term biosolids-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, v.27, n.5, p.1071-1078, Sept./Oct. 1998.

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

CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A. Situação da análise de solo e planta no Brasil. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DE SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 21., 1994, Petrolina. **Anais....** Petrolina: EMBRAPA-CPATSA-SBCS, 1995. p.9-33.

CANTARELLA, H.; RAIJ, B.van; CAMARGO, C.E.O. Cereais. In: RAIJ, B.van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas/Fundação IAC, 1997. p.45-71.

CARVALHO, P.C.T.; BARRAL, M.F. Aplicação de lodo de esgoto como fertilizante. **Fertilizantes**, v.3, n.2. p.3-5, 1981.

CHANG, A. C.; HYUN, H.; PAGE, A. L. Cadmium uptake for swiss chard grown on composted sewage sludge treated field plots: plateau or time bomb? **Journal of Environmental Quality**, v.26, n.1, p.11-19, Jan./Feb. 1987.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Aplicação de biossólidos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação**. Norma P 4230. São Paulo, 1999.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas do Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 232 p.

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

DEFELIPO, B. V.; NOGUEIRA, A. V.; LOURES, E. G.; ALVAREZ, V. V. H. Eficiência agrônômica do lodo de esgoto proveniente de uma indústria siderúrgica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.15, n.3, p.389-393, set./dez. 1991.

DEROME, J.; SAARSALMI, A. The effect of liming and correction fertilization on heavy metal and macronutrient concentrations in soil solution in heavy-metal polluted scots pine stands. **Environmental Pollution**, v.104, p.249-259, 1999.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Acid digestion of sediment, sludge and soils. In: **Test methods for evaluation of soil waste SW-846**. Cincinnati: USEPA, 1986.

FANG, M.; WONG, J.W.C. Effects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composting. **Environmental Pollution**, v.106, p.83-89, 1999.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2001. 182p.

GALRÃO, E. Z.; SOUZA, D. M. G. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.9, n.2, p.149-153, maio/ago. 1985.

GARCIA, W.J.; BLESSIN, C.W.; SANFORD, H.W.; INGLETT, G.E. Translocation and accumulation of seven heavy metals in tissues of corn plant grown on sludge-treated strip-mined soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.27, p.1088-1094, 1979.

GARDINER, D.T.; MILLER, R.W.; BADAMCHIAN, B.; AZZARI, A.S.; SISSON, D.R. Effects of repeated sewage sludge applications on plant accumulation of heavy metals. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.55, n.1, p.1-6, 1995.

HALL, J. E. Standardizing and the management of biossolids: the international experience. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIODISSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., 1998, Curitiba. **Anais...** Curitiba: Companhia de Saneamento do Paraná/Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1998. p.113-122.

Dinâmica de Metais Pesados em Latossolo Adubado com Lodo de Esgoto e em Plantas de Milho

JING, J.; LOGAN, T.J. Effects of sewage sludge cadmium concentration on chemical extractability and plant uptake. **Journal of Environmental Quality**, v.21, p.73-81, 1992.

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

KREUTZER, K. Effects of forest liming on soil processes. **Plant and Soil**, v.168-169, p. 447-470, 1995.

LAKE, D. L.; KIRK, P. W. W.; LESTER, J. N. Fractions, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: a review. **Journal of Environmental Quality**, v.13, n.2, p.175-183, Mar./Apr. 1984.

LIGO, M. A. M.; TEDESCO, M. J.; SIMON, Z; GIANELLO, C. Efeito do lodo ativado no sistema solo-planta-água-1º cultivo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 21., 1987, Campinas. **Resumos...** Campinas: SBCS, 1987. p.112-113.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of DTPA soil test zinc, iron manganese and copper. **Soil Science Society American Journal**, v.42, n.3, p.421-428, May/Jun. 1978.

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

LOGAN, T. J.; CHANEY, L. R. Metals. In: WORKSHOP ON UTILIZATION OF MUNICIPAL WASTEWATER AND SLUDGE ON LAND, 1., 1983, Riverside. **Proceedings...** Riverside: University of California, 1983. p.235-323.

LOGAN, T. J.; LYNDSEY, B. J.; GOINS, L. E.; RYAN, J. A. Field assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. **Journal of Environmental Quality**, v.26, n.2, p.534-550, Mar./Apr. 1997.

MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C.; CAMARGO, O.A.; CANTARELLA, H. Produção de grãos e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, n.3, p.563-574, 2003.

McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metals solubility in soils. **Advances in Soil Science**, v.10, p.1-56, 1989.

McBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, v.24, n.1, p.5-18, Jan./Feb. 1995.

McLAUGHLIN, M. J.; ZARCINAS, B. A.; STEVENS, D. P.; COOK, N. Soil testing for heavy metals. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.31, p.1661-1700, 2000.

Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais da Agricultura

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na, and NH₄**. Raleigh: North Carolina Soil Test Division, 1953. não publicado.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p.109-142.

MULCHI, C. L.; ADAMU, C. A.; BELL, P. F.; CHANEY, R. L. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils – I. Comparison of extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.22, n.9-10, p.919-941, 1991.

OLIVEIRA, F. C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo num Latossolo Vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 247p. Dissertação (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.A. Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v.58, n.3, p.581-593, jul./set., 2001.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ABREU JÚNIOR, C. H. Fitodisponibilidade e teores de metais pesados em um Latossolo Amarelo Distrófico e em plantas de cana-de-açúcar adubadas com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, n.3, p.737-746, jul./set. 2002.

PAGE, A. L.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A. **Land application of sludge-food chain implications**. Chelsea: Lewis Publishers, 1987. 168p.

PIERRISNARD, F. **Impact de l'amedment des boues residuaires de la ville de Marseille sur de sols a vocation agricole: comportement du Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, des hydrocarbures et des composés polares**. 1996. 408p. La Dissertation (Docteur Géosciences de l'Environnement) - Université de Droit d'Economie et des Sciences d'AIX-MARSEILLE, Marseille.

POMBO, L. C. A.; TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. Descarte de lodo de curtume em solo podzólico vermelho-amarelo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 23., 1989, Porto Alegre. **Resumos**. . . Porto Alegre: SBCS, 1989. p.309.

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

ROCCA, J.; POMARES, F. Prediction of available heavy metals by six chemical extractions in a sewage sludge-amended soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.22, n.19-20, p.2119-2136, 1991.

ROGALLA, F. Produção, caracterização e processamento de bioossólidos. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSSÓLIDOS NO MERCOSUL, 1., 1998, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SANEPAR/ABEAS, 1998. p.35-40.

SILVA, F. C. **Uso agrônômico de lodo de esgoto: efeitos em fertilidade do solo e qualidade da cana-de-açúcar**. 1995. 154p. Dissertação (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

SIMON, Z.; TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. Long term land application of activated sludge from petrochemical wastewater treatment plant. **Water Science and Technology**, v.24, n.11, p.19-31, 1992.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - 40 CFR – Part 503. Standards for the use and disposal of sewage sludge. **Federal Register**, v.58, p. 9387-9415, 1993.

VALADARES, J. M. A. S.; GAL, M; MILGELGRIN, V.; PAGE, A. I. Some heavy metals in soils treated with sewage sludge, their effects on yield, and their uptake by plants. **Journal of Environmental Quality**, v.12, n.1, p.49-57, Jan./Feb. 1983.

WALLACE, A.; WALLACE, G. A. A possible flaw in EPA 'S 1993 new sludge rule due to heavy metal interaction. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, n.1-2, p.129-135, 1994.

WEBBER, M. D.; KLOKE, A.; TJELL, J. C. A review of current sludge use guidelines for the control of heavy metal contamination in soils. In: L'HERMITE, P.; OTT, H. **Processing and use of sewage sludge**: International Symposium Papers. 3.ed. Dordrecht: D. Reidel, 1984. p.371-386.

XIN, T.H.; TRAINA, S.J. e LOGAN, T.J. Chemical properties of municipal solid waste compost. **Journal of Environmental Quality**, v.21, p.318-329, 1992.